

Effect of Mixing Condition on Rheological Behavior of Epoxy-Clay Nanocomposites

Gholamhossein Sodeifian^{1*}, Hamid Reza Nikooamal¹ and Ali Akbar Yousefi²

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kashan,

P.O. Box: 87317-51167, Kashan, Iran

2. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

Received 5 March 2012, accepted 2 July 2012

ABSTRACT

The effect of mixing on rheological behavior of 6% wt epoxy-clay nanocomposites was studied. The mixing processes were carried out by low shear mixer, homogenizer and ultrasonic and combination of different mixing techniques at medium and maximum power. All these methods led to intercalated structure. The XRD results showed that the ultrasonic has the best effect on dispersion while a low shear mixer has the least positive effect. Opposite to an ultrasonic mixing method, the homogenization process through maximum power does not change the dispersion state significantly. The best condition would be to use an ultrasonic mixer after a homogenizer, otherwise the reverse process may result in lower dispersion. Small amplitude oscillatory measurements were carried out on linear regime over 0.1-100 Hz. According to the fact that rheological responses are very sensitive to polymer-particle interactions and accessible surface area, the slope of storage modulus and shear thinning exponent of viscosity are proportional to the level of dispersion. This implies that more increases in intergallary height may lead to less terminal slope. The continuous relaxation profile and zero shear viscosity were generated by experimental data via computer software based on neural network approach. To check the validity of software, the experimental data were recovered with very low deviation using relaxation spectrum. The experimental observations showed that a solid-like behavior, as a result of better dispersion, can prevent the profile from falling especially at longer times.

Keywords:

mixing,
epoxy resin,
nanocomposite,
rheology,
continuous relaxation
spectrum

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sodeifian@kashanu.ac.ir

اثر شرایط اختلاط بر رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی - خاک رس

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و پنجم، شماره ۳،
صفحه ۲۵۰-۲۴۱، ۱۳۹۱
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

غلامحسین صدیفیان^{*}، حمید رضا نیکوآمال^۱، علی اکبر یوسفی^۲

۱- کاشان، دانشگاه کاشان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۵۱۱۶۷-۸۷۳۱۷

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۹۰/۱۲/۱۵، پذیرش: ۹۱/۴/۱۲

چکیده

در این پژوهش، اثر شرایط اختلاط و مقدار پراکنش نانوذرات بر رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌های ۶٪ وزنی اپوکسی - خاک رس، بررسی کیفی و کمی شده است. بدین منظور، نانوخاک رس اصلاح شده در شرایط مختلف شامل استفاده از همزن معمولی، همگن‌ساز و دستگاه فراصوت با توان‌های متوسط و بیشینه و در نهایت با ترکیبی از شرایط گفته شده به رزین اپوکسی افزوده شد. نتایج پراش پرتو X نمایانگر ساختار بین‌لایه‌ای برای نمونه‌هاست. در این میان، دستگاه فراصوت با توان بیشینه و همزن معمولی به ترتیب بیشترین و کمترین عملکرد را در بازشدن لایه‌ها نشان می‌دهند. در ضمن، افزایش توان دستگاه همگن‌ساز اثر زیادی بر مقدار پراکنش نانوذرات ندارد، درحالی‌که در دستگاه فراصوت، بهتر است از توان بیشینه استفاده شود. نکته جالب توجه اینکه استفاده ترکیبی با اولویت همگن‌ساز و دستگاه فراصوت اثر بیشتری نسبت به عکس این حالت دارد. آزمون رئولوژی شامل آزمون نوسانی در ناحیه خطی، در محدوده بسامد ۱-۱۰۰ Hz انجام شده است. از آنجا که رفتار ناحیه انتهایی وابستگی شدیدی به مقدار پراکنش نانوذرات و برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی دارد، کاهش شیب مدول ذخیره (رفتار مسطح) و افزایش گرانبوی در ناحیه انتهایی قابل مشاهده است که این رفتار با فاصله بین‌لایه‌ها تناسب دارد. به عبارت دیگر، در نمونه‌های مخلوط شده با دستگاه فراصوت در بیشینه توان و همزن معمولی، به ترتیب بیشترین و کمترین شدت از آثار مزبور مشاهده می‌شود. در ادامه، گرانبوی در سرعت برش صفر، طیف پیوسته زمان آسایش و تابع وزنی آن به کمک نرم‌افزار رایانه‌ای در محیط فورترن محاسبه شد. برای اطمینان از صحت عملکرد برنامه، داده‌های تجربی شامل مدول ذخیره و اتلاف با دقت زیادی بازآرایی شد. در اینجا نیز پراکنش بهتر نانوذرات، موجب کاهش سرعت افت تنش (رفتار مسطح) و رشد تابع وزنی در زمان‌های زیاد می‌شود.

واژه‌های کلیدی

اختلاط،
رزین اپوکسی،
نانوکامپوزیت،
رئولوژی،
طیف آسایش پیوسته

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
sodefian@kashanu.ac.ir

مقدمه

امروزه اهمیت استفاده از نانوکامپوزیت‌های پلیمری بر کسی پوشیده نیست. این مواد با خواص منحصر به فردی که دارند، توجه بسیاری از دانشمندان و صنعتگران را به خود اختصاص داده‌اند [۱]. نانوکامپوزیت‌های پلیمری از پراکنش نانوذرات در بستر پلیمری تهیه می‌شوند. هر چه سازگاری و برهم‌کنش بین نانوذرات و پلیمر بیشتر باشد، خواص بهتری را می‌توان از نانوکامپوزیت‌ها دریافت کرد [۱، ۲]. تاکنون از نانوذرات مختلفی در مباحث نانوکامپوزیت‌ها استفاده شده است که در این میان نانوخاک رس به دلیل خواصی از جمله فراوانی و قیمت کم، جایگاه ویژه‌ای دارد [۱].

این مواد که به خانواده بزرگ‌تری بنام مونت‌موریلونیت تعلق دارند، از صفحه‌های رس معدنی تشکیل شده‌اند که به شدت با نیروهای جاذبه الکتروستاتیکی یکدیگر را جذب می‌کنند [۱]. در نانوخاک رس، خواص مطلوب نانوکامپوزیت زمانی حاصل می‌شود که بتوان بر نیروی جاذبه لایه‌ها غلبه کرد و آنها را به شکل منفرد در بستر پلیمر پخش کرد. در این شرایط به ترکیب حاصل، نانوکامپوزیت کاملاً ورقه‌ای اطلاق می‌شود [۱]. اگر فقط بتوان لایه‌ها را کمی از هم باز کرد، نانوکامپوزیت از نوع بین‌لایه‌ای حاصل می‌شود. اغلب ترکیبی از این دو ساختار به اضافه ذراتی مشاهده می‌شود که همچنان به شکل کلوخه باقی مانده‌اند. در کنار روش‌هایی چون پراش پرتو X و میکروسکوپی الکترونی، رئولوژی به عنوان ابزاری قدرتمند در تشخیص و پیش‌بینی ساختار نهایی نانوکامپوزیت، اهمیت بسیاری دارد [۳-۵].

تاکنون مطالعات گسترده‌ای در زمینه رئولوژی نانوکامپوزیت‌ها ارائه شده است که تقریباً در تمام آنها، رفتار مدول‌های نوسانی [۶-۱۱] و گرانیروی مختلط [۱۰، ۱۱] به ویژه در ناحیه انتهایی، به شدت تحت تأثیر فاز نانو و مقدار بازشدن نانوخاک رس قرار می‌گیرد. بروز این مسئله را می‌توان به کاهش سرعت تخلیه تنش در سامانه به واسطه وجود نانوذرات، برهم‌کنش‌های نانوذره - نانوذره و نانوذره - پلیمر یا درهم‌گیری زنجیر بین لایه‌های نانوذرات ارتباط داد [۱۲، ۱۳].

در میان طیف گسترده‌ای از پلیمرهای پرکاربرد، اپوکسی از جمله پلیمرهای گرماسخت است که در مصارف پوششی و عایقی کاربرد بسیار فراوانی دارد [۱۵-۷].

طبق مطالعات انجام شده، با افزودن فقط ۴٪ حجمی از نانوذرات، می‌توان مدول را در ناحیه شیشه‌ای و لاستیکی به ترتیب ۶۰٪ و ۴۵۰٪ نسبت به اپوکسی خالص افزایش داد [۱]. با موادی مشابه آنچه در این کار استفاده شده است، Nago و همکاران پس از اختلاط اپوکسی و نانوذرات با روش‌های متعدد، توانستند که فاصله لایه‌ها را

به دو برابر افزایش داده و به ساختار کاملاً باز شده دست یابند [۱۶]. آنها معتقدند، استفاده از نیروی برشی و دمای زیاد، می‌تواند کیفیت پراکنش را بهبود بخشد. آنها در بررسی‌های رئولوژیکی، فقط گرانیروی را برحسب سرعت برش مطالعه کرده‌اند و آزمون‌های پیشرفته‌تر رئولوژی مثل مدول‌های نوسانی و طیف زمان آسایش مشاهده نمی‌شود.

راحتکار و همکاران با استفاده از روش اختلاط، شاهد هموار و مسطح شدن مدول ذخیره در ناحیه انتهایی برای نانوکامپوزیت‌های پخت شده اپوکسی - خاک رس شدند [۷]. آنها درباره حالت مایع گزارشی ارائه نکرده‌اند.

Valencia و همکاران با کمی مطالعه فراتر و اعمال فقط یک روش اختلاط، رئولوژی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی - خاک رس را در حالت مایع بررسی کرده‌اند [۸]. در این بررسی افزایش و هموار شدن مدول ذخیره در ناحیه انتهایی نسبت به رزین خالص مشاهده شد. ولی، همچنان اثری از مطالعه کمی رفتار ناحیه انتهایی، طیف آسایش و اثر این دو سازوکار اختلاط مشاهده نمی‌شود. شایان ذکر است، با وجود مطالعات رئولوژیکی روی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی - خاک رس [۱۷، ۱۸]، تاکنون ارزیابی کمی رئولوژی ناحیه انتهایی، محاسبه طیف آسایش و تابع وزنی آن با دقت بسیار زیاد و همچنین بازیابی مجدد داده‌های تجربی به کمک طیف آسایش محاسبه شده برای نانوکامپوزیت‌های اپوکسی - خاک رس در حالت مایع بی سابقه بوده است.

در این پژوهش سعی شده است تا در راستای پرکردن خلأهای موجود، با استفاده از دستگاه‌های مختلف اختلاط با توان‌های متفاوت، بهترین روش اختلاط برای دسترسی به حداکثر پراکنش و به تبع آن دستیابی به انتظارات بالقوه از نانوکامپوزیت‌ها، با کاربرد تلفیقی از روش‌های بررسی ساختار مثل رئومتري، پراش پرتو X و میکروسکوپی الکترونی ارائه شود.

اساس نظری

بحث آسودگی یا رهایی از تنش در پلیمرها از موضوعات مهم و تأمل‌برانگیز است [۱۹-۲۱]. اساس و منشأ آزمون نوسانی در ناحیه خطی نیز بر پایه سازوکار تخلیه تنش در سامانه استوار است [۲۲، ۲۳]. طیف پیوسته زمان آسایش $H(\tau)$ که رفتاری شبیه مدول آسایش $G(t)$ دارد، یکی از پارامترهای ارزشمندی است که آن را می‌توان به‌طور غیرمستقیم و با استفاده از روش‌های برنامه‌نویسی، از داده‌های تجربی مدول ذخیره و اتلاف به دست آورد [۲۱-۱۹]. طبق معادله‌های موجود در رئولوژی کلاسیک، ارتباط بین $H(\tau)$ و داده‌های تجربی بدین ترتیب بیان می‌شود:

توان‌های بیشینه و متوسط و نیز دستگاه فراصوت UP400S Hielscher (24 kHz, 400 W) که قدرتمندترین دستگاه شرکت آلمان است، در توان‌های بیشینه و متوسط به کار گرفته شد. در ادامه برای بررسی شکل‌شناسی نانوذرات از پراش سنج پرتو X ساخت شرکت Philips هلند با تابش Cu ka و طول موج $1/5424 \text{ \AA}$ در شرایط 40 kV و 40 mA ، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل XL30 ساخت شرکت Philips و همچنین دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل CM120 ساخت شرکت Philips هلند با ولتاژ 120 kV استفاده شد.

آزمون‌های رئولوژیکی شامل آزمون‌های نوسانی نیز به کمک رئومتر MCR 300 ساخت شرکت Paar Physica با کرنش ثابت $\gamma_0 = 0.1$ در هندسه صفحه‌های موازی با قطر 25 mm و در دمای محیط اندازه‌گیری شد.

روش‌ها

تهیه نانوکامپوزیت اپوکسی - خاک رس

در ابتدا برای حذف محتوای رطوبت نانوذرات، مقدار مشخصی از آن به مدت 30 min در دمای 80°C درون گرم‌خانه خلأ قرار داده و سپس به طور مستقیم به رزین خالص بدون حلال اضافه شد. اختلاط اولیه در دمای 50°C و به طور دستی انجام شد. در ادامه طبق داده‌های موجود در جدول ۱ نانوکامپوزیت‌های 6% وزنی اپوکسی - خاک رس به کمک همزن معمولی، همگن‌ساز و دستگاه فراصوت در دمای ثابت 60°C تهیه شد. در انتها برای جداسازی حباب‌های محبوس هوا، نمونه‌ها به مدت 30 min درون گرم‌خانه خلأ در دمای 80°C قرار گرفتند.

رئومتری

پس از حصول از ناحیه خطی، آزمون نوسانی برای استخراج مدول ذخیره، مدول اتلاف و گرانروی مختلط در دمای محیط در محدوده بسامد $0.1-100 \text{ Hz}$ انجام شد. برای اطمینان از صحت داده‌ها، آزمون رئومتری سه مرتبه تکرار و میانگین نتایج گزارش شد.

نتایج و بحث

پراش پرتو X

شکل ۱ نتایج حاصل از پراش پرتو X نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشخص است، پیک مشخصه برای همه

$$G'_{\text{cal}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} H(\tau) d(\ln \tau) \quad (1)$$

$$G''_{\text{cal}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} H(\tau) d(\ln \tau) \quad (2)$$

که در این معادله‌ها، ω و τ به ترتیب زمان آسایش و بسامد است. در این پژوهش، بر اساس روش شبکه عصبی، از نرم‌افزاری در محیط فورترن برای تولید $H(\tau)$ از داده‌های تجربی مدول ذخیره و اتلاف استفاده شد [24, 25]. برنامه مزبور این قابلیت را دارد تا علاوه بر محاسبه طیف آسایش، داده‌های تجربی مدول ذخیره و اتلاف را با دقت بسیار زیاد به کمک طیف تولید شده بازآرایی کند. مقادیر گرانروی در سرعت برش صفر نیز به کمک معادله (۳) محاسبه می‌شود:

$$\eta_0 = \int_0^{+\infty} \tau H(\tau) d(\ln \tau) \quad (3)$$

با بررسی‌های انجام شده، در این پژوهش برای اولین بار از این برنامه برای محاسبه طیف آسایش نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده شده است.

تجربی

مواد

از رزین اپوکسی با ترکیب دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A با نام تجاری Araldite® GY 6010 محصول شرکت Huntsman استفاده شد. گرانروی این رزین، مستقل از سرعت برش بوده (رفتار نیوتنی) و در دمای محیط حدود 11 Pa.s است. همچنین، این رزین وزن معادل گروه اپوکسی (EEW) در محدوده $192-182 \text{ g/eq}$ و جرم حجمی $1/16 \text{ g/cm}^3$ در دمای محیط دارد. دمای انتقال شیشه‌ای حالت مایع آن نیز در حدود 14°C گزارش می‌شود. نانوخاک رس از نوع مونت‌موریلونیت با نام تجاری کلویزیت 30B محصول شرکت Southern Clay Products آمریکاست که برای سازگاری بیشتر با پلیمرهای قطبی، با استفاده از ترکیب متیل بیس ۲- هیدروکسیل آمونیوم با غلظت 100 g/100 meq به طور شیمیایی اصلاح سطحی شده است.

دستگاه‌ها

همزن معمولی IKA مدل RW20 digital با بیشینه سرعت 2000 rpm برای اختلاط، همگن‌ساز IKA ULTRATURRAX® T18 basic با

جدول ۱- جزئیات نحوه اختلاط رزین اپوکسی و نانوخاک رس در دمای ۶۰°C.

شماره نمونه	نانوخاک رس (%)	نحوه اختلاط	زمان اختلاط (min)
۱	۶	فراصوت با توان بیشینه (۴۰۰ W)	۱۵
۲	۶	فراصوت با توان متوسط (۲۰۰ W)	۱۵
۳	۶	همگن ساز - فراصوت (با توان متوسط)	۷/۵*
۴	۶	فراصوت - همگن ساز (با توان متوسط)	۷/۵*
۵	۶	همگن ساز با توان بیشینه (۲۰۰۰۰ rpm)	۱۵
۶	۶	همگن ساز با توان متوسط (۱۰۰۰۰ rpm)	۱۵
۷	۶	همزن معمولی (۲۰۰۰ rpm)	۱۵

* برای هر یک از روش‌ها.

کمتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. با مقایسه نمونه‌های ۵ و ۶ کاملاً مشخص است، افزایش سرعت همگن ساز اثر زیادی بر باز شدن لایه‌های نانوذرات نداشته است، ولی استفاده از دستگاه فراصوت با توان متوسط پس از همگن ساز، فاصله لایه‌ها را ۱۷/۳۶ Å افزایش داده است.

نکته قابل توجه دیگری که در طیف نمونه‌های ۳ و ۴ مشاهده می‌شود، اینکه اگر پس از دستگاه فراصوت، از همگن ساز استفاده شود (نمونه ۴)، مقدار باز شدن کمتری در مقایسه با عکس آن (نمونه ۳، ابتدا همگن ساز و سپس دستگاه فراصوت) رخ می‌دهد. به عبارت دیگر، استفاده از همگن ساز پس از دستگاه فراصوت، باعث کاهش فاصله لایه‌ها و احتمالاً کلوخه شدن آنها می‌شود. در مجموع هرچه فاصله لایه‌ها بیشتر افزایش یابد (ساختار نانوذرات از هم بازتر شود)، سطح تماس مشترک برای برهم کنش‌های مولکولی بین پلیمر و نانوذرات افزایش می‌یابد و در پی آن خواص بهتری از ماده بروز می‌کند.

میکروسکوپ الکترونی

شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی پوشی مربوط به سطح مقطع نمونه ۱ است که پس از شکستن در نیتروژن مایع گرفته شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سطح شکست به واسطه وجود نانوذرات کاملاً زبر به نظر می‌رسد. در مجموع قرار گرفتن نسبی لایه‌ها روی هم و توزیع نسبتاً یکنواخت آنها از نکات مثبتی است که به وضوح مشاهده می‌شود.

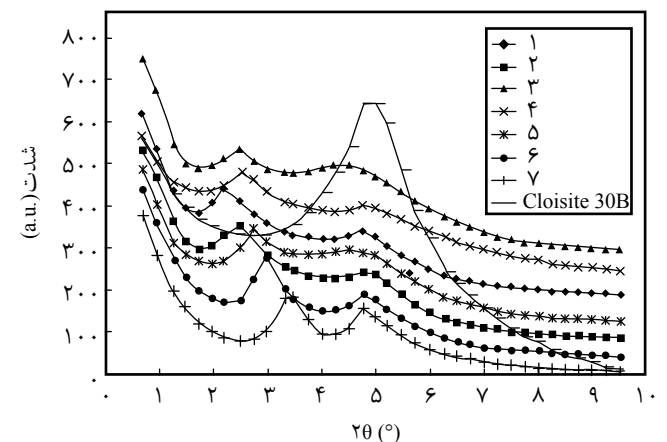
شایان ذکر است، در صورت عدم توزیع یکنواخت، تنش وارد شده در یک نقطه متمرکز شده و باعث کاهش مقاومت نانوکامپوزیت جدول ۲- نتایج شکل‌شناسی و نانوکامپوزیت‌های ۶٪ اپوکسی - خاک رس.

شماره نمونه	افزایش فاصله لایه‌ها Δd_{001} (Å)	شیب ناحیه انتهایی	گرانروی در سرعت برش صفر (Pa.s)
۱	۲۱/۰۱	۰/۱۹	۱۱۴۶/۸۵
۲	۱۸/۵۱	۰/۳۱	۴۳۶/۴۷
۳	۱۷/۳۶	۰/۴۷	۵۱۶/۵۸
۴	۱۵/۷۱	۰/۵۷	۶۹/۶۰
۵	۱۲/۶۵	۰/۵۱	۹۳/۲۲
۶	۱۰/۵۳	۰/۵۲	۳۵/۳۷
۷	۸/۰۵	۰/۸۱	۲۴/۳۳
*۸	-	۱/۵۱	۱۴/۱۷

* رزین خالص.

نمونه‌ها به سمت زاویه‌های کمتر منتقل شده است که معادل باز شدن بیشتر لایه‌هاست. این انتقال برای نمونه ۱ بیشترین و برای نمونه ۷ کمترین مقدار است. جدول ۲ مقادیر کمی افزایش فاصله را نشان می‌دهد. طبق معادله براگ $n\lambda = 2d\sin\theta$ ، فاصله لایه‌ها در نمونه‌های ۱ و ۷ به ترتیب ۲۱/۰۱ و ۸/۰۵ Å افزایش داشته‌اند که این موضوع حاکی از اثر مؤثر دستگاه فراصوت بر مقدار پراکنش نانوذرات است. از طرفی، ظهور پیک در زوایای کمتر، معادل افزایش سطح تماس و برهم کنش بیشتر نانوذرات و زنجیر پلیمری است [۲۶].

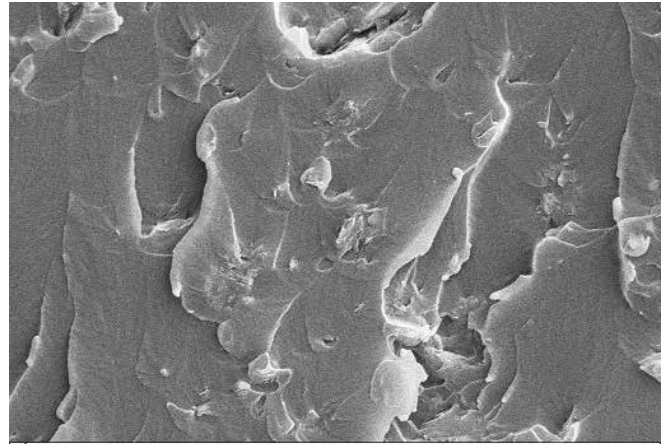
شایان ذکر است، فاصله اولیه نانوذرات ۱۸/۵ Å است که با پیکی در زاویه $4/78^\circ$ تأیید می‌شود. در نتیجه، با دقت در زاویه معادل برای نانوذرات ($4/78^\circ$)، وجود پیکی در این زاویه برای تمام نمونه‌ها، نشانگر باز شدن درصد کمی از لایه‌های نانوذرات است. البته این پیک در نمونه‌هایی که از دستگاه فراصوت استفاده شده است، شدت



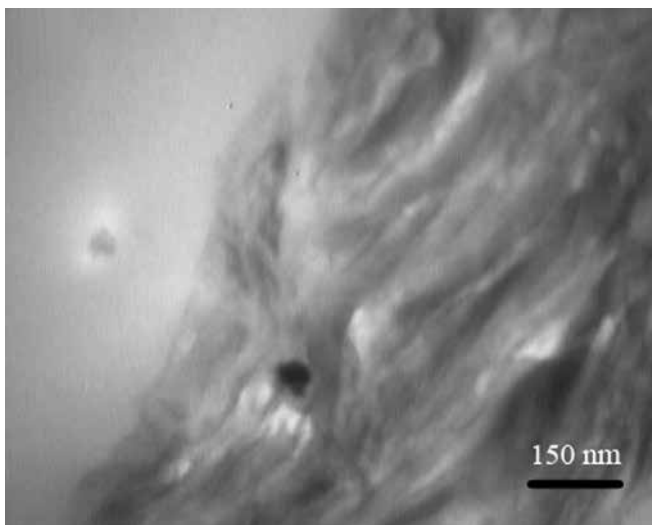
شکل ۱- الگوی پراش پرتو X برای نانوکامپوزیت‌های ۶٪ اپوکسی - خاک رس.

نتایج رئولوژی

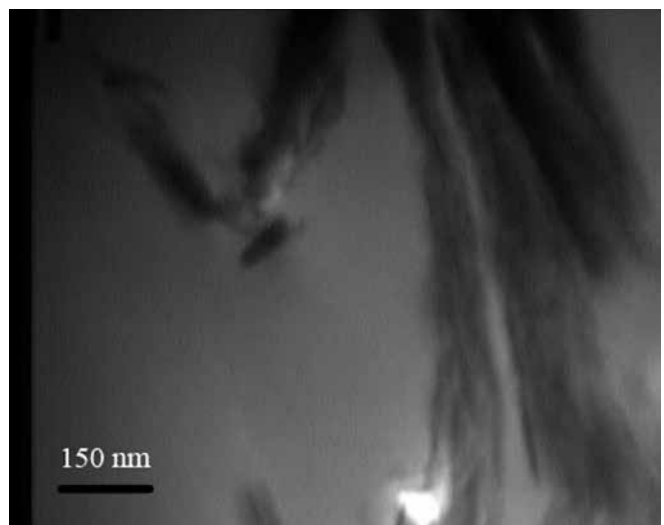
شکل‌های ۴ - الف تا ج به ترتیب مدول ذخیره، مدول اتلاف و گرانروی مختلط نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزودن نانوذرات، مقادیر مدول و گرانروی در کل دامنه بسامد برای نانوکامپوزیت‌ها نسبت به رزین خالص افزایش می‌یابد. با توجه به شکل ۴ - الف، استفاده از دستگاه فراصوت با بیشینه توان منجر به بیشترین مقدار برای مدول ذخیره شده است (نمونه ۱). درحالی‌که استفاده از همزن معمولی (نمونه ۷) کمترین افزایش را در مقدار مدول داشته است. درباره تقدم و تأخر استفاده از همگن‌ساز و دستگاه فراصوت می‌توان گفت، اگر ابتدا از همگن‌ساز و سپس از دستگاه فراصوت (نمونه ۳) استفاده شود، می‌توان به مدول و گرانروی بیشتری دست یافت. نکته قابل تأمل دیگر، بررسی کمی شیب ناحیه انتهایی است. مدول ذخیره در ناحیه انتهایی با توان ۲ بسامد متناسب است ($G' = \omega^2$) که این موضوع مشخصه‌ای از رفتار شبه‌مایع پلیمرهاست. با افزودن فاز جامد مثل نانوذرات، از سهم رفتار شبه‌مایع کم شده و رفتار شبه جامد غالب می‌شود. براساس سطح برهم‌کنش به وجود آمده بین پلیمر و نانوذرات، این روند ممکن است به حد جامد ایده‌آل نیز نزدیک شود ($G' = \omega'$). ولی در کل بروز رفتار مسطح در ناحیه انتهایی، مبین افزایش زمان آسیایش است که مفهومی از رفتار شبه‌جامد را در بردارد [۲۷]. شیب ناحیه انتهایی برای نمونه‌ها در جدول ۲ آمده است. بیشترین شیب یعنی ۱/۵۱ مربوط به رزین خالص و کمترین آن یعنی ۰/۱۹ مربوط به نمونه ۱ است. نکته قابل توجه ارتباط بین شیب ناحیه انتهایی و فاصله بین‌لایه‌هاست. هرچه فاصله لایه‌ها بیشتر شود، شیب منحنی مدول



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از سطح مقطع نمونه ۱. می‌شود. برای درک بهتر از مقدار پراکنش نانوذرات در رزین اپوکسی، از نمونه‌های ۱ و ۷ (نمونه‌هایی که به ترتیب کمترین و بیشترین پراکنش را دارند)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تهیه شد که به ترتیب در شکل ۳ - الف و ب آمده است. با توجه به این شکل، در نمونه ۷ که با همزن معمولی تهیه شده است، توده‌های خاک‌رس با ابعاد نسبتاً بزرگ مشاهده می‌شود که حتی با اعمال نیروی برشی همچنان در سامانه وجود دارند (شکل ۳ - الف). درحالی‌که استفاده از امواج فراصوت موجب متلاشی شدن کلوخه‌ها و پراکنش یکنواخت نانوذرات در بستر پلیمر شده است (شکل ۳ - ب). بدیهی است، ساختار اخیر موجب افزایش برهم‌کنش‌های نانوذرات - پلیمر می‌شود و خواص کشسانی به سامانه القا می‌کند.



(ب)



(الف)

شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به نانوکامپوزیت‌های ۶٪ اپوکسی - خاک‌رس برای: (الف) نمونه ۷ و (ب) نمونه ۱.

با شیب ثابت ۱ افزایش می‌یابد. هرچند که برای نمونه‌های ۱ و ۲ اختلافاتی در ناحیه انتهایی مشاهده می‌شود، ولی در مجموع اختلاف چشمگیری مشاهده نمی‌شود. شکل ۴ - ج، گرانروی مختلط نمونه‌ها را برحسب بسامد زاویه‌ای نشان می‌دهد. به جز رزین خالص که رفتار نیوتنی دارد، سایر نمونه‌ها رفتار شبه پلاستیک از نوع رقیق‌شوندگی گرانروی را با درجه‌های مختلف نشان می‌دهند. این رفتار برای اکثر نانوکامپوزیت‌ها گزارش شده است [۲۸].

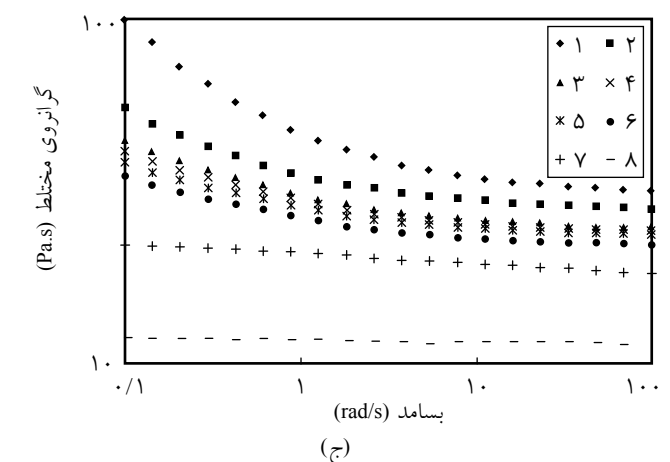
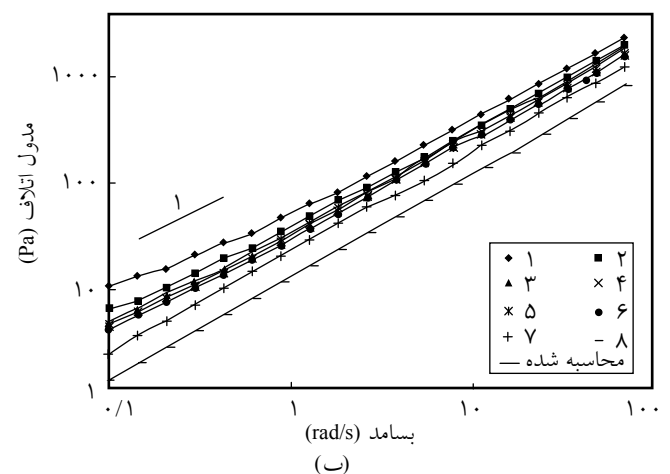
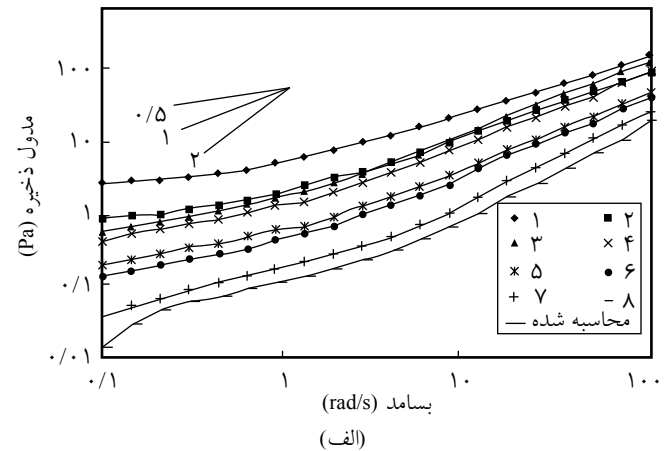
Kabanemi و همکاران، برهم‌کنش پلیمر - نانوذرات و درهم‌گیری زنجیر در فاصله بین‌لایه‌ها را از دلایل بروز رفتار غیرنیوتنی گرانروی می‌دانند [۲۹]. Franchini و همکاران نیز برای اپوکسی رفتار نیوتنی و برای نانوکامپوزیت‌های اپوکسی - سیپولیت رفتار رقیق‌شدن برشی گرانروی را مشاهده کرده‌اند [۱۱]. طبق نتایج پراش پرتو X، نمونه ۱ بیشترین فاصله بین‌لایه‌ای را دارد. در اینجا نیز کاملاً مشهود است که شیب افت گرانروی در نمونه ۱ از سایر نمونه‌ها بیشتر است که این موضوع دلیلی بر برهم‌کنش بیشتر نانوذرات - پلیمر در این نمونه است. با کاهش مقدار بازشدن و پراکنش نانوذرات، از شدت رفتار رقیق‌شدن برشی کم شده و در نهایت برای رزین خالص بدون افزودنی، رفتار کاملاً نیوتنی مشاهده می‌شود.

طیف زمان آسایش

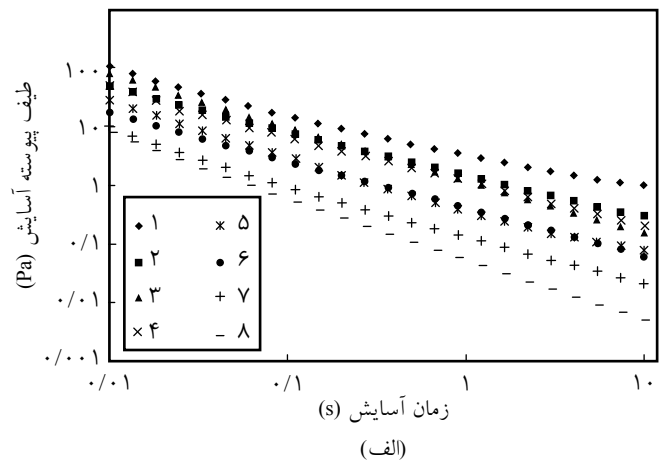
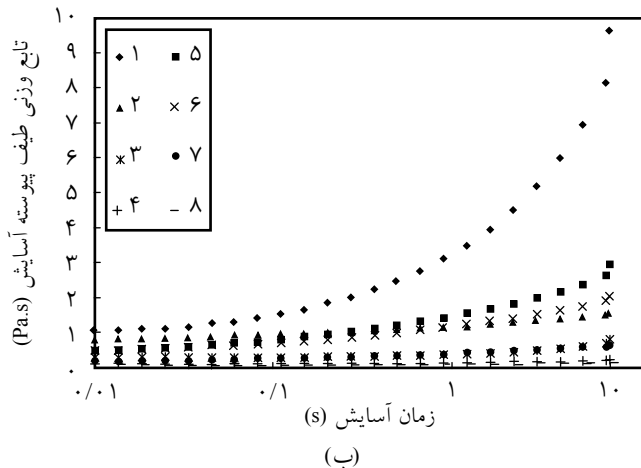
شکل ۵ - الف، نمایانگر طیف زمان آسایش نمونه‌هاست که به کمک معادله‌های (۱) و (۲) از داده‌های تجربی مدول ذخیره و اتلاف به دست آمده‌اند. با توجه به این شکل، مدول آسایش تمام نمونه‌ها با گذشت زمان کاهش می‌یابد که این کاهش با شیب‌های مختلفی اتفاق می‌افتد. افت مدول در زمان‌های کوتاه (معادل بسامدهای زیاد)، ناشی از آسایش زنجیر و افت آن در زمان‌های بلند (بسامدهای کم)، مربوط به برهم‌کنش‌های بین‌ذره‌ای است [۱۹، ۲۰].

در نمونه ۱، رفتار منحنی در زمان‌های طولانی به حالت مسطح نزدیک می‌شود. بروز این مسئله را می‌توان ناشی از سازگاری نسبتاً زیاد و برهم‌کنش‌های پلیمر - نانوذره دانست که سرعت تخلیه تنش را از سامانه کند کرده و خواص شبه جامد به سامانه القا می‌کند و در نتیجه زمان آسایش افزایش می‌یابد. در حالی که مدول آسایش رزین خالص (نمونه ۸) با سرعت بیشتری کاهش می‌یابد و در نتیجه زمان آسایش کوتاه‌تری دارد. با در نظر گرفتن رفتار سایر نمونه‌ها می‌توان گفت، از پایین به بالا (نمونه ۸ به ۱)، از خواص شبه مایع نمونه‌ها کم و به خواص شبه جامد آنها به واسطه تشکیل شبکه‌های نانو و همچنین افزایش برهم‌کنش‌ها، افزوده می‌شود. در نتیجه زمان آسایش این نمونه‌ها نیز افزایش می‌یابد.

ذخیره کمتر و وسعت ناحیه مسطح بیشتر شده است که این موضوع حاکی از افزایش برهم‌کنش خاک رس - پلیمر است. با توجه به شکل ۴ - ب، مدول اتلاف برای همه نمونه‌ها تقریباً



شکل ۴- رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌های ۶٪ اپوکسی - خاک رس در دمای محیط برحسب بسامد: (الف) مدول ذخیره، (ب) مدول اتلاف و (ج) گرانروی مختلط.



شکل ۵- (الف) طیف پیوسته زمان آسایش نانوکامپوزیت‌های ۶٪ اپوکسی - خاک رس در دمای محیط و (ب) تابع وزنی طیف پیوسته زمان آسایش.

در اینجا $M=25$ ، نشان‌دهنده تعداد داده‌های تجربی برای هر آزمون است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اختلاف بین داده‌های تجربی و محاسبه شده برای تمام نمونه‌ها در حد صفر است که این موضوع نمایانگر صحت طیف محاسبه شده و همچنین کارایی زیاد نرم‌افزار در بازآرایی داده‌هاست. این برنامه قابلیت محاسبه مقادیر گرانیوی را در سرعت برش صفر نیز به کمک معادله (۳) دارد که مقادیر آن در جدول ۲ آمده است.

همان‌طور که انتظار می‌رود، هرچه شیب گرانیوی در ناحیه انتهایی بیشتر باشد، به تبع آن گرانیوی در سرعت برش صفر نیز بیشتر می‌شود. با توجه به جدول ۲، استفاده از دستگاه فراصوت با حداکثر توان، منجر به بیشترین مقدار گرانیوی $1146/85$ Pa.s می‌شود که در حدود ۸۰ مرتبه بزرگ‌تر از گرانیوی رزین خالص است. با کاهش مقدار پراکنش نانوذرات، برهم‌کنش‌های پلیمر - نانوذرات کم می‌شود و در نتیجه این نسبت برای سایر نمونه‌ها کاهش می‌یابد. به طوری که گرانیوی در سرعت برش صفر برای رزین خالص با رفتار نیوتنی، تقریباً معادل گرانیوی برشی آن (14 Pa.s) و برای نمونه ۷ تنها به حدود $1/5$ برابر مقدار مزبور افزایش می‌یابد. این موضوع شاهدهی بر کم بودن مقدار پراکنش و برهم‌کنش‌های نانوذرات - پلیمر در این نمونه است. در سایر نمونه‌ها نیز متناسب با مقدار پراکنش نانوذرات در رزین اپوکسی، گرانیوی در سرعت برش صفر نسبت به رزین خالص افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌های ۶٪ وزنی اپوکسی - خاک رس

شکل ۵ - ب رفتار تابع وزنی مدول آسایش را برحسب زمان نشان می‌دهد. بروز رفتار مشابه برای نانوکامپوزیت‌ها در کار سایر پژوهشگران نیز مشاهده می‌شود [۳۰]. با افزایش زمان، رفتار مسطح برای اکثر نمونه‌ها قابل مشاهده است. رشد فزاینده مدول در زمان‌های طولانی، بیانگر رفتار شبه جامد و افزایش زمان آسایش است که با توجه به مطالب گفته شده، برای نمونه ۱ بروز چنین رفتاری کاملاً مشهود است. نمونه ۲ نیز تا حدودی با افزایش تابع وزنی همراه است، ولی برای سایر نمونه‌ها، رفتار نسبتاً مسطح مشاهده می‌شود. در گام بعدی به کمک طیف تولیدشده، داده‌های تجربی مدول ذخیره و اتلاف بازآرایی شد که به شکل خط در نمودارهای ۴ - الف و ب مشهود است. جدول ۳ حاوی مقادیر میانگین مطلق انحراف در بازآرایی داده‌هاست که طبق معادله (۴) به دست می‌آید:

$$AAD \equiv \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left[\left(\frac{G_i^{t,exp} - G_i^{t,cal}}{G_i^{t,exp}} \right) + \left(\frac{G_i^{n,exp} - G_i^{n,cal}}{G_i^{n,exp}} \right) \right] \quad (4)$$

جدول ۳ - خطای بازآرایی داده‌های تجربی نسبت به محاسباتی.

شماره نمونه	اختلاف مطلق داده‌های تجربی و محاسباتی AAD
۱	-۰/۰۰۱۱
۲	۰/۰۰۲۱
۳	-۰/۰۰۱۴
۴	۰/۰۰۱۸
۵	۰/۰۰۰۷
۶	۰/۰۰۱۶
۷	-۰/۰۰۱۲
۸	-۰/۰۰۰۹

همچنین بروز رفتار کشسانی در سامانه می‌شود. آثار مزبور را می‌توان به‌وضوح در مسطح‌شدن مدول ذخیره (کاهش شیب مدول ذخیره)، کاهش شدیدتر گرانروی در ناحیه انتهایی و همچنین کاهش رفتار نزولی (بروز ناحیه مسطح) طیف زمان آسایش در زمان‌های بلند مشاهده کرد. در نهایت، بازآرایی داده‌های تجربی به کمک طیف آسایش محاسبه شده، دلیل محکمی بر صحت عملکرد برنامه و همچنین داده‌های طیف آسایش است.

قدردانی

این پژوهش با حمایت‌های مالی ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به شماره ۸۸/۱۲۴۷ انجام شد. از خدمات پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ و کتابخانه دانشگاه کاشان نیز تقدیر و تشکر می‌شود. همچنین، مؤلفان از حمایت مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه کاشان به شماره ۱۵۸۴۵۸/۵ کمال تشکر و قدردانی را دارند.

مراجع

- Pavlidou S. and Papaspyrides C.D., A Review on Polymer-layered Silicate Nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 1119–1198, 2008.
- Choi Y., Lee S., and Ryu S., Effect of Silane Functionalization of Montmorillonite on Epoxy/Montmorillonite Nanocomposite, *Polym. Bull.*, **63**, 47–55, 2009.
- Zhou C., Wu Q., Yue Y., and Zhang Q., Application of Rod-shaped Cellulose Nanocrystals in Polyacrylamide Hydrogels, *J. Colloid Interface Sci.*, **353**, 116–123, 2011.
- Manitui M., Horsch S., Gulari E., and Kannan R., Role of Polymer-clay Interactions and Nano-clay Dispersion on the Viscoelastic Response of Supercritical CO₂ Dispersed Polyvinylmethylether (PVME) - Clay Nanocomposites, *Polymer*, **50**, 3786–3796, 2009.
- Esmizadeh E., Naderi G., Ghoreishy M.H.R., and Bakhshandeh G.R., Effect of Mixing Conditions on Mechanical and Physical Properties of Nanocomposites based on NBR/PVC/Nanoclay, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **23**, 293-304, 2010.
- Rohlmann C., Failla M., and Quinzani M., Linear Viscoelasticity and Structure of Polypropylene Montmorillonite Nanocomposites, *Polymer*, **47**, 7795-7804, 2006.
- Rahatekar S., Zammarano M., Matko S., Koziol K., Windle A., Nyden M., Kashiwagi T., and Gilman J., Effect of Carbon Nanotubes and Montmorillonite on the Flammability of Epoxy Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stabil.*, **95**, 870-879, 2010.
- Reyna-Valencia A., Deyrail Y., and Bousmina M., In Situ Follow-Up of the Intercalation Process in a Clay/Polymer Nanocomposite Model System by Rheo-XRD Analyses, *Macromolecules*, **43**, 354–361, 2010.
- Solar L., Nohales A., Ozespi' R., Lo'Pez D., and Go'Mez C., Viscoelastic Behavior of Epoxy Prepolymer/Organophilic Montmorillonite Dispersions, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **46**, 1837–1844, 2008.
- Greesh N., Sanderson R., and Hartmann P., Preparation of Polystyrene Colloid Particles Armored by Clay Platelets via Dispersion Polymerization, *Polymer*, **53**, 708-718, 2012.
- Franchini E., Galy J., and Gerard J., Sepiolite-based Epoxy Nanocomposites: Relation between Processing, Rheology, and Morphology, *J. Colloid Interface Sci.*, **329**, 38-47, 2009.
- Wang K., Liang S., Deng J., Yang H., Zhang Q., Fu Q., Dong X., Wang D., and Han C., The Role of Clay Network on Macromolecular Chain Mobility and Relaxation in Isotactic Polypropylene Nanocomposites, *Polymer*, **53**, 708-718, 2012.

- pylene/Organoclay Nanocomposites, *Polymer*, **47**, 7131-7144, 2006.
13. Zhang Q. and Archer A.L., Poly(ethylene oxide)/Silica Nanocomposites: Structure and Rheology, *Langmuir*, **18**, 10435-10442, 2002.
 14. Silva A., Dahmouche K., and Soares B., Nanostructure and Dynamic Mechanical Properties of Silane-functionalized Montmorillonite/Epoxy Nanocomposites, *Appl. Clay Sci.*, **54**, 151-158, 2011.
 15. Miyagawa H., Drzal L., Miyagawa H., and Carsello A., Intercalation and Exfoliation of Clay Nanoplatelets in Epoxy-based Nanocomposites: TEM and XRD Observations, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 452-463, 2006.
 16. Ngo T., Ton-That M., Hoa S., and Cole A., Preparation and Properties of Epoxy Nanocomposites. I. The Effect of Premixing on Dispersion of Organoclay, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 666-672, 2009.
 17. Arasa M., Pethrick R., Mantecón A., and Serra A., New Thermosetting Nanocomposites Prepared from Diglycidyl Ether of Bisphenol and C-Valerolactone Initiated by Rare Earth Triflate Initiators, *Eur. Polym. J.*, **46**, 5-13, 2010.
 18. Yasmin A., Abot J., and Daniel I., Processing of Clay/Epoxy Nanocomposites by Shear Mixing, *Scripta Materialia*, **49**, 81-86, 2003.
 19. Dealy J.M. and Larson R.G., *Structure and Rheology of Molten Polymers: From Structure to Flow Behavior and Back Again*, Hanser Verlag, 2006.
 20. Ferry J.D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley and Sons, 3th ed., 1980.
 21. Taheri Q.N., Evaluation of Molecular Weight Distribution of Isotactic Polypropylene from Linear Viscoelasticity Data, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **21**, 71-81, 2008.
 22. Haghtalab A. and Sodeifian G.H., Determination of the Discrete Relaxation Spectrum for Polybutadiene and Polystyrene by a Nonlinear Regression Method, *Iran. Polym. J.*, **11**, 107-113, 2002.
 23. Sodeifian Gh., *Non-linear Rheology of Polymer Melts: Constitutive Equations, Rheological Properties of Polymer Blends, Shear Flow, Sliding Plate Rheometers*, LAP LAMBERT Academic, Germany, 2011.
 24. Sodeifian Gh., Nikoamal H.R., and Yousefi A.A., Molecular Dynamics Study of Epoxy/Clay Nanocomposites: Rheology and Molecular Confinement, *J. Polym. Res.*, **19**, 9897, 2012.
 25. Yousefi A.A., Ait-Kadi A., and Roy C., Effect of Elastomeric and Plastomeric Tougheners on Different Properties of Recycled Polyethylene, *Adv. Polym. Technol.*, **17**, 127-143, 1998.
 26. Castel C., Bianchi O., Oviedo M., Liberman S., Mauler R., and Oliveira R., The Influence of Interfacial Agents on the Morphology and Viscoelasticity of PP/MMT Nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. C*, **29**, 602-606, 2009.
 27. Pryamitsyn V. and Ganesan V., Origins of Linear Viscoelastic Behavior of Polymer-Nanoparticle Composites, *Macromolecules*, **39**, 844-856, 2006.
 28. Zhao J., Morgan A.B., and Harris J.D., Rheological Characterization of Polystyrene-Clay Nanocomposites to Compare the Degree of Exfoliation and Dispersion, *Polymer*, **46**, 8641-8660, 2005.
 29. Kabanemi K. and Héту J.F., A Reptation-based Model to the Dynamics and Rheology of Linear Entangled Polymers Reinforced with Nanoscale Rigid Particles, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **165**, 866-878, 2010.
 30. Lim S., Hong E., Song Y., Park B., and Choi H., Preparation and Interaction Characteristics of Exfoliated ABS/Organoclay Nanocomposite, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 504-512, 2010.