

تحلیل تجربی رفتار فیزیکی/مکانیکی روکش شفاف نانو کامپوزیتی از جنس پلی یورتان / نانو ذرات آلومینا

حسین علی اکبری

کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران

فرامرز آشنای قاسمی*

دانشیار، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران

بهرام رمضان زاده

استادیار، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، تهران، ایران

چکیده

در این تحقیق، پوشش‌های نانو کامپوزیت‌های بر پایه پلی‌یورتان حاوی درصد‌های وزنی مختلف از نانو ذرات آلومینا تهیه و خواص فیزیکی/مکانیکی آن‌ها بر روی زمینه فولادی مورد بررسی قرار گرفت. خواص فیزیکی/ مکانیکی پوشش‌ها توسط آزمون‌های ضربه، خمش، کشش و آنالیز دینامیکی مکانیکی حرارتی (DMTA) مطالعه گردید. چگونگی پخش نانوذرات در پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبش میدان مغناطیسی (FE-SEM) بررسی شد. نتایج ارزیابی خواص مکانیکی نانو کامپوزیت‌ها نشان داد که با افزایش درصد وزنی نانو ذرات تا ۲ درصد افزایش قابل ملاحظه استحکام کششی و انرژی در نقطه شکست کامپوزیت و تا چهار درصد وزنی افزایش چگالی اتصالات عرضی و مدول ذخیره پوشش مشاهده گردید. همچنین مقاومت در برابر ضربه و خمش کامپوزیت‌ها به دلیل انعطاف‌پذیری خوب پلی‌یورتان، با غلظت‌های پایین نانو ذرات تحت تأثیر قرار نگرفت. بهبود خواص فیزیکی/ مکانیکی به پخش مناسب نانوذرات در پوشش و مدول بالای آن‌ها ارتباط داده شد. همچنین نانوذرات توانستند تا انرژی وارده به پوشش را در فصل مشترک پوشش/نانوذرات تلف نموده و استحکام آن را در برابر تنش وارده افزایش چشمگیر دهند.

واژه‌های کلیدی: پلی‌یورتان، نانوذرات آلومینا، رفتار فیزیکی/ مکانیکی، رفتار حرارتی.

Experimental Analysis of Physical/Mechanical Behavior of Transparent Nanocomposite Coats made of Polyurethane/Alumina Nanoparticles

H. Aliakbari

Solids Design Group, Shahid Rajaei Teacher Training University, Tehran, Iran

F. Ashenai Ghasemi

Solids Design Group, Shahid Rajaei Teacher Training University, Tehran, Iran

B. Ramezanzadeh

Surface Coatings and Technology Group, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran

Abstract:

In this study, physical/mechanical properties of transparent nanocomposite coats based on polyurethane with different weight fractions of alumina nanoparticles was studied. Physical/mechanical properties was studying employing impact, bending, tensile tests and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). The state of nanoparticles spreading in coats was studied using of a field emission scanning electron microscopy (FESEM). It was observed that by increasing nanoparticles up to 2 wt. % tensile strength and energy at break point and up to 4 wt. % cross bond density and storage modulus of the coats improves. It was also seen that impact and bending strength of nanocomposites didn't decrease because of good flexibility of polyurethane in low weight fractions. Improving physical/mechanical properties of nanocomposites was related to the good spreading of nanoparticles in coats and their high modulus. Nanoparticles could also dissipate the exerted energy in interface of coat/nanoparticles and improve the strength of the samples.

Keywords: Polyurethane, Alumina Nanoparticles, Physical/Mechanical Behavior, Thermal Behavior.

۱- مقدمه

پلی‌یورتان در اشکال مختلف نظیر فراورده‌های فوم، پوشش، الاستومرها، پودرها، مایعات و امولسیون‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. پلی‌یورتان به دلیل خواص فیزیکی بسیار عالی از جمله انعطاف‌پذیری در دمای پایین، مقاومت در برابر سایش، مقاومت در برابر تابش اشعه ماوراءبنفش نور خورشید و نیز شفافیت به‌طور گسترده‌ای در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. با این حال PU دارای نقاط ضعفی نظیر پایداری حرارتی و مقاومت مکانیکی پایین می‌باشد. تلاش برای بهبود خواص PU توسط اصلاح شیمیایی ساختار مولکولی

و افزودن انواع مختلف پرکننده‌های آلی و معدنی انجام شده است [۲-۱].

نانوذرات به دلیل برخورداری از اندازه ذرات کوچک (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) و نیز سطح به حجم بسیار پایین می‌توانند خواص منحصر به فردی را ایجاد نمایند. تاکنون از نانو پرکننده‌های مختلفی نظیر نانو ذرات، نانو توپوب‌ها و نانو خاک رس‌ها به همراه پوشش‌های پلیمری استفاده شده است تا خواص آن‌ها را بهبود ببخشند. مهم‌ترین خواصی که می‌تواند توسط این نانوذرات بهبود داده شوند عبارتند از

* نویسنده مکاتبه کننده، آدرس پست الکترونیکی: f.a.ghasemi@srutu.edu

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۲/۱۴

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۴/۱۲

چقرمگی^۱، سختی^۲، جذب نور ماوراءبنفش (UV)، مقاومت در برابر آتش و هدایت یونی. برای مثال ترکیب نانو ذرات اکسید فلزی از قبیل نانو ذرات آلومینا و سیلیکا در پوشش‌های پلیمری سبب بهبود دوام در زمینه تکنولوژی ضد خش و خراش می‌شود. نانو روکش‌ها کاربردهای بسیار زیادی پیدا کرده‌اند و امروزه بشر به کمک آن‌ها می‌تواند بسیاری از مشکلات در عرصه‌های مختلف علمی و صنعتی را حل نماید. [۳-۴]

چوی^۳ و همکاران در سال ۲۰۰۴ به بررسی خواص نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان / خاک رس پرداختند. آن‌ها ضمن تأیید افزایش پایداری حرارتی نمونه‌های نانو کامپوزیت، به‌واسطه حضور لایه‌های سیلیکاتی نشان دادند که پراکندگی بالاتر نانو ذرات در نمونه‌ها، در افزایش بیشتر پایداری گرمایی مؤثر بوده و با افزایش میزان پخش شدن ذرات خاک رس، اثر این ذرات بر روی خواص حرارتی افزایش می‌یابد [۵]. جانا و پاتانایاک در سال ۲۰۰۵ اثر افزودن نانوذرات خاک رس به نانو پوشش پلی‌یورتان بر خواص فیزیکی/مکانیکی آن پرداختند. نتایج این تحقیق بهبود مقاومت کششی، کرنش در نقطه شکست و مقاومت در برابر پارگی به ترتیب در حدود ۱۱۰ درصد، ۱۷۰ درصد و ۱۱۰ درصد را نشان داد که می‌توان آن را به گره خوردگی زنجیرهای پلیمری توسط لایه‌های خاک رس و همچنین تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه‌های کربونیل اتصالات پلی‌یورتانی و گروه آلکیل یون آمونیوم خاک رس مرتبط دانست [۶]. چنگ^۴ و همکاران در سال ۲۰۰۶ با بررسی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان الاستومری تهیه شده از پیوند آل-مونت موریلونیت نشان دادند که مقاومت کششی نانو کامپوزیت پلی‌یورتان نسبت به پلیمر خالص افزایش چشمگیری یافت [۷].

سانگ^۵ و همکارانش در سال ۲۰۰۷ در پژوهشی به بررسی اثر نانولوله‌های کربنی اصلاح سطحی شده بر رفتار تریبولوژیکی پوشش‌های پلی‌یورتانی پرداختند. آزمون اصطکاک و سایش نشان داد که پوشش کامپوزیت PU تقویت شده با نانولوله اصلاح شده دارای بالاترین ضریب اصطکاک و بالاترین مقاومت در برابر سایش است. علاوه بر این، آن‌ها اثرات سرعت و بار اعمالی در اصطکاک و سایش رفتار پوشش PU پر شده با نانولوله اصلاح شده و نانولوله TDI را نیز مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که ضریب اصطکاک با افزایش سرعت کشویی کاهش و پوشش PU پر شده با نانولوله TDI در سرعت 3.0 MS-1 و تحت بار 320 N دارای بهترین رفتار ضد سایش بود [۸].

در تحقیق انجام شده توسط رمضان زاده و همکاران مشخص شد افزودن نانوذرات به پوشش‌های پلیمری بهبود قابل توجه خواص

فیزیکی/مکانیکی آن‌ها را در پی داشته است. افزودن نانوذرات اکسید کروم (Nano-Cr₂O₃) اصلاح شده با آمینو سیلان علاوه بر بهبود پخش ذرات و ایجاد فصل مشترک قوی با پوشش بهبود استحکام کششی و چقرمگی پوشش را در پی داشت [۹]. در تحقیق دیگر نشان داده شد که نانوذرات اکسید آهن (Nano-Fe₂O₃) اصلاح سطحی شده توانایی بهبود خواص مکانیکی پوشش از طریق بهبود پخت پوشش، افزایش دمای انتقال شیشه‌ای و استحکام کششی را دارد [۱۰]. در تحقیق دیگر نشان داده شد که استفاده از نانوذرات اکسید گرافن اصلاح شده با پلی ایزوسیانات به دلیل مدول بالای نانوذرات و توانایی شرکت در فرایند پخت و ایجاد اتصالات قوی و نیز پخش مناسب ذرات در پوشش پلی یورتانی افزایش انرژی شکست و نیز مدول و چقرمگی مشاهده گردید [۱۱]. نتایج تحقیق اخیر نشان داد که تغییر شکل نانوذرات اکسید آهن نیز می‌تواند بر خواص فیزیکی/مکانیکی پوشش تأثیرگذار باشد. ترکیبی از دو نوع مورفولوژی کروی و صفحه‌ای به همراه اصلاح سطحی ذرات با سیلان می‌تواند بهبود استحکام کششی و انرژی شکست آن را در پی داشته باشد [۱۲].

نتایج تحقیقات دیگر ما نشان داد که نانوذرات اصلاح سطحی شده سیلیکا و اکسید روی نیز می‌توانند خواص مکانیکی پوشش‌های اکریلیک/ملامین [۱۳] و اپوکسی [۱۴] را با تأثیر بر مدول، چقرمگی و دمای انتقال شیشه‌ای و نیز چگالی اتصالات عرضی شیمیایی و فیزیکی را به‌طور قابل توجهی بهبود بخشند. به‌طوری کلی نانوذرات مختلف در صورت پخش مناسب در پوشش پلیمری می‌توانند به دلیل سطح تماس بالا و نیز استحکام و مدول بالا بهبود خواص مکانیکی پوشش را باعث گردند. یکی از نانوذراتی که دارای ویژگی‌های فیزیکی/مکانیکی منحصر به فردی می‌باشد نانوذرات آلومینا می‌باشد. استفاده از نانوذرات آلومینای اصلاح سطحی شده با هدف بهبود خواص فیزیکی/مکانیکی پوشش پلی یورتان در این تحقیق مورد بررسی قرار خواهد گرفت. استفاده از این نانوذرات در پوشش پلی یورتانی در تحقیقات پیشین مورد بررسی قرار نگرفته و از این نقطه نظر نتایج این تحقیق جدید و نو می‌باشد.

در این تحقیق اثر نانوذرات اصلاح سطحی شده آلومینا (اکسید آلومینیوم) بر خواص حرارتی و فیزیکی/مکانیکی روکش شفاف پایه پلی یورتانی مورد مطالعه قرار خواهد گرفت. پخش نانوذرات توسط آزمون^۳ FE-SEM، خواص مکانیکی توسط آزمون کشش و خواص حرارتی توسط آزمون^۴ DMTA مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

۲- مواد، ساخت و آماده‌سازی نمونه‌ها

۲-۱- مواد

صفحه‌های فولادی از جنس St-12 از شرکت فولاد مبارکه اصفهان تهیه شدند. ترکیب درصد عناصر موجود در فلز مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است.

- 1 Toughness
- 2 Stiffness
- 3 Choi
- 4 Cheng
- 5 Song
- 3 Field Emission-Scanning Electron Microscope
- 4 Dynamic Mechanical Thermal Analysis

بر روی صفحات فلزی و شیشه‌ای به ضخامت ۱۵۰ میکرون اعمال شدند. نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد پخت گردیدند. صفحات شیشه‌ای پس از خروج از آون و سرد شدن در دمای محیط در داخل آب قرار داده شدند و پس از گذشت مدت زمان معین فیلم روکش به آرامی از سطح صفحه شیشه‌ای جدا گردید و در دمای محیط خشک شد.

۳- آزمون‌ها

۳-۱- مورفولوژی^۱

از دستگاه FE-SEM مدل MIRA3 TESCAN جهت بررسی چگونگی توزیع نانو ذرات در زمینه پلیمری استفاده شد. نمونه‌های پوشش پلی‌یورتانی حاوی ۲ درصد وزنی نانوذرات آلومینا در نیتروژن مایع شکسته شده و سپس مقطع عرضی آن‌ها توسط روشی از طلا هادی شده و در نهایت در بزرگنمایی‌های مختلف تحت آزمون قرار گرفت.

نانوذرات آلومینا با نام تجاری BYK-3610 و اندازه ذرات اولیه ۲۰-۳۵ نانومتر با مشخصات ارائه شده در جدول ۲ از شرکت BYK آلمان تهیه شد. در این پژوهش از رزین اکریلیک N ۱۲۱۰ تهیه شده از شرکت تاک رزین به‌عنوان زمینه و عامل پخت پلی ایزوسیانات Desmodur N75 استفاده شد. رزین اکریلیک مورد استفاده دارای درصد جامد ۶۰٪ و عدد هیدروکسیل ۴/۵ و نیز عامل پخت ایزوسیاناتی دارای درصد جامد ۷۵ درصد و عاملیت ایزوسیانات ۱۶/۵ درصد بود.

۲-۲- ساخت نانو کامپوزیت‌های پلی یورتانی

نانو ذرات آلومینا در غلظت‌های مختلف ۰، ۱، ۲ و ۴ درصد وزنی به رزین اکریلیک افزوده شد و مخلوط تحت همزن مکانیکی دور بالا قرار گرفت. از آنجا که نانوذرات مورد استفاده در این تحقیق اصلاح سطحی شده و از پیش پخش شده در حلال بودند پخش آن‌ها در رزین تنها با همزن مکانیکی دور بالا (۱۵۰۰ دور بر دقیقه) صورت پذیرفت. از آنجا که درصد جامد رزین ۶۰٪ بود برای کاهش ویسکوزیته آن ابتدا رزین اکریلیک با حلال تولوئن رقیق شد. سپس پخش ذرات توسط همزن مکانیکی به مدت یک ساعت در دمای محیط انجام شد. در نهایت عامل پخت ایزوسیاناتی به مخلوط نانو ذرات و رزین اکریلیک با نسبت وزنی ۴ (رزین) به ۱ (عامل پخت) افزوده شد.

جدول ۱- ترکیب درصد عناصر موجود در فولاد St-12

نوع عنصر	Fe	C	Si	Mn	P	S	Al
درصد وزنی عناصر	۹۹/۰۳	۰/۱۸	۰/۳۳	۰/۳۲	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۴

جدول ۲- مشخصات نانو آلومینای NANOBYK-3610

ماده	نانو ذره	ماده غیر فرار (%)	محتوای نانو ذرات (%)	حلال	اندازه ذرات D50 (nm)
NANO BYK-3610	آلومینا، صلاح سطحی شده با Polysiloxane	۳۷	۳۰	Methoxy-Propylacetate	۲۰

۲-۳- آماده‌سازی نمونه‌های فلزی

صفحه‌های فولادی از جنس St-12 با ابعاد ۵×۱۵ سانتیمتر مربع و ضخامت یک میلی‌متر تهیه و سپس توسط سمباده‌های مختلف با شماره‌های ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ آماده‌سازی شدند. سپس از حلال استون جهت چربی زدایی سطح استفاده شد. همچنین صفحات شیشه‌ای با ابعاد ۵×۱۵ و ضخامت ۲ میلی‌متر آماده و توسط حلال استون تمیز و چربی زدایی شدند. در نهایت پوشش‌ها توسط فیلم کش

۳-۲- آزمون ضربه

این آزمون بر روی صفحه‌های فلزی پوشش داده شده با نانو کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی با ضخامت خشک ۸۰ میکرون انجام شد. آزمون‌ها توسط دستگاه ضربه ساخت شرکت T&C و بر اساس استاندارد ASTM D2794 با رها شدن وزنه ۲ پوندی از بیشینه ارتفاع ۴۰ اینچ انجام شد. به منظور بررسی تکرارپذیری نتایج آزمون بر روی سه نمونه مختلف انجام و نتایج به صورت میانگین سه اندازه‌گیری گزارش شد.

۳-۳- آزمون خمش

در این پژوهش میزان انعطاف‌پذیری پوشش‌ها با دستگاه مندرل استوانه‌ای شرکت Elcometer با قطر ۱۰ میلی‌متر و بر اساس استاندارد ASTM D522 انجام شد. آزمون بر روی صفحات فولادی پوشش داده شده با نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی و بر روی سه نمونه مختلف از هر یک جهت بررسی تکرارپذیری نتایج انجام شد. مشابه آزمون ضربه ضخامت خشک پوشش‌ها در این حالت نیز ۸۰ میکرون بود.

۳-۴- آزمون کشش

از آزمون کشش جهت اندازه‌گیری استحکام کششی نهایی، بیشینه افزایش طول و کمینه کاهش در مدول نمونه‌ها استفاده شد. همچنین از این اندازه‌گیری‌ها خواص نظیر مدول یانگ و نیروی تسلیم محاسبه گردید [۱۵]. خواص کششی روکش‌ها با استفاده از دستگاه ساخت شرکت سنتام (SANTAM) مدل STM-5 و با سرعت کشش 5 $\frac{mm}{min}$ مورد بررسی قرار گرفت و نمونه مورد ارزیابی خواص مکانیکی با ابعاد ۲۰ × ۹۰ میلی‌متر انتخاب شد. از آنجا که تکرارپذیری نتایج حاصل از این آزمون پایین است آزمون برای هر یک از پوشش‌ها با چهار بار تکرار انجام و میانگین نتایج گزارش گردید.

این آزمون در دمای محیط و بر روی فیلم آزاد پوشش‌ها با ضخامت ۴۰ میکرون انجام گردید.

۳-۵- آنالیز دینامیکی مکانیکی حرارتی (DMTA)

آنالیز حرارتی، دینامیکی و مکانیکی (DMTA) بر روی نمونه‌های فیلم آزاد با ابعاد ۱×۲/۵ سانتیمتر مربع در فرکانس ۱ هرتز و در محدوده دمایی ۵۰- درجه تا ۱۶۰ درجه سلسیوس با سرعت گرمادهی ۳ °C/min صورت گرفت. این آزمون تنها بر روی یک نمونه و بدون تکرار انجام شد. نمودارهای تغییرات تانژانت اتلاف و مدول ذخیره بر حسب دما برای هر یک از نمونه‌ها به دست آمد. همچنین این آزمون در حالت کشش و بر روی فیلم‌های آزاد با ضخامت ۴۰ میکرون انجام شد.

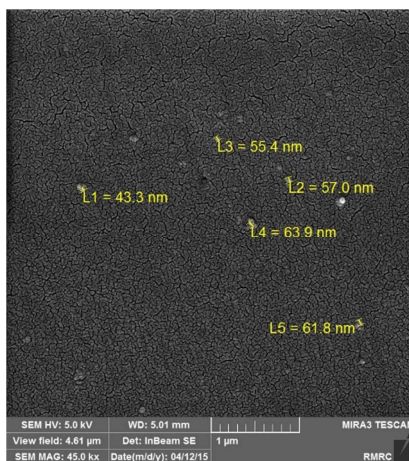
۴- نتایج و بحث

۴-۱- نتایج آزمون FE-SEM

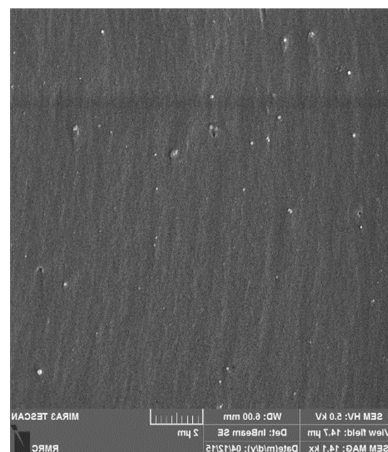
چگونگی پخش نانوذرات در پوشش پلی‌یورتانی توسط آزمون FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر به دست آمده در بزرگ‌نمایی‌های مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است. بررسی تصاویر به دست آمده نشان دهنده پراکندگی مناسب نانو ذرات در سطح مقطع پوشش با اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر و عدم وجود تجمعات می‌باشد. این بدان معنا می‌باشد که نانو ذرات از سازگاری مناسبی با ماتریس پوشش PU برخوردار می‌باشند.

۴-۲- نتایج آزمون ضربه

مقاومت به ضربه که معیاری مقایسه‌ای برای چقرمگی شکست ماده می‌باشد توسط آزمون ضربه بر روی نمونه‌ها کامپوزیتی صورت پذیرفت. آزمون افتادن وزنه بر روی پوشش با سه بار تکرار انجام گرفت و نتایج به دست آمده در جدول ۳ ارائه شده است.



(ب)



(الف)

شکل ۱- تصاویر FE-SEM از سطح مقطع نانوکامپوزت حاوی ۲ درصد وزنی نانوذرات آلومینا با بزرگ‌نمایی: (الف) ۱۴ هزار برابر، (ب) ۴۵ هزار برابر

۳-۴- آزمون انعطاف پذیری

شکل ۳ نمونه‌های پوشش داده شده با PU خالص و غلظت‌های مختلف از نانو ذرات آلومینا را نشان می‌دهد. این آزمون با دو بار تکرار انجام گرفت و نتایج به دست آمده در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۴- داده‌های آزمون خمش در نمونه‌های مختلف به دست آمده مطابق استاندارد ASTM D522، خمش با مندرل به قطر ۱۰ میلی‌متر اندازه‌گیری شد

ردیف	نمونه	نتیجه آزمون
۱	PU	ترک مشاهده نشد
۲	PU+1% Alumina	ترک مشاهده نشد
۳	PU+2% Alumina	ترک مشاهده شد
۴	PU+4% Alumina	ترک مشاهده نشد

همان‌طور که از شکل ۳ مشاهده می‌شود هیچ اثری از ترک در محل خمش وجود ندارد که این به معنی انعطاف‌پذیری مناسب PU است که با غلظت‌های پایین نانو ذرات تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد. علت عدم مشاهده ترک در این آزمون به دلیل قادر نبودن آزمون به شناسایی میکرو ترک‌ها می‌باشد. لذا آزمون‌های دیگر برای ارزیابی خواص پوشش‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

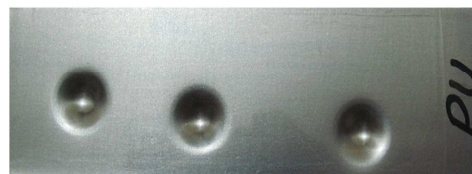
جدول ۲- داده‌های آزمون ضربه برای نمونه‌های مختلف به دست آمده مطابق استاندارد ASTM D2794.

ردیف	نمونه	نتیجه آزمون
۱	PU	۷۰lb.in>
۲	PU+1% Alumina	۷۰lb.in>
۳	PU+۲% Alumina	۷۰lb.in>
۴	PU+۴% Alumina	۷۰lb.in>

افزایش چگالی اتصالات عرضی، مقاومت پوشش در برابر تغییر شکل سریع را کاهش می‌دهد. با این حال به دلیل خواص ویسکوالاستیک مناسب پوشش پلی‌یورتان، ضربه تأثیری بر روی آن نداشته و پوشش‌ها در برابر نیروها بدون شکستن تغییر شکل می‌دهند. شکل ۲ پنل‌های پوشش داده شده با PU خالص و غلظت‌های مختلف از نانو ذرات که در معرض آزمون ضربه قرار گرفته‌اند را نشان می‌دهد. پس از بررسی دقیق نمونه‌های شکل ۲ هیچ اثری از ترک مشاهده نشد که نشان دهنده مقاومت به ضربه بسیار خوب همه پوشش‌ها می‌باشد و آزمون ضربه روش مناسبی برای بررسی اثر نانو ذرات بر خواص فیزیکی/مکانیکی پوشش‌ها نمی‌باشد.



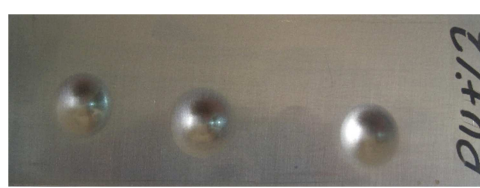
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۲- (الف) PU خالص، (ب) PU+1% Alumina، (ج) PU+2% Alumina، (د) PU+4% Alumina



(د)



(ج)

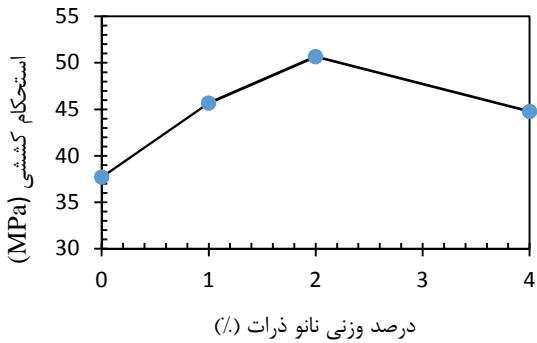


(ب)

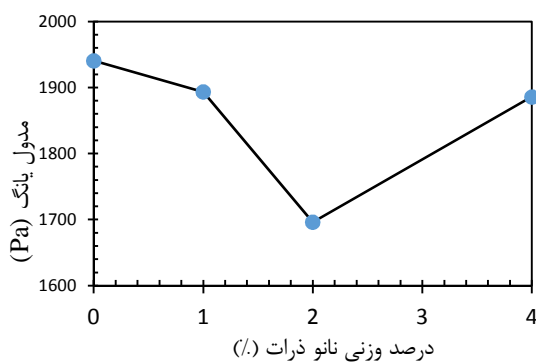


(الف)

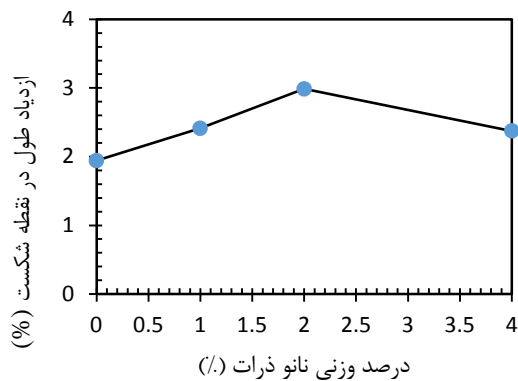
شکل ۳- (الف) PU خالص، (ب) PU+1% Alumina، (ج) PU+2% Alumina، (د) PU+4% Alumina



شکل ۴- تغییرات استحکام کششی بر حسب درصد مختلف نانو ذرات آلومینا



شکل ۵- تغییرات مدول یانگ بر حسب درصدهای مختلف نانو ذرات آلومینا



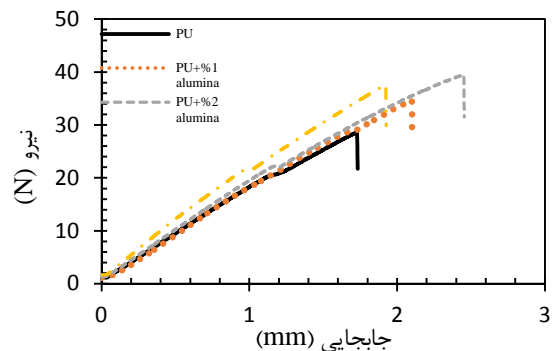
شکل ۶- تغییرات ازدیاد طول در نقطه شکست بر حسب درصدهای مختلف نانو ذرات آلومینا

همچنین این تجمع از نانو ذرات سبب افزایش مدول و در نتیجه باعث کاهش انعطاف پذیری و پایین آمدن طول نقطه شکست می شود. کاهش مدول و افزایش طول نقطه شکست می تواند به نقش ذرات کروی در افزایش لغزش زنجیرهای پلی یورتانی بر روی یکدیگر و یا کاهش چگالی اتصالات عرضی باشد. افزایش مدول در درصد وزنی ۴ از نانوذرات می تواند به دلیل مدول بالای خود ذرات باشد که افزایش

۴-۴- ارزیابی خواص فیزیکی/مکانیکی نانو کامپوزیت آلومینا/پلی یورتان

خواص مکانیکی و همچنین رفتار شکست پوشش پلی یورتان تقویت شده با نانو ذرات آلومینا توسط آزمون کشش مورد مطالعه قرار گرفت. تغییرات جابجایی در مقابل نیروی اعمالی نمونه های مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است.

بررسی های انجام شده بر روی شکل ۴ نشان می دهد که با افزایش درصد وزنی نانو ذرات تا ۲ درصد، تغییرات جابجایی در مقابل نیروی اعمالی افزایش می یابد و افزایش درصد وزنی نانو ذرات تا ۴ درصد کاهش جابجایی را در پی دارد. تغییرات جابجایی در برابر نیروی اعمالی به دلایل مختلفی از جمله تغییر در استحکام کششی، مدول و غیره می باشد که در ادامه به بررسی آن پرداخته می شود.



شکل ۴- نیروی اعمالی بر حسب جابجایی در درصدهای مختلف نانو ذرات آلومینا

شکل های ۵ و ۶ تأثیر افزودن درصدهای وزنی مختلف از نانو ذرات آلومینا بر استحکام کششی و مدول زمینه پلی یورتان را نشان می دهد. با توجه به شکل ۵ با افزایش درصد نانو ذرات، استحکام کششی تا یک حدی افزایش پیدا می کند و از این حد به بعد با افزایش بیشتر غلظت نانو ذرات استحکام کاهش می یابد. همچنین مشاهده می شود که با افزایش درصد وزنی نانو ذرات، مدول کاهش یافته و درصد ازدیاد طول در نقطه پارگی با توجه به شکل ۶ افزایش می یابد.

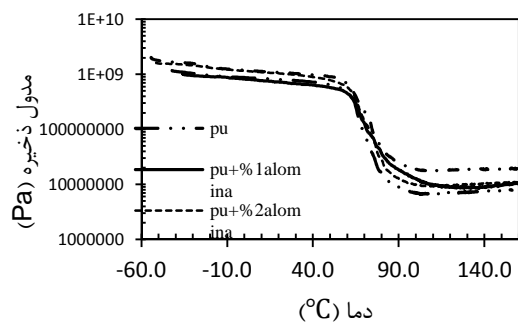
افزایش استحکام کششی را می توان با توجه به بزرگی سطح ویژه نانو ذرات و برهمکنش آن با رزین که منجر به افزایش خواص مکانیکی می شود توضیح داد. استفاده از نانو ذرات تا ۲٪ وزنی، موجب افزایش طول نقطه شکست در کامپوزیت می شود.

با توجه به شکل ۶ به دلیل کاهش مدول تا غلظت ۲٪ وزنی از نانو ذرات، افزایش انعطاف پذیری ماتریس و در نتیجه افزایش طول نقطه شکست مشاهده گردید. با افزایش غلظت نانو ذرات بالاتر از ۲٪ وزنی، به دلیل تجمع احتمالی نانو ذرات در توده پلیمری، عمل تقویت کامپوزیت کاهش می یابد [۱۶].

مقادیر چگالی اتصالات عرضی^۲ کامپوزیت‌ها بر طبق معادله (۱) محاسبه می‌شود [۱۸]:

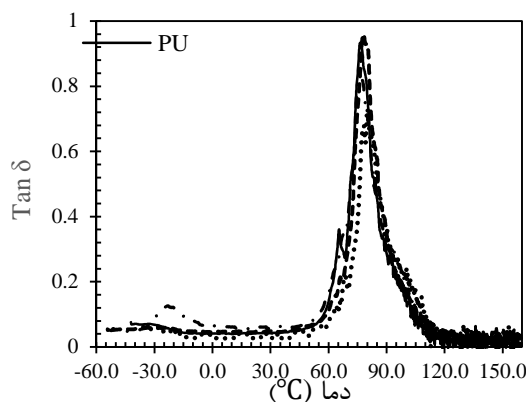
$$v_e = \frac{E'}{3RT} \quad (1)$$

که در آن E' و T به ترتیب نشان دهنده کمترین مدول ذخیره و دما در ناحیه صاف لاستیکی^۳ می‌باشند. علاوه بر این، R ثابت گاز ایده‌آل می‌باشد.



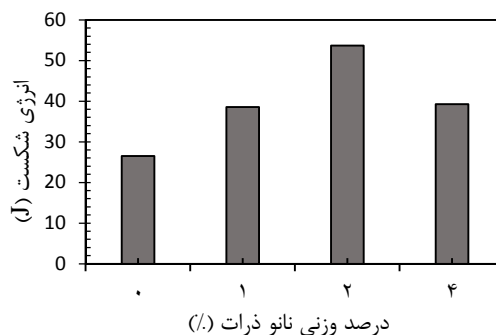
شکل ۹- تغییرات مدول ذخیره در دماهای مختلف از پوشش پلی‌یورتان تقویت شده با نانو ذرات آلومینا در درصدهای وزنی مختلف

اثر افزودن نانو ذرات بر روی خواص مکانیکی پوشش پلی‌یورتان مورد مطالعه قرار گرفت. تغییرات مدول‌های ذخیره و $\tan \delta$ کامپوزیت‌های تقویت شده با نانو ذرات آلومینا در شکل ۱۰ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱۰ و جدول ۵، عرض پیک اتلاف برای نمونه‌های تقویت شده با نانو ذرات آلومینا با درصدهای وزنی ۰، ۱، ۲ و ۴ به دست آمد.



شکل ۱۰- تغییرات $\tan \delta$ در دماهای مختلف از پوشش اپوکسی تقویت شده با نانو ذرات آلومینا در بارگذاری‌های مختلف.

مدول پوشش را باعث گردیده‌اند. مقادیر انرژی در نقطه شکست برای کامپوزیت تعیین شد و روند آن را می‌توان در شکل ۸ مشاهده نمود.



شکل ۸- تغییرات انرژی در نقطه شکست کامپوزیت با درصدهای مختلف نانو ذرات آلومینا

مطابق شکل ۸ انرژی شکست پوشش پلی‌یورتان در حضور نانوذرات افزایش یافته است. افزایش انرژی شکست در ۲ درصد وزنی از نانو ذرات قابل توجه تر می‌باشد. همچنین استحکام پوشش با افزودن نانو ذرات افزایش پیدا کرده است. افزایش انرژی استحکام پوشش در ۲ درصد وزنی از نانو ذرات نسبت به درصدهای وزنی دیگر بیشتر است. فصل مشترک نانو ذرات/PU ضعیف‌تر از ماتریس پوشش بوده و می‌تواند مناطق تمرکز تنش فراوانی در پوشش ایجاد نموده به‌طوری‌که به هنگام اعمال تنش نیروی اعمالی به‌جای تمرکز در نقطه خاص در فصل مشترک‌های نانو ذرات و پوشش مصرف شده و از تمرکز تنش در نقطه خاصی از پوشش و در نتیجه رشد ترک جلوگیری به عمل می‌آید. اگرچه، کاهش در انرژی شکست کامپوزیت‌های تقویت شده با ۴ درصد وزنی نانو ذرات ممکن است به سبب پخش نامناسب نانوذرات در پوشش باشد.

۵-۴- نتایج آنالیز دینامیکی مکانیکی حرارتی^۱ (DMTA)

خواص مکانیکی- حرارتی پوشش پلی‌یورتان حاوی درصدهای مختلف از نانو ذرات آلومینا توسط آزمون DMTA مورد بررسی قرار گرفت. به‌رغم خواص منحصر به فرد پوشش، این ماده در مقایسه با سایر پلیمرها از پایداری حرارتی کمتری برخوردار است. لذا با توجه به بیشتر بودن پایداری حرارتی مواد معدنی در مقایسه با مواد آلی به‌واسطه ساختار مولکولی و کریستالی، می‌توان انتظار داشت که با اضافه نمودن مواد معدنی به توده پلیمر، مقاومت حرارتی موجود به میزان قابل توجهی افزایش یابد [۱۷]. تغییرات مدول ذخیره بر حسب دمای کامپوزیت در شکل ۹ نشان داده شده‌اند.

2 Cross-Linking Density
3 Rubbery plateau zone

1 Dynamic Mechanical Thermal Analysis

جدول ۵- مقادیر پارامترهای مختلف به دست آمده از آزمون DMTA از نانو کامپوزیت‌های مختلف

نمونه	T _g (°C)	چگالی اتصالات عرضی (mol/cm ³)	پهنای پیک اتلاف (°C)	ارتفاع پیک اتلاف
PU	۷۶	۰/۰۰۰۷	۱۹/۳۰	۰/۹۳۳۰
PU+ % 1 Alumina	۸۰	۰/۰۰۰۸	۱۴/۴۰	۰/۷۳۰۵
PU+ % 2 Alumina	۷۸/۸	۰/۰۰۰۹	۱۳/۱۰	۰/۹۶۰۷
PU+ % 4 Alumina	۷۷/۸	۰/۰۰۱۸	۱۶/۵۰	۰/۸۲۲۷

طبق توضیحات بالا افزایش چگالی اتصالات عرضی نمونه‌های تقویت شده با نانو ذرات آلومینا در درصد‌های وزنی ۲ و ۴ در افزایش چگالی اتصالات عرضی شیمیایی پوشش، سهمی ندارند. بنابراین کاهش T_g کامپوزیت‌های تقویت شده با نانو ذرات در درصد‌های وزنی ۲ و ۴، ممکن است موجب افزایش چگالی و/با کاهش دمای پخت پوشش‌ها گردد.

۵- نتیجه گیری

در این تحقیق، نانو کامپوزیت‌های بر پایه پوشش پلی‌یورتان حاوی درصد‌های وزنی مختلف از نانو ذرات آلومینا تهیه و خواص فیزیکی/مکانیکی آن‌ها بر روی زمینه فولادی مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی خواص فیزیکی/مکانیکی پوشش‌ها آزمون‌های ضربه، خمش، کشش و آنالیز دینامیکی مکانیکی حرارتی (DMTA) انجام شد. پخش نانوذرات در پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبش میدان مغناطیسی (FE-SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد:

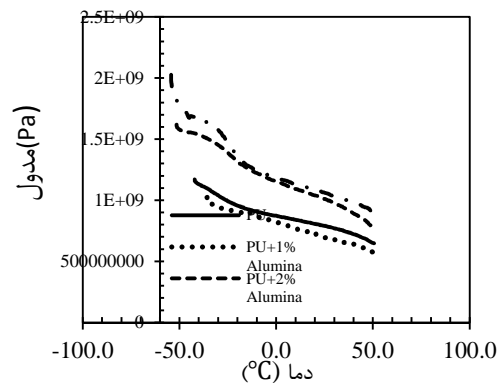
۱- در اثر افزودن نانو ذرات به پوشش پلی‌یورتان، افزایش اتصالات عرضی فیزیکی، مدول بالای نانوذرات، مقاومت کامپوزیت در برابر تغییر شکل سریع و ضربه را کاهش می‌دهد. با این حال غلظت پایین نانو ذرات تأثیری بر مقاومت در برابر ضربه و انعطاف‌پذیری کامپوزیت نداشته و کامپوزیت‌ها در برابر نیرو بدون شکستن تغییرشکل داده که این به معنی انعطاف‌پذیری مناسب PU می‌باشد.

۲- بررسی تصاویر به دست آمده از آزمون FE-SEM نشان دهنده پراکنندگی مناسب نانو ذرات در توده کامپوزیت می‌باشد. بررسی تأثیر نانو ذرات آلومینا بر روی خواص مکانیکی کامپوزیت نشان می‌دهد که افزودن ۲ درصد وزنی نانو ذرات آلومینا به پوشش پلی‌یورتان، کاهش مدول الاستیک و افزایش انعطاف‌پذیری به دلیل افزایش چقرمگی، تنش و طول نقطه شکست را در پی دارد.

۳- انرژی شکست کامپوزیت پلی‌یورتان با استفاده از نانوذرات، به دلیل افزایش استحکام پوشش در ۲ درصد وزنی نانو ذرات افزایش یافت. نتایج آزمون DMTA نشان داد که تا ۲ درصد وزنی از نانو ذرات آلومینا به دلیل فعل و انفعالات فیزیکی که ذرات می‌توانند با زنجیره‌های

این نتایج رفتار میرایی نانو کامپوزیت‌ها را مشخص می‌کند. با افزایش درصد نانو ذرات چگالی اتصالات عرضی فیزیکی افزایش پیدا می‌کند و از طرف دیگر با افزایش نانو ذرات، به نظر می‌رسد که تعامل بین زنجیره‌های پلیمری پلی‌یورتان و نانو ذرات آلومینا مانع جریان پذیری پلیمر و حفظ خاصیت لاستیکی و در نتیجه افزایش میرایی کامپوزیت می‌شود.

در شکل ۹ افزایش قابل توجه مدول ذخیره در ناحیه شیشه‌ای مشاهده می‌گردد. از طرفی بررسی شکل ۱۱ در محدوده دمای ۶۰- تا ۵۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد که افزایش درصد نانو ذرات سبب افزایش مدول ذخیره در محدوده دمایی قبل از دمای T_g می‌شود که نشان دهنده تعامل بسیار خوب نانو ذرات با زمینه پلیمری در این محدوده دمایی می‌باشد. همچنین با توجه به شکل ۹ به نظر می‌رسد که تعامل بین پوشش



شکل ۱۱- نمودار تغییرات مدول ذخیره برحسب دما در محدوده ۶۰- تا ۵۰°C از پوشش اپوکسی تقویت شده با نانو ذرات آلومینا

پلی‌یورتان و نانو ذرات آلومینا مانع جریان پذیری پلیمر و حفظ خاصیت لاستیکی بسیار خوب حتی در بالای محدوده دمای T_g می‌شود. مقدار واقعی چگالی اتصال عرضی شیمیایی پوشش‌های تقویت شده با نانو ذرات آلومینا نمی‌تواند به‌درستی از طریق رابطه (۱) تخمین زده شود. چرا که این رابطه برای اندازه‌گیری چگالی اتصالات عرضی پلیمرها در عدم حضور نانوذرات تعریف شده است.

coating, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 90, pp. 10-20, 2016.

- [13] Ramezanzadeha B., Moradian S., Khosravi A., and Tahmasebi N., Studying the role of polysiloxane additives and nano-SiO₂ on the mechanical properties of a typical acrylic/melamine clear coat, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 72, No. 4, pp. 621-631, 2011.
- [14] Ramezanzadeh B., and Attar M. M., Characterization of the fracture behavior and viscoelastic properties of epoxy-polyamide coating reinforced with nanometer and micrometer sized ZnO Particles, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 71, pp. 242-249, 2011.
- [15] Czichos, H., Saito T., and Smith L.R., *Springer Handbook of Materials Measurement Methods. Technology & Engineering*, pp. 303-304, 2006.
- [16] Swain S., Sharma R. A., Bhattacharya S., and Chaudhari L., Effects of Nano-silica/Nano-alumina on Mechanical and Physical Properties of Polyurethane Composites and Coatings, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, Vol. 14, No. 1, pp. 1-8, 2013.
- [17] جولزاده م، نوارچیان ا. ح، و صادقی ف، مروری بر فرایند نانو کامپوزیت‌های پلی‌یورتان، خاک رس و خواص آن، ماهنامه علمی-ترویجی فرآیند نو، سال ۳، شماره ۱۶، صفحه ۱۹-۱، ۱۳۸۷.
- [18] Skaja, A., Fernando D., and Croll S., "Mechanical property changes and degradation during accelerated weathering of polyester-urethane coatings, *Journal of Coatings Technology Research*, Vol.3 No. 1, pp. 41-51, 2006.

رزین تولید کنند، T_g و چگالی اتصالات عرضی فیزیکی نانو کامپوزیت افزایش می‌یابد.

۴- با افزایش نانو ذرات تا ۴ درصد وزنی، به دلیل حضور ذرات که مدول بالاتری از پوشش دارند چگالی اتصالات عرضی فیزیکی در ناحیه لاستیکی افزایش یافت. با افزایش نانو ذرات آلومینا تا ۴ درصد وزنی، تعامل بین پلیمر پلی‌یورتان و نانو ذرات آلومینا مانع جریان پذیری پلیمر و حفظ خاصیت لاستیکی و در نتیجه افزایش میرایی کامپوزیت شد.

۶-مراجع

- [1] Khudyakov I. V., Zopf D. R., and Turro N. J., Polyurethane nanocomposites, *Designed Monomers and Polymers*, Vol. 12, No.4, pp. 279-290, 2009.
- [2] Sen S., and Nugay N., "Uncured and cured state properties of fly ash filled unsaturated polyester composites", *Applied Polymer Science*, Vol. 77, No. 5, pp. 1128-1136, 2000.
- [3] Park J.-J., Yoon K.-G., and Lee J.-Y., Thermal and Mechanical Properties of Epoxy/Micro- and Nano- Mixed Silica Composites or Insulation Materials of Heavy Electric Equipment, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, Vol.12, No.3, pp. 98-101, 2011.
- [4] Petrovic Z. S., Javni I., and Waddon A., *Applied Polymer Science*, vol. 76, pp. 133-151, 2000.
- [5] Choi J. W., Kim S. H., and Kim Y. J., Synthesis of chain-extended organifier and properties of polyurethane/clay nanocomposite, *Polymer*, Vol. 45, pp. 6045-6057, 2004.
- [6] Pattanayak A., and Jana S. C., Properties of bulk-polymerized thermoplastic polyurethane nanocomposites, *Polymer*, Vol. 46, pp. 3394-3406, 2005.
- [7] Cheng A., Wu S., Jiang D., Wu F., and Shen J., Study of elastomeric polyurethane nanocomposites prepared from grafted organic-montmorillonite, *Colloid Polymer Science*, Vol. 284, pp. 1057-1061, 2006.
- [8] Song, H.-J., Zhang Z.-Z., and Men X.-H., Surface-modified carbon nanotubes and the effect of their addition on the tribological behavior of a polyurethane coating, *European Polymer Journal*, Vol. 43, No. 10, pp. 4092-4102, 2007.
- [9] Palimi M. J., Rostami M., Mahdavian M., and Ramezanzadeh B., Surface modification of Cr₂O₃ nanoparticles with 3-amino propyltrimethoxy silane (APTMS). Part 1: Studying the mechanical properties of polyurethane/Cr₂O₃ nanocomposites', *Progress in Organic Coatings*, Vol. 77, pp. 1663-1673, 2014.
- [10] Palimi M. J., Rostami M., Mahdavian M., and Ramezanzadeh B., Surface modification of Fe₂O₃ nanoparticles with 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS): An attempt to investigate surface treatment on surface chemistry and mechanical properties of polyurethane/Fe₂O₃ nanocomposites, *Applied Surface Science*, Vol. 320, pp. 60-72, 2014.
- [11] Ramezanzadeh B., Ghasemi E., Mahdavian M., Changizi E., and Mohamadzadeh Moghadam M. H., Characterization of covalently-grafted polyisocyanate chains on to graphene oxide for polyurethane composites with improved mechanical properties, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 281, pp. 869-883, 2015.
- [12] Javidparvar A. A., Ramezanzadeh B., and Ghasemi E., Effects of surface morphology and treatment of iron oxide nanoparticles on the mechanical properties of an epoxy