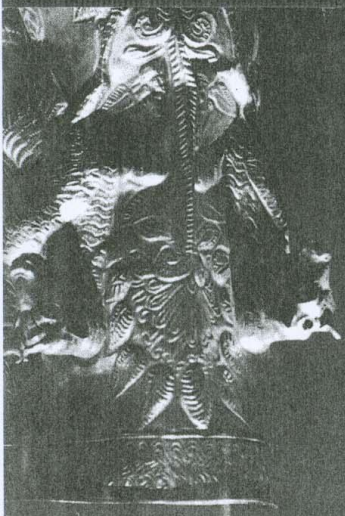


مقاله‌ها
تک‌نفره سالانه
انجمن مهندسی
مکانیک ایران

مقاله‌ها
تک‌نفره سالانه
انجمن علمی
ریخته‌گری ایران

مجموعه جدید مقالات چهارمین همایش مشترک

دانشگاه علم و صنعت ایران
دانشکده مهندسی مواد و متالورژی
۲۴ و ۲۵ آبان ۱۳۸۹
دبیر علمی همایش: دکتر منصور سلطانیه





اثر فرایندهای مختلف پراکنده‌سازی بر ساختار پوشش نانوکامپوزیتی پلی‌اکریلیک تقویت شده با نانوالماس

سید عبدالکریم سجادی^۱، سید مجتبی زبرجد^۱، محمد حسن عوض کننده قراول^۲، مسعود
محمدطاهری^۳، مریم عباسی^۲، کیوان مصدق^۴

۱ و ۳- دانشگاه فردوسی مشهد

۴- شرکت ایران خودرو خراسان

چکیده

ذرات نانو الماس به علت سختی بالایی که دارد به منظور افزایش مقاومت به سایش پوشش‌های پلیمری به کار گرفته می‌شود. اما توزیع نمودن یکنواخت این ذرات در زمینه کمپوزیت با مشکلاتی از جمله تجمع ذرات و کلوخه‌ای شدن آنها نیز همراه می‌باشد. در این مقاله اثر فرایندهای مختلف پراکنده‌سازی بر ساختار پوشش نانوکامپوزیتی پلی‌اکریلیک/نانوالماس مورد بررسی قرار گرفت. برای پراکنده کردن نانوذرات در پلی‌اکریلیک از دو روش آسیاکاری و فراصوتی استفاده شد. در روش آسیاکاری تأثیر ۲ پارامتر زمان و فرکانس آسیاکاری و در روش فراصوتی تأثیر مدت زمان فراصوتی بر کیفیت پراکنده‌گی نانوالماس در پلی‌اکریلیک بررسی گردید. ساختار نهایی با استفاده از میکروسکوپ نوری و الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. مشخص گردید که از بین دو روش مورد استفاده، روش آسیاکاری نتایج بهتری داشته و اندازه ذرات مجزا در آن بسیار کوچک‌تر است. از بین پارامترهای مورد استفاده در این روش فرکانس آسیاکاری تأثیر بیش‌تری نسبت به زمان آسیاکاری دارد.

واژه‌های کلیدی: پوشش نانوکامپوزیتی، نانوالماس، پلی‌اکریلیک، آسیاکاری، فراصوتی

۱- دانشیار

۲- دانشجوی دکتری

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد

۴- سرپرست آزمایشگاه مرکزی

اثر فرايندهاي مختلف پراکنده سازي بر ساختار پوشش نانو کامپوزيتي پلي اکريليك تقويت شده با نانوالماس

سيد عبدالکريم سجادي^۱، سيد مجتبي زبرجد^۱، مريم عباسي^۲، مسعود محمدطاهري^۳، محمد حسن
عوض کننده قراول^۲

۱. چکيده

ذرات نانو الماس به علت سختي بالايي که دارد به منظور افزايش مقاومت به سايش پوشش هاي پليمري به کار گرفته مي شود. اما توزيع نمودن يکنواخت اين ذرات در زمينه کمپوزيت با مشکلاتي از جمله تجمع ذرات و کلوخه اي شدن آنها نيز همراه مي باشد. در اين مقاله اثر فرايندهاي مختلف پراکنده سازي بر ساختار پوشش نانو کامپوزيتي پلي اکريليك/ نانوالماس مورد بررسي قرار گرفت. براي پراکنده کردن نانوذرات در پلي اکريليك از دو روش آسياکاري و فراصوتي استفاده شد. در روش آسياکاري تأثير ۲ پارامتر زمان و فرکانس آسياکاري و در روش فراصوتي تأثير مدت زمان فراصوتي بر کيفيت پراکندي نانوالماس در پلي اکريليك بررسي گرديد. ساختار نهايي با استفاده از میکروسکوپ نوري و الکتروني روبشي مورد بررسي قرار گرفت. مشخص گرديد که از بين دو روش مورد استفاده، روش آسياکاري نتايج بهتري داشته و اندازه ذرات مجزا در آن بسيار کوچک تر است. از بين پارامترهاي مورد استفاده در اين روش فرکانس آسياکاري تأثير بيش تري نسبت به زمان آسياکاري دارد.

واژه هاي کليدي: پوشش نانو کامپوزيتي، نانوالماس، پلي اکريليك، آسياکاري، فراصوتي

۱- دانشيار، دانشگاه فردوسي مشهد، مشهد. sajjadi@ferdowsi.um.ac.ir

۲- دانشجوي دکتری، دانشگاه فردوسي مشهد، مشهد.

۳- دانشجوي کارشناسي ارشد، دانشگاه فردوسي مشهد، مشهد.

۲. مقدمه

صنایع پوشش روز به روز در دنیا رو به رشد است و امروزه پوشش نه فقط برای زیبایی بلکه برای حفاظت فلزات باارزش و ساختمان‌ها از خوردگی به کار برده می‌شود همه شرکت‌های بزرگ پوشش و رنگ، بسیاری از تحقیقات خود را برای فرمول‌بندی کردن رنگ‌ها اختصاص داده‌اند که سازگار و مناسب برای محیط‌های مخرب امروزی باشد ولی هیچ یک از آن‌ها قادر به رفع همه نیازها در یک فرمول‌بندی تنها نیست [۱]. لذا امروزه استفاده از نانوکامپوزیت‌ها به عنوان پوشش کاربرد وسیعی یافته است و انواع پوشش‌های مقاوم به خراش، پوشش‌های مقاوم حرارتی، پوشش‌های مقاوم به تابش فرابنفش و ... بر اساس نانوکامپوزیت‌ها توسعه یافته‌اند [۲]. این پوشش‌ها زمینه‌ای پلیمری و ذرات تقویت‌کننده‌ای از جنس سرامیک یا مواد کربنی دارند. ساختار و خواص پوشش‌های حاوی موارد سرامیکی به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته است [۳-۹].

امروزه بسیاری از بحث‌ها در مورد نانوتکنولوژی، در باره‌ی ساختارهای نانوکربن، شامل ذرات نانومتری کربن بی‌شکل، فولرن‌ها، نانولوله‌ها، نانوالماس، آنیون‌ها، میله‌ها و ویسکرهای کربنی می‌باشد [۱۰-۱۳]. اگرچه بیشتر تمرکز بر روی فولرن و نانولوله می‌باشد اما سایر اعضای این خانواده نیز همه روزه توجه بیش‌تری را به خود جلب می‌کنند. نانوالماس به صورت وسیع در زمینه‌های مختلف علمی و صنعتی کاربرد یافته که علت اصلی آن خواص بسیار عالی و قیمت بسیار پایین (در مقایسه با سایر اعضای خانواده نانوکربن) می‌باشد.

یکی از مشکلات اساسی در استفاده از نانوالماس به عنوان تقویت‌کننده، کلوخه‌ای شدن آنها در زمینه پلیمری می‌باشد. برای جلوگیری از کلوخه‌ای شدن روش‌های مختلفی شامل عملیات حرارتی در هوا [۱۴]، تولید گروه‌های عاملی متناسب با زمینه پلیمری [۱۵-۱۶] و روش‌های مخلوط کردن مناسب ذرات با زمینه [۱۷-۱۸] توسعه یافته است.

هدف از این پژوهش بررسی اثر متغیرهای مختلف در دو فرایند مخلوط‌سازی با استفاده از فرایند فراصوتی و با استفاده از آسیاکاری بر کیفیت پراکنش نانوذرات الماس در زمینه پلی‌اکریلیک می‌باشد. در روش آسیاکاری دو متغیر زمان و فرکانس آسیاکاری و در فرایند فراصوتی نیز اثر زمان فرایند فراصوتی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج مشخص گردید که روش آسیاکاری بهتر از روش فراصوتی ذرات را در زمینه پراکنده می‌کند و از بین دو متغیر زمان و فرکانس آسیاکاری، فرکانس آسیاکاری تأثیر بسیار بیشتری دارد.

۳. روش تحقيق

در اين بررسی از نانوذرات الماس انفجاری به عنوان فاز تقويت کننده و از پلی اکریلیک برای زمینه استفاده گردید. برای بررسی شکل و دانه بندی نانوذرات الماس از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Leo 912 AB استفاده شد. برای تعیین گروه های عاملی سطحی از آزمون FTIR و برای تعیین خلوص نانوذرات از آزمون TGA استفاده گردید.

پوشش ها حاوی ۱/۵wt.% نانوذره بوده و برای تولید آنها ابتدا پلی اکریلیک با استفاده از تینر رقیق شده (تا به سیالیت مناسب برسد) و سپس با مقدار مورد نیاز نانوذره مخلوط می شود (به ازای ۱۵mL مخلوط پلی اکریلیک و تینر مقدار ۰/۲۰۲۵g نانوذره اضافه می شود). مخلوط حاصله با توجه به توضیحات زیر به طور کامل هم زده شده تا نانوکامپوزیت مورد نظر به دست آید. برای پراکنده سازی نانوذرات درون زمینه از دو روش آسیاکاری و فراصوتی استفاده شد. در روش آسیاکاری از یک آسیای Retsch مدل MM400 با توان خروجی ۱۵۰ Watt استفاده شد و دو پارامتر زمان و فرکانس آسیاکاری مورد بررسی قرار گرفت. در روش فراصوتی اثر مدت زمان فراصوتی با استفاده از یک حمام فراصوتی مدل Branson-3510 با توان خروجی ۱۰۰ Watt و فرکانس ۴۰kHz مطالعه شد. نمونه های تولید شده مطابق جدول ۱ می باشد.

پس از مخلوط شدن نانوذرات با پلی اکریلیک، مخلوط حاصله با استفاده از پیستوله بر روی ورق های فولادی ED شده (با ابعاد ۱۲×۳/۵×۰/۸mm) و لام های شیشه ای پاشش شدند. پس از پاشش نمونه ها در یک آون خلأ به مدت ۲۰min در دمای ۱۴۰°C پخت شدند. ضخامت پوشش های تولید شده بر روی ورق های فولادی ED شده با استفاده از دستگاه (MMS) Fischer scope بر اساس استاندارد ISO-2360,2178 تعیین شده و در جدول ۱ آمده است. پس از اتمام پخت شدن، ساختار آنها با استفاده از میکروسکوپ نوری عبوری (TOM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت.

۴. نتایج و بحث

تصویر TEM از نانوالماس خریداری شده در شکل ۱ دیده می شود. بر اساس شکل مشخص است که ذرات شکل کروی و ابعادی در حدود ۴-۱۰nm دارند. همچنین در شکل مشخص است که ذرات آگلومره شده اند. در شکل ۲ طیف FTIR نانوذرات خریداری شده آمده است. پیک های مشخص شده

اثر فرایندهای مختلف پراکندهسازی بر ساختار پوشش نانوکامپوزیتی پلی اکریلیک تقویت شده با نانوالماس

در شکل عبارت از کشش OH، CH، خمش OH، CN، C-O، C=O (مربوط به CO₂) و OH (آب) می باشند. با توجه به این که پیک‌های مربوط به OH (آب) و C=O (CO₂) جزو گروه‌های عاملی نمی باشند، در نتیجه گروه‌های عاملی موجود در سطح نانوذرات OH، CH، CN و C-O هستند.

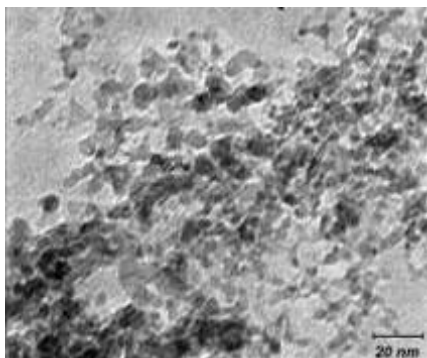
منحنی TGA نانوذرات خریداری شده در شکل ۳ آمده است. منحنی TGA نانوذرات اولیه در شکل ۳ دیده می شود. بر اساس منحنی مشتق در این شکل دو پیک دیده می شود. پیک بزرگ که در محدوده‌ی دمایی ۶۰۰°C دیده می شود مربوط به اکسید شدن نانوذرات است. در صورت وجود کربن غیر الماسی مثلاً کربن آمورف باید پیک‌های دیگری در محدوده‌ی دمایی کمتر از ۶۰۰°C ظاهر می شد که در شکل دیده نمی شود. همچنین در مورد ناخالصی‌های فلزی، بسته به عنصر موجود باید پیک‌هایی در دماهای مختلف دیده می شد. عملاً در نمودار فقط یک پیک مربوط به خود نانوالماس دیده می شود.

پیک کوچک اولیه در دمای بسیار پایینی ظاهر شده و علت آن به درستی برای نویسنده‌گان مشخص نمی باشد. لذا می توان نتیجه گرفت که ماده اولیه خلوص بالایی داشته و کیفیت مناسبی دارد.

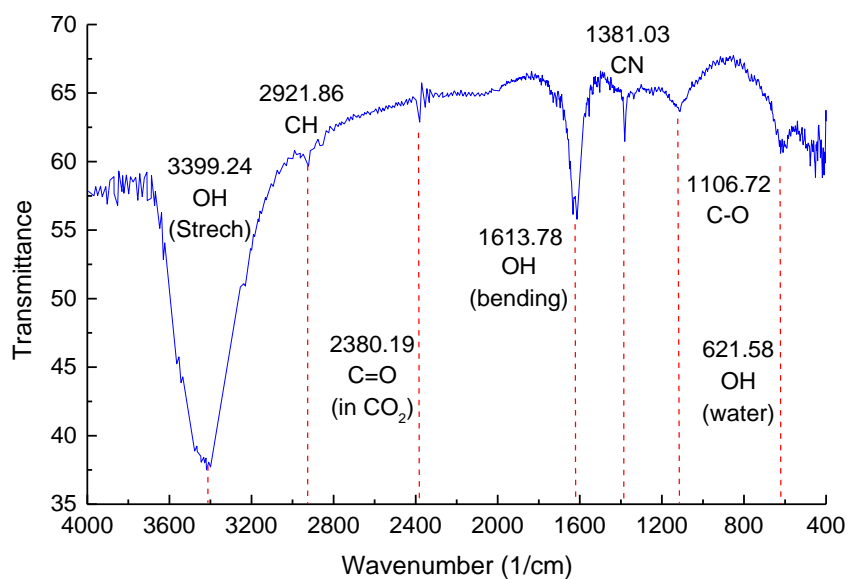
تصویر TOM نمونه‌های تولید شده با روش آسیاکاری در شکل ۴ دیده می شود. از مقایسه بین ساختار نمونه M-f15-t15 با M-f15-t30 (شکل ۴ الف و ب) و نمونه M-f25-t15 با نمونه M-f25-t30 (شکل ۴ ج و د) می توان به تأثیر زمان آسیاکاری پی برد. همچنین از مقایسه ساختار نمونه‌های M-f15-t15 با نمونه M-f25-t15 (شکل ۴ الف و ج) و نمونه M-f15-t30 با نمونه M-f25-t30 (شکل ۴ ب و د) به اثر فرکانس آسیاکاری پی برد.

جدول ۱. نام و مشخصات نمونه‌های پوشش تولید شده

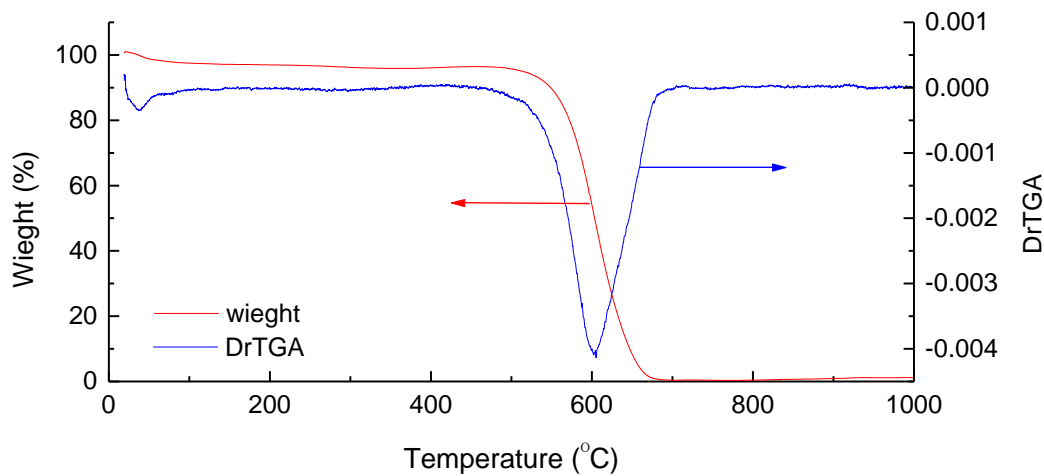
نام نمونه	روش مخلوط کردن	ضخامت پوشش (μm)	زمان (min)	فرکانس (Hz)
M-f15-t15	آسیاکاری	۲۵/۶۴	۱۵	۱۵
M-f15-t30	آسیاکاری	۴۷/۵۰	۳۰	۱۵
M-f25-t15	آسیاکاری	۵۵/۲۸	۱۵	۳۰
M-f25-t30	آسیاکاری	۳۰/۹۹	۳۰	۳۰
U-t30	فراصوتی		۳۰	-
U-t60	فراصوتی		۶۰	-
U-t90	فراصوتی		۹۰	-



شکل ۱. تصوير TEM نانوذرات خریداری شده.

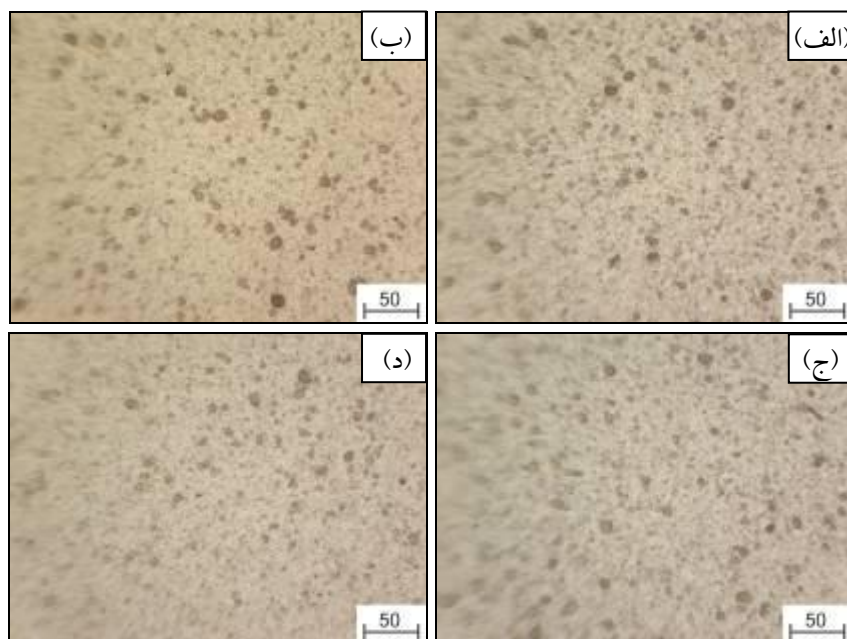


شکل ۲. طيف FTIR نانوذرات خریداری شده



شکل ۳. منحنی TGA نانوذرات خریداری شده.

اثر فرایندهای مختلف پراکندهسازی بر ساختار پوشش نانوکامپوزیتی پلی اکریلیک تقویت شده با نانوماس



شکل ۴. اثر زمان بر ساختار پوشش‌های تولید شده به روش آسیاکاری. (الف) نمونه M-f15-t15، (ب) نمونه M-f15-t30، (ج) نمونه M-f30-t15 و (د) نمونه M-f30-t30.

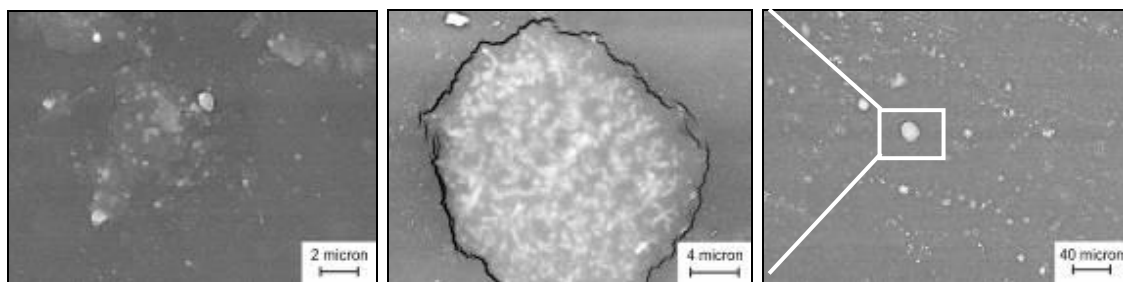
بر اساس شکل ۴ مشخص است که زمان آسیاکاری تأثیر کمتری نسبت به فرکانس آسیاکاری دارد. در فرکانس ۱۵Hz، افزایش زمان از ۱۵ به ۳۰min تأثیر چندانی بر ساختار ندارد (شکل ۴ الف و ب) ولی در فرکانس ۲۵Hz، افزایش زمان تأثیر چشم‌گیرتری دارد (شکل ۴ ج و د). همین امر در مورد فرکانس نیز صادق است. یعنی در زمان کوتاه () افزایش فرکانس از ۱۵ به ۲۵Hz تأثیر کمی داشته اما در زمان ۳۰min افزایش فرکانس تأثیر شدیدتری دارد. از مقایسه تصاویر ۴ الف و د به تأثیر هم‌زمان افزایش زمان و فرکانس می‌توان پی برد که چشم‌گیر است. در شکل ۵ تصویر SEM نمونه MM-f25-t30 دیده می‌شود. آگلومره شدن ذرات در این تصاویر کاملاً مشخص است.

در شکل ۶ تأثیر مدت زمان فرایند فراصوتی بر ریزساختار نمونه‌های پوشش دیده می‌شود. بر اساس تصاویر مشخص است که زمان آسیاکاری تأثیر زیادی بر پراکنده‌سازی ذرات ندارد. بر اساس تصاویر چنین به نظر می‌آید که با افزایش مدت زمان فراصوتی از ۳۰ به ۶۰min کیفیت پراکنده‌سازی ابتدا بهبود یافته و سپس با افزایش از ۶۰ به ۹۰min افت می‌کند.

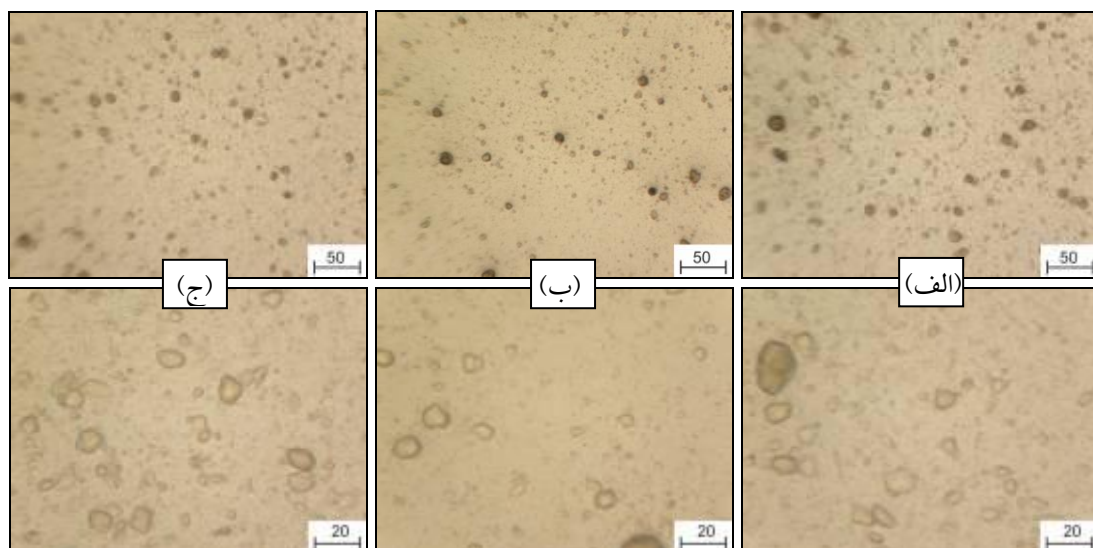
بر اساس نتایج حاصله مشخص است که نانوذرات الماس خریداری شده با تغییر پارامترهای مطالعه شده کیفیت پراکنش مناسبی نداشته و به شدت کلوخه‌ای می‌شود. علت آن اندازه ذرات بسیار کوچک نانوماس مورد استفاده، حضور بعضی از گروه‌های عاملی سطحی (مثل گروه کربونیل) یا حتی حضور

چهارمین همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژی و جامعه علمی ريخته گری ايران

کربن غير الماسی باشد. مهم‌ترین عامل در کلوخه‌ای شدن ذرات برای پراکنش آن در محیط‌های قطبی حضور کربن غير الماسی ذکر شده است [۱۴]. برای از بین بردن آن از عملیات حرارتی (اکسیداسیون) در هوا استفاده می‌شود. همچنین حضور بعضی از گروه‌های عاملی سطحی (مثل کربونیل) کلوخه‌ای شدن را تشدید می‌کند. می‌توان با انجام عملیات سطحی مناسب شرایطی را محیا ساخت تا گروه‌های عاملی خاصی که با زمینه پلیمری سازگار هستند در سطح نانوذرات تولید کرد. این گروه‌های عاملی می‌توان تأثیر بسیاری بر کیفیت پراکندگی ذرات در محیط پلیمری دارند [۱۵]. استفاده از عامل ترساز سازگار با زمینه پلیمری روش دیگری است که در مقالات به طور موفقیت آمیزی از آن استفاده شده است [۱۹].



شکل ۵. تصاویر SEM از نمونه MM-f25-t30 در بزرگ‌نمایی‌های مختلف.



شکل ۶. مقایسه ساختار پوشش‌های تولید شده با روش فراصوتی با زمان‌های مختلف در دو بزرگ‌نمایی. زمان مخلوط سازی بر حسب min (الف) ۳۰، (ب) ۶۰ و (ج) ۹۰ می‌باشد.

۵. مراجع

1. A.S. Khanna. *Asian Journal of Experimental Science* **21** (2008) 25-32.
2. S. Zhou, L. Wu, *Composite Interfaces* **16** (2009) p.281-292.
3. S. Zhou, L. Wu, J. Sun, W. Shen, *Progress in Organic Coatings* **45** (2002) 33-42.
4. M.M. Jalili, S. Moradian, H. Dastmalchian, A. Karbasi, *Progress in Organic Coatings* **59** (2007) 81-87.
5. B. Ahmadi, M. Kassiriha, K. Khodabakhshi, E.R. Mafi, *Progress in Organic Coatings* **60** (2007) 99-104.
6. L.-P. Sung, J. Comer, A.M. Forster, H.Hu, B. Floryancic, L. Brickweg, R.H. Fernando, *Journal of Coating Technology Research* **5** (2008) 419-430.
7. H.-J. Song, Z.-Z. Zhang, X.-H. Men, *Composites A* **39** (2008) 188-194.
8. S. Dutta, N. Karak, J.P. Saikia, B.K. Konwar, *Bioresource Technology* **100** (2009) 6391-6397.
9. K. Yusoh, J. Jin, M. Song, *Progress in Organic Coatings* **67** (2010) 220-224.
10. A. M. Schrand, S. A. Ciftan Hens, O. A. Shenderova, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **34** (2009) p.18-74.
11. Y. Hu, O. Shenderova, Z. Hu, C.W. Padgett, D.W. Brenner, *Reports on Progress in Physics* **69** (2006) p.1847-1895.
12. Y. Gogotsi, *Carbon Nanomaterials*, Taylor and Francis Group, NW, USA, 2006.
13. O. A. Shenderova, D. M. Gruen, *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties, and Applications*, William Andrew Publishing, NW, USA, 2006.
14. O. Shenderova, I. Petrov, J. Walsh, V. Grichko, V. Grishko, T. Tyler, G. Cunningham, *Diamond & Related Materials* **15** (2006) 1799-1803.
15. K.D. Behler, A. Stravato, V. Mochalin, G. Korneva, G. Yushin, Y. Gogotsi, *acsnano* **3** (2009) 363-369.
16. S. Ida, T. Tsubota, S. Tanii, M. Nagata, Y. Matsumoto, *Langmuir* **19** (2003) 9693-9698.
17. A. Kruger, F. Kataoka, M. Ozawa, T. Fujino, Y. Suzuki, A.E. Aleksenskii. *Carbon* **43** (2005) 1722-1730.
18. A. Krueger, M. Ozawa, G. Jarre, Y. Liang, J. Stegk, L. Lu, *phys. stat. sol.* **204** (2007) 2881-2887.
19. Olylamin paper

Effects of different dispersing processes on the structure of polyacrylic/nanodiamond nanocomposites coatings

**S.A. Sajjadi*, S.M. Zebarjad, M. Abbasi, M. Mohammad-Taheri,
M.H. Avazkonande-Gharavol**

**Department of Materials science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, 91775-1111, Iran*

(sajjadi@ferdowsi.um.ac.ir.)

Abstract

Nanodiamond is used as reinforcement particles in polymeric coatings because of high hardness. But uniform dispersing of these particles in the polymeric matrix suffers from agglomeration of particles. In this paper, effects of different dispersing processes on the structure of polyacrylic/nanodiamond nanocomposites coatings were investigated. To disperse nanodiamonds in polyacrylic two methods including mechanical milling and sonication were used. In the former, effects of milling time and frequency and in the latter, effects of sonication time on dispersion of nanodiamonds were studied. Final structure were evaluated by means of optical and electron microscopes. It has been concluded that mechanical milling is more effective and size of the discrete particles in this process are so smaller than the other. Among parameters used in this process, milling frequency has more pronounced effects than milling time.

Keywords: nanocomposite coating, nanodiamond, polyacrylic, mechanical milling, sonication