

رفتار سایشی نانوکامپوزیت‌های زمینه اپوکسی حاوی نانوصفحات گرافن اصلاح سطحی شده

حسام امیربگی

دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان

اسماعیل توحیدلو*

استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان

حامد خسروی

استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان

چکیده

در تحقیق حاضر، رفتار سایشی نانوکامپوزیت‌های زمینه اپوکسی حاوی نانوصفحات گرافن مورد بررسی قرار گرفت. در گام نخست، سطح نانوصفحات گرافن با ترکیب سیلانی ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان (3-APTMS) اصلاح شد و در ادامه، تأثیر افزودن مقادیر مختلف (۰، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ درصد وزنی) نانوغرافن اصلاح سطحی شده و همچنین نقش عملیات اصلاح سطحی گرافن بر رفتار تریبولوژیکی نمونه‌های نانوکامپوزیتی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این تحقیق نشان داد که بهترین خواص سایشی در نمونه حاوی ۰/۳ درصد وزنی نانوغرافن اصلاح سطحی شده با کاهش به ترتیب حدود ۴۰ درصد و ۶۸ درصد در ضریب اصطکاک و نرخ سایش در مقایسه با نمونه اپوکسی حاصل شد. همچنین نتایج این تحقیق نشان‌دهنده این مورد بود که عملیات سطحی نانوصفحات گرافن با ترکیب سیلان می‌تواند نقش بسیار موثری را در بهبود رفتار سایشی نانوکامپوزیت نهایی ایفا کند و در نمونه حاوی ۰/۳ درصد وزنی گرافن، عملیات اصلاح سطحی باعث کاهش ۴۸ درصدی نرخ سایش و ۲۸ درصدی ضریب اصطکاک در مقایسه با نمونه اصلاح سطحی نشده شد. مکانیزم‌های مربوطه در ارتباط با نقش نانوصفحات گرافن در بهبود رفتار سایشی زمینه‌های اپوکسی پیشنهاد شد. **واژه‌های کلیدی:** نانوکامپوزیت، نانوصفحات گرافن، اصلاح سطحی، رفتار سایشی.

Wear behavior of epoxy based nanocomposites reinforced by surface modified graphene nanoplatelets

H. Amirbeygi

Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

E. Tohidlou

Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

H. Khosravi

Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

Abstract

In the present study, the tribological response of graphene (Gr)-epoxy nanocomposites was investigated. At the first step, the surface of Gr nanoplatelets was modified with 3-aminopropyltrimethoxy silane (3-APTMS), then the influence of silane modified Gr (SGr) loading (0, 0.05, 0.1, 0.3 and 0.5 wt.%) and surface functionalization on the tribological response of specimens was assessed. Approximately 40% and 68% decreases in coefficient of friction and wear rate of epoxy matrix, respectively, were observed at 0.3 wt.% SGr loading. Also, the results revealed remarkable decreases of 28% and 48% in the coefficient of friction and wear rate of 0.3 wt.% SGr loaded specimen compared to that specimen containing 0.3 wt.% unmodified Gr. The possible mechanisms behind the reinforcing effects of Gr in the epoxy matrix were proposed.

Keywords: Nanocomposites, Graphene nanoplatelets, Surface modification, Wear behavior.

۱- مقدمه

منحصر به فردش از جمله سفتی و استحکام فوق‌العاده بالا، سطح ویژه بزرگ (حدود $2630 \text{ m}^2/\text{g}$) و ساختار دوبعدی هگزگونال آن بسیار مورد توجه محققان مختلف قرار گرفته است [۹و۸].

با توجه به تمایل زیاد نانوصفحات گرافن نسبت به تجمع در زمینه [۱۰] روش‌های مختلفی برای پراکنده کردن مطلوب آن‌ها در زمینه‌های پلیمری پیشنهاد شده‌اند که از آن جمله می‌توان به روش‌های پلیمریزاسیون درجا [۱۱]، روش محلولی [۱۲] و روش ذوبی [۱۳] اشاره کرد. از سوی دیگر، چسبندگی سطحی بین نانوغرافن و زمینه پلیمری باید به عنوان یک موضوع مهم در نظر گرفته شود، این بدان علت است که فصل مشترک نانوپرکن‌های و زمینه نقش بسیار اساسی را در انتقال بار از زمینه به تقویت‌کننده ایفا می‌کند. برای رسیدن به خواص مکانیکی مطلوب در نانوکامپوزیت، ضروری است که نانوصفحات

رزین‌های اپوکسی با توجه به ویژگی‌های منحصر به فردشان شامل خواص مکانیکی خوب، چسبندگی عالی همراه با مقاومت شیمیایی و حرارتی به طور گسترده در صنایع مختلف مانند هوافضا، دریایی، خودرو و دفاعی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱و۲]. در سال‌های اخیر، تلاش‌های بسیار زیادی در ارتباط با ساخت نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری حاوی نانوپرکن‌های مختلف (مانند نانورس، نانولوله‌های کربنی، نانوالیاف کربن، نانوسیلیکا و غیره) به منظور بهبود خواص مکانیکی محصول نهایی صورت گرفته است [۳-۶]. در این میان، نانوصفحات گرافن انتخابی مناسب در ارتباط با اصلاح زمینه‌های پلیمری به شمار می‌روند. از زمان کشف نانوغرافن در سال ۲۰۰۴ توسط جیم و همکارانش در دانشگاه منچستر [۷]، این ماده با توجه به خواص

* نویسنده مکاتبه کننده، آدرس پست الکترونیکی: etohidlou@eng.usb.ac.ir

گرافن چسبندگی خوبی را با زمینه پلیمری داشته باشند [۱۴]. تاکنون در این ارتباط تحقیقات قابل توجهی به منظور اصلاح سطح نانوغرافن صورت گرفته است که از آن جمله می‌توان به مواردی همچون اصلاح شیمیایی، اصلاح الکتروشیمیایی و برهمکنش π - π (پیوند پای) اشاره کرد [۱۴-۱۶]. پیوند پای نوعی پیوند کووالانسی است که در آن دو حلقه یک اوربیتال با دو حلقه اوربیتالی دیگر همپوشانی می‌کنند. اصلاح سطح نانوصفحات گرافن اثرات مثبتی را در خواص مکانیکی نانوکامپوزیت نهایی ایجاد می‌کند که توسط برخی از نویسندگان گزارش شده است [۱۷-۲۰]. در میان روش‌های مورد استفاده در این حوزه، عوامل جفت‌کننده سیلانی مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. به عنوان مثال، وان و همکاران [۲۱] تاثیر مقادیر مختلف اکسید گرافن (GO) و همچنین اکسید گرافن اصلاح سطحی شده با ترکیب سیلانی را بر روی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های زمینه اپوکسی مورد بررسی قرار دادند و نشان دادند که استحکام و مدول کششی نانوکامپوزیت حاوی ۰/۲۵ درصد وزنی اکسید گرافن سیلانی به ترتیب ۱۰ و ۴۸ درصد در مقایسه با نمونه حاوی اکسید گرافن اصلاح نشده بیشتر است. در تحقیقی دیگر [۲۲]، نشان داده شد که اکسید گرافن حاوی همزمان گروه‌های کربوکسیل COOH- و آمینی NH₂- تاثیر تقویت‌کنندگی بیشتری را در مقایسه با اکسید گرافن معمول و یا تنها دارای گروه کربوکسیل برای کامپوزیت‌های زمینه اپوکسی دارد. لی و همکارانش [۲۳] نشان دادند که پراکندگی صفحات گرافن در زمینه بیسمالئیمید به دلیل اصلاح سطحی آن با عامل سیلانی به خوبی بهبود یافته است.

تاکنون تلاش‌های زیادی برای توسعه نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری حاوی نانوفیلرهای سرامیکی به منظور بهبود عملکرد تریبولوژیکی آن‌ها صورت گرفته است [۲۴ و ۲۵]. علت انجام تحقیقات گسترده در این ارتباط آن است که کامپوزیت‌های پلیمری به علت دارابودن مقاومت سایشی بالا و همچنین روش ساخت آسان به عنوان جایگزینی مطلوب به جای مواد فلزی به شمار می‌روند. وانگ و همکارانش [۲۶]، رفتار تریبولوژیکی کامپوزیت‌های زمینه پی‌وی‌سی حاوی گرافن چندلایه را مورد مطالعه قرار دادند و نشان دادند که حضور این نانوصفحات می‌تواند تا حد زیادی ضریب اصطکاک و نرخ سایش زمینه پلیمری را کاهش دهد. شن و همکاران [۲۷]، عملکرد تریبولوژیکی نانوکامپوزیت اکسید گرافن-اپوکسی با درصدهای وزنی کم GO در محدوده ۰/۰۵ تا ۰/۵ درصد را مورد بررسی قرار دادند و نشان دادند که مقاومت سایشی زمینه پلیمری به طور قابل توجهی افزایش یافته است. وارد کردن ۰/۵ درصد وزنی GO به زمینه اپوکسی باعث آن شده که نرخ سایش به میزان حدود ۹۰ تا ۹۴ درصد نسبت به اپوکسی کاهش یابد. اثر افزودن اکسید گرافن عامل‌دار شده با Octadecylamine بر رفتار سایشی زمینه اپوکسی توسط شاه و همکارانش مورد مطالعه قرار گرفت [۲۸]. بهبود رفتار تریبولوژیکی که در این تحقیق مشاهده شده به تشکیل یک لایه انتقالی و به هم پیوسته در سطح بین ساینده و همچنین بهبود خواص مکانیکی نمونه ناشی از حضور اکسید گرافن عامل‌دار ارتباط داده شده است. لیو و همکارانش [۲۹] خواص تریبولوژیکی نانوکامپوزیت ترموست پلی‌آی‌مید/GO را مورد بررسی قرار دادند و نشان دادند که حضور GO باعث بهبود خواص اصطکاک و مقاومت سایشی زمینه پلی‌آی‌مید می‌شود.

مقدار GO لازم برای حصول خواص تریبولوژیکی مطلوب در نانوکامپوزیت، ۳ درصد وزنی گزارش شده است. مطابق مطالعات انجام شده، تاکنون تحقیق جامعی در ارتباط با رفتار تریبولوژیکی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-نانوغرافن اصلاح سطحی شده با ترکیب سیلانی آمینی یافت نشد. بنابراین، اهداف اصلی این تحقیق شامل بررسی تاثیر اصلاح سطحی نانوصفحات گرافن و همچنین درصد وزنی آن‌ها در زمینه بر رفتار تریبولوژیکی نانوکامپوزیت حاصله می‌باشد.

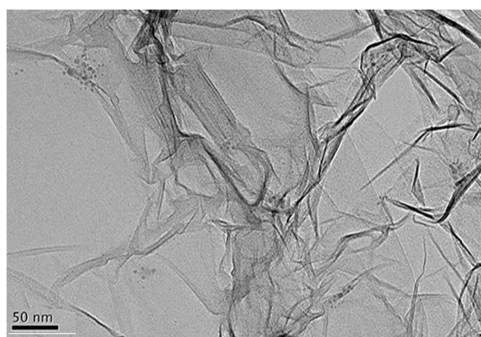
۲- روش آزمایش

۲-۱- مواد اولیه

در این تحقیق از رزین اپوکسی اپون ۸۲۸ که از بیسفونل A و اپی کلروهیدرین تولید می‌شود (محصول شرکت کوم هو کره) به عنوان فاز زمینه استفاده شد که در جدول ۱ برخی از مهمترین مشخصات آن آورده شده است. از نانوصفحات گرافن (خلوص ۹۹/۵ درصد) با ضخامت ۱۸۸-۲ nm (کمتر از ۳۲ لایه) و سطح ویژه ۱۵۰-۲۰۰ m²/g از محصولات شرکت یو اس نانومتريال آمریکا به عنوان فاز تقویت‌کننده استفاده شد که در شکل ۱ تصویر میکروسکوپی الکترونی عبوری آن نشان داده شده است. ترکیب سیلانی ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان (APTMS-۳) از محصولات شرکت مرک آلمان با فرمول ساختاری C₆H₁₃NO₃Si به منظور اصلاح سطحی نانوصفحات گرافن مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۱- مشخصه‌های رزین اپوکسی اپون ۸۲۸ مطابق کاتالوگ شرکت سازنده

مشخصه	مقدار
میزان گروه اپوکسید	۵۴۲۰-۵۲۶۰ mmol/kg
لزجت دینامیکی در ۲۵ °C	۱۲-۱۴ Pa.s
چگالی	۱۱۶۰ Kg/m ³



شکل ۱- تصویر میکروسکوپی الکترونی عبوری از نانوصفحات گرافن

۲-۲- اصلاح سطحی نانوصفحات گرافن

در این تحقیق، سطح نانوصفحات گرافن با ترکیب آمینی APTMS اصلاح شد. برای این منظور، ۰/۵ گرم نانوغرافن در ۱۰۰ سی‌سی محلول اتانول-آب (۹۵-۵) با استفاده از همزن‌نایز پرپی به مدت ۱۰ دقیقه پراکنده شدند. در ادامه APTMS با نسبت وزنی برابر با نانوغرافن به ترکیب قبلی اضافه شد و در ادامه سوسپانسیون حاصله در دمای ۰C

۲-۵- آنالیز طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

برای مشخص کردن پیوندهای شیمیایی روی سطح نانوصفحات گرافن قبل و بعد اصلاح سطحی از طیفسنج تبدیل فوریه مادون قرمز مدل جاسکو-۴۶۰۰، استفاده شد. دامنه عدد موج مورد مطالعه cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ با رزولوشن cm^{-1} ۴ بود.

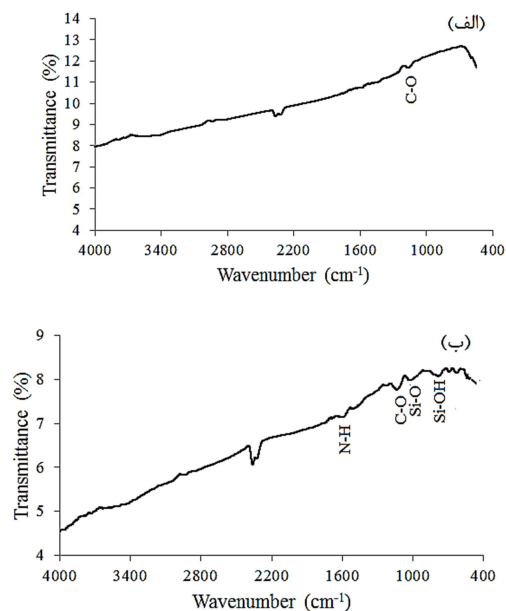
۲-۶- مطالعه سطح سایش

برای مطالعه سطح نمونه‌ها پس از انجام آزمون سایش و همچنین تشخیص مکانیزم‌های موجود در این ارتباط از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^۱) مدل KYKY 3900 EM استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج طیفسنجی FTIR

طیف‌های FTIR مربوط به نانوصفحات گرافن قبل و بعد از انجام عملیات اصلاح سطحی با ترکیب سیلانی 3-APTES در شکل ۳ آورده شده است. همان‌طور که در شکل ۳الف (طیف مربوط به نانوغرافن اولیه) مشاهده می‌شود قله موجود در عدد موج حدود cm^{-1} ۱۱۲۰ مربوط به پیوند C-O است [۳۳] که این مورد نشان‌دهنده آن است که گرافن اصلاح نشده، شامل گروه‌های عاملدار اکسیژن می‌باشد. پس از انجام عملیات اصلاح سطحی، همان‌طور که در شکل ۳ب نشان داده شده است



شکل ۳- نتایج FTIR مربوط به نانوصفحات گرافن الف) قبل و ب) بعد انجام عملیات سطحی

- 1- Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy
- 2- Scanning electron microscope

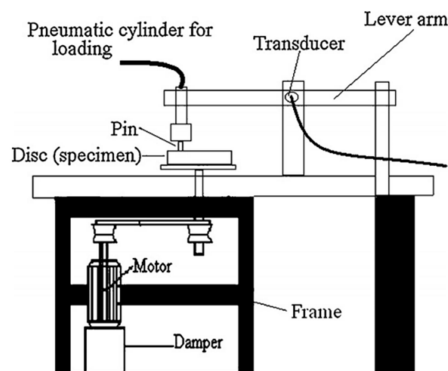
۸۰ به مدت ۱۲ ساعت تحت عملیات رفلکس با سرعت همزدن ۱۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. در این حالت، میزان pH مخلوط در محدوده ۴/۵ تنظیم شد [۳۱ و ۳۰]. مخلوط حاصله به منظور جداسازی نانوصفحات گرافن اصلاح شده تحت عملیات سانتریفوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت و پس از دو مرتبه شست و شوی نانوغرافن‌ها با اتانول، خشک کردن آن‌ها در آون به مدت ۵ ساعت صورت گرفت.

۲-۳- ساخت نمونه‌های نانوکامپوزیتی

برای ساخت نمونه‌های نانوکامپوزیتی، تلفیقی از روش‌های همزدن مکانیکی و استفاده از امواج فراصوت به کار گرفته شد. در ابتدا، مقادیر مختلف نانوصفحات گرافن اصلاح شده (۰/۵، ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ درصد وزنی) در رزین اپوکسی با استفاده از یک همزن مکانیکی دور بالا با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه توزیع شدند. در ادامه، به منظور از بین بردن کلوخه‌های نانوذرات و حصول یک پراکندگی مطلوب از آن‌ها در زمینه، مخلوط حاصله تحت توان ۱۲۰ W به مدت یک ساعت در معرض امواج فراصوت (دستگاه ساخت شرکت فاپن ایران) قرار گرفت. در طی این عملیات، به منظور حفظ دمای مخلوط در محدوده $^{\circ}\text{C}$ ۴۵ از مخلوط آب و یخ استفاده شد. پس از این مرحله، مخلوط به مدت ۲۰ دقیقه تحت عملیات گاززدایی قرار گرفت و عامل پخت به سیستم با نسبت وزنی ۱۰۰ به ۱۰ (اپوکسی به هاردنر) اضافه شد. در نهایت، ریخته‌گری مخلوط حاصله در داخل قالب سیلیکونی صورت گرفت.

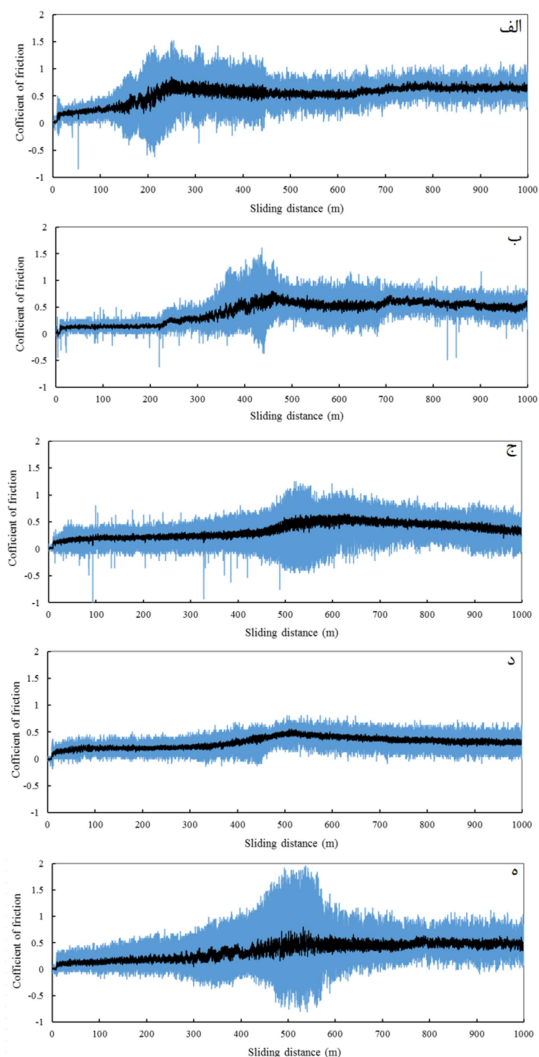
۲-۴- آزمون سایش

آزمون سایش بر روی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پین بر روی دیسک (مطابق شکل ۲) در شرایط آزمایشگاهی انجام شد. نمونه‌ها به صورت دیسکی با ضخامت ۵ mm و قطر ۳۰ mm بودند. شرایط آزمون شامل استفاده از بار نرمال ۲۰ N و سرعت چرخش ۴۰۸ دور در دقیقه در مسیر دایره‌ای با شعاع ۱۱/۷ میلی‌متر، مسافت لغزش ۱۰۰۰ متر و سرعت لغزش ۰/۵ m/s بود. پین مورد استفاده از جنس فولاد ۵۲۱۰۰ با سختی HRC ۶۴ و دارای قطر ۵ میلی‌متر و ارتفاع ۲۰ میلی‌متر بود. میزان نرخ سایش نمونه‌ها با اندازه‌گیری وزن نمونه‌ها قبل و بعد از هر آزمون محاسبه شد. همچنین مقادیر ضریب اصطکاک نمونه‌ها نیز گزارش شد.



شکل ۲- طرحواره از دستگاه سایش مورد استفاده در این تحقیق [۳۲]

کم اکسیدگرافن را مورد بررسی قرار دادند و شاهد افزایش ضریب اصطکاک نمونه‌ها با ورود اکسید گرافن در زمینه اپوکسی بودند که این نتیجه را به مورفولوژی چروکیده سطح نانوغرافن نسبت دادند که باعث آن می‌شود که سطح نمونه در مقایسه با اپوکسی خالص زبرتر شود.



شکل ۴- تغییرات ضریب اصطکاک با مسافت لغزش برای نمونه‌های حاوی به ترتیب الف) صفر ب) ۰/۰۵ ج) ۰/۱ د) ۰/۳ و ه) ۰/۵ درصد وزنی نانوصفحات گرافن اصلاح شده

با توجه به نمودارهای شکل ۴ مشاهده می‌شود که ضریب اصطکاک در مسافت‌های کوتاه پایین بوده و با افزایش مسافت افزایش پیدا می‌کند. علت آن است که در مسافت‌های پایین هنوز گرمای موضعی در فصل مشترک پین و نمونه پایین است بنابراین ضریب اصطکاک پایین بوده و با افزایش مسافت و تخریب سطح به علت افزایش گرمای ناشی از اصطکاک، میزان ضریب اصطکاک در مسافت‌های بالا افزایش می‌یابد.

قله‌های جدیدی در طیف FTIR گرافن اصلاح شده در اعداد موج 1074 cm^{-1} و 802 cm^{-1} ظاهر شده‌اند که به ترتیب مربوط به پیوندهای Si-OH و Si-O می‌باشند [۳۴ و ۳۵]. علاوه بر این، پیکی در محدوده عدد موج 1548 cm^{-1} قابل مشاهده است که این پیک به تغییر شکل درون صفحه‌ای N-H نسبت داده می‌شود [۳۶ و ۳۷]. تمامی این مشاهدات حکایت از ایجاد یک پیوند موفق بین 3-APTES و نانوغرافن دارند. عاملدار کردن شیمیایی نانوغرافن در ادامه می‌تواند موجب بهبود چسبندگی سطحی آن با زمینه اپوکسی از طریق ایجاد پیوندهای کووالانسی شود.

۲-۲-۳- نتایج آزمون سایش

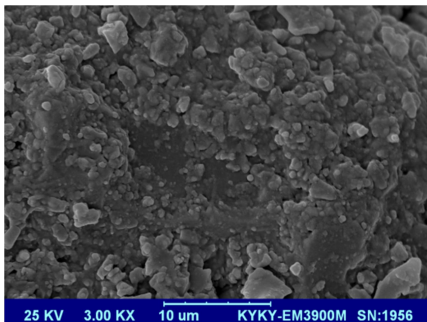
۳-۲-۱- تأثیر درصد وزنی نانوغرافن اصلاح شده

در شکل ۴ نحوه تغییرات ضریب اصطکاک در طول آزمون سایش نمونه‌های نانوکامپوزیتی با درصدهای وزنی مختلف نانوغرافن اصلاح سطحی شده نشان داده شده است. برای مقایسه بهتر نتایج و نشان دادن تأثیر درصد وزنی نانوغرافن، میانگین ضریب اصطکاک برای هر کدام از نمونه‌ها محاسبه شد که خلاصه نتایج آن به صورت نمودار در شکل ۵ نشان داده شده است.

بر اساس نتایج حاصله، افزودن نانوغرافن اصلاح شده اثر قابل توجهی بر کاهش میزان ضریب اصطکاک زمینه اپوکسی گذاشته است و در مقدار ۰/۳ درصد وزنی نانوغرافن، بیشترین میزان کاهش در ضریب اصطکاک (به میزان حدود ۴۰ درصد) در مقایسه با نمونه اپوکسی مشاهده می‌شود. دلیل چنین مشاهده‌ای را می‌توان با سه اثر مثبت نانوصفحات گرافن در زمینه پلیمری توضیح داد. مورد اول به خاصیت روان‌کنندگی بالای نانوغرافن برمی‌گردد که نتیجتاً باعث افزایش میزان روانکاری نمونه نانوکامپوزیتی در حضور نانوغرافن می‌شود. بنابراین، در چنین سیستمی، ضریب اصطکاک کمتر از اپوکسی خالص است. دلیل دوم این است که رسانایی گرمایی نمونه در حضور نانوغرافن افزایش می‌یابد و این موجب کاهش دما در فصل مشترک پین ساینده و نمونه نانوکامپوزیتی می‌شود. با قرار گرفتن نمونه در معرض سایش خشک، دمای سطح پین ناشی از تجمع گرمای اصطکاکی افزایش می‌یابد، به طوری که اصطکاک چسبنده افزایش می‌یابد [۲۴]. دمای سطح تماس تا حد زیادی می‌تواند خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری را تحت تأثیر قرار دهد و در نتیجه روی مقاومت به سایش آن‌ها اثرگذار باشد. نانوصفحات گرافن به علت دارا بودن هدایت حرارتی خیلی بالاتر در مقایسه با اپوکسی می‌توانند باعث جلوگیری از ایجاد تمرکز گرمایی در اثر اصطکاک شوند و در نتیجه مانع نرم‌شدن و تخریب زمینه اپوکسی شوند. سومین دلیل به ایجاد یک لایه انتقالی در سطح ساینده برمی‌گردد که افزایش وزن مشاهده شده بین پس از آزمون سایش بر روی نمونه‌های نانوکامپوزیتی، شاهدهی آشکار برای این مورد است. هنگامی که لایه انتقالی روی سطح ساینده تشکیل می‌شود، در ادامه سایش بین سطح نانوکامپوزیت مورد مطالعه با فیلم روی پین ساینده صورت می‌گیرد و لایه ایجاد شده بر روی سطح ساینده به عنوان عاملی در کاهش ضریب اصطکاک عمل می‌کند.

یافته‌های فوق گرچه با مشاهدات برخی محققان در توافق است [۲۶ و ۲۹] اما با نتایج شن و همکاران [۲۷] در تطابق نیست. این محققان رفتار تریبولوژیکی نانوکامپوزیت‌های زمینه اپوکسی در مقادیر

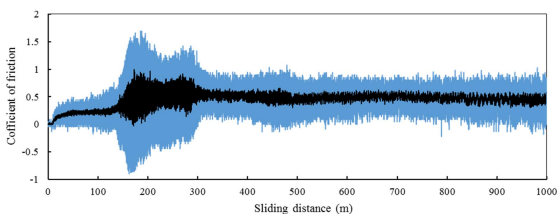
افزایش نرخ سایش و ضریب اصطکاک برای نمونه با مقادیر بالاتر نانوگرافن را می‌توان به شکل‌گیری شبکه ناپیوسته زمینه در این حالت (شکل ۷) و همچنین مشکل بودن خروج گازهای تولید شده در طی مرحله پخت کامپوزیت نسبت داد [۳۸]. همچنین می‌توان به اثر ساینده کلوخه‌های گرافن در این ارتباط نیز اشاره کرد که باعث افزایش نرخ سایش و ضریب اصطکاک می‌شود.



شکل ۷- شکل‌گیری شبکه ناپیوسته زمینه در نانوکامپوزیت حاوی ۰/۵ درصد وزنی گرافن

۳-۲-۲- تأثیر اصلاح سطحی نانوصفحات گرافن

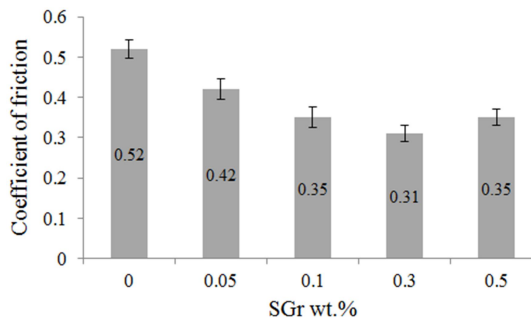
در این بخش هدف آن است تا تأثیر اصلاح سطحی نانوصفحات گرافن با ترکیب سیلانی 3-APTES را بر رفتار سایشی نمونه‌های نانوکامپوزیتی مورد بررسی قرار دهیم. بدین منظور رفتار سایشی دو نمونه نانوکامپوزیتی یکی حاوی ۰/۳ درصد وزنی نانوگرافن اصلاح شده و دیگری حاوی ۰/۳ درصد وزنی نانوگرافن اصلاح نشده با یکدیگر مقایسه شدند. در شکل ۸ نحوه تغییرات ضریب اصطکاک در طول آزمون سایش نمونه نانوکامپوزیتی با ۰/۳ درصد وزنی نانوگرافن اصلاح نشده نشان داده شده است که برای هدف این بخش باید با منحنی شکل ۴ مقایسه شود. در جدول ۲ نتایج آزمون سایش برای نمونه‌های مذکور به صورت خلاصه آورده شده است.



شکل ۸- تغییرات ضریب اصطکاک با مسافت لغزش برای نمونه‌های ۰/۳ درصد وزنی نانوصفحات گرافن اصلاح نشده

جدول ۲- نتایج آزمون سایش برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۳ درصد وزنی نانوگرافن اصلاح شده و نشده

گرافن اصلاح شده (۰/۳ درصد)	گرافن اصلاح نشده (۰/۳ درصد)	
۳/۶۳	۷/۰۳	نرخ سایش ($\times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$)
۰/۳۱	۰/۴۳	ضریب اصطکاک

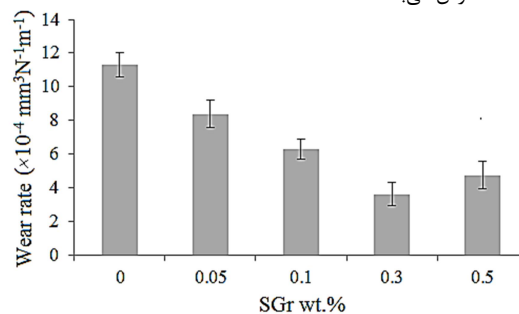


شکل ۵- تأثیر درصد وزنی نانوگرافن اصلاح شده بر ضریب اصطکاک میانگین نمونه‌های نانوکامپوزیتی

در شکل ۶ نحوه تغییرات نرخ سایش نمونه‌های نانوکامپوزیتی با درصد وزنی نانوگرافن اصلاح شده نشان داده شده است. لازم به ذکر است که نرخ سایش نمونه‌ها با استفاده از رابطه (۱) قابل محاسبه است [۲۶]:

$$k = \frac{\Delta m}{\rho \cdot F_N \cdot L} \quad (1)$$

در این رابطه، k نرخ سایش ($\text{mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$)، Δm کاهش جرم نمونه، ρ چگالی نمونه، F_N نیروی اعمالی و L مسافت لغزش می‌باشد.



شکل ۶- تغییرات نرخ سایش نمونه‌های نانوکامپوزیتی با درصد وزنی نانوگرافن اصلاح شده

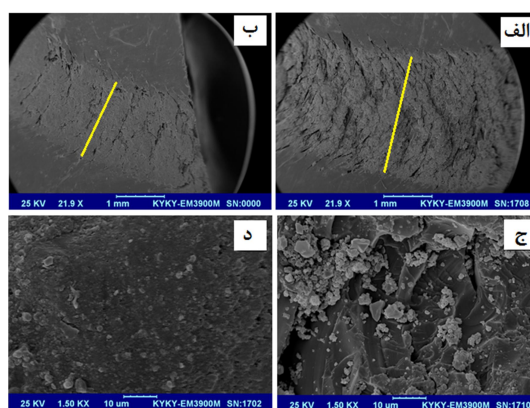
همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود نرخ سایش نانوکامپوزیت‌ها همواره کمتر از نمونه اپوکسی خالص است. بیشترین میزان کاهش نرخ سایش در مقایسه با نمونه اپوکسی مربوط به نمونه حاوی ۰/۳ درصد وزنی نانوگرافن اصلاح شده می‌باشد که در این حالت نرخ سایش نمونه حدود ۶۸ درصد نسبت به اپوکسی کاهش یافته است. دلایل مشاهده این رفتار را می‌توان در دو مورد زیر بیان داشت: اولاً همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده شد افزودن نانوگرافن باعث کاهش میزان ضریب اصطکاک نمونه اپوکسی شده که این به نوبه خود باعث کاهش شدید نیروی جانبی موثر بر روی سطح سایش می‌شود و ثانیاً نانوصفحات گرافن مانع از جوانه‌زنی و رشد میکروترک‌ها در زمینه شده که این به خاطر هندسه دوبعدی و مساحت سطح ویژه بالای نانوگرافن می‌باشد [۲۷ و ۲۸].

همان‌طور که در شکل‌های ۵ و ۶ مشاهده می‌شود، در مقادیر بالاتر نانوگرافن (۰/۵ درصد وزنی)، ضریب اصطکاک و نرخ سایش نمونه در مقایسه با نمونه حاوی ۰/۳ درصد وزنی نانوگرافن افزایش یافته است.

مطابق شکل های ۵ و ۶ میزان ضریب اصطکاک و نرخ سایش برای اپوکسی به ترتیب ۰/۵۲ و $10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ است. با افزودن ۰/۳ درصد وزنی نانوگرافن اصلاح نشده این مقادیر به ترتیب حدود ۱۷ و ۳۸ درصد کاهش و با افزودن ۰/۳ درصد وزنی نانوگرافن اصلاح شده به ترتیب حدود ۴۰ و ۶۸ درصد کاهش را نشان می دهند. این نتایج نشان دهنده این واقعیت است که اصلاح سطحی نانوگرافن تأثیر چشمگیری را در بهبود رفتار سایشی نمونه ها داشته است. زمانی که نانوصفحات گرافن با ترکیب سیلانی 3-APTES اصلاح می شوند در حقیقت گروه های آمینی بر روی سطح گرافن اضافه می شوند و با قرار گرفتن نانوگرافن اصلاح شده در زمینه اپوکسی واکنش بین گروه های آمینی و اپوکسید صورت می گیرد و از این طریق اتصال مطلوبی بین نانوگرافن و زمینه شکل می گیرد. اتصال بهتر بین زمینه و نانوصفحات گرافن انتقال بار از طریق فصل مشترک را بهبود می بخشد و از این طریق بهبود بیشتری در خواص سایشی نمونه ها قابل مشاهده است.

۳-۳- سطوح سایش

شکل ۹ نشان دهنده سطوح سایش نمونه اپوکسی (الف و ج) و نمونه نانوکامپوزیتی اپوکسی حاوی ۰/۳ درصد وزنی نانوگرافن اصلاح شده (ب و د) تحت بار ۲۰ نیوتن است. همان طور که از مقایسه شکل های الف و ب قابل مشاهده است پهنای ناحیه سایش برای نمونه اپوکسی خیلی بزرگتر از نمونه مشابه نانوکامپوزیتی است که اثر مثبت نانوگرافن را در کاهش پهنای ناحیه سایش نشان می دهد. سطح سایش نمونه اپوکسی خالص زیر و خشن است و علائم کندگی زیادی روی سطح نمونه قابل مشاهده است که این نشان دهنده سایش چسبنده است. اما در مقابل میزان سایش چسبنده در نمونه نانوکامپوزیتی به شدت کاهش می یابد. از سویی دیگر مشاهده سطح سایش نسبتاً هموار در ارتباط با نمونه حاوی نانوگرافن (مقایسه شکل ج و د) موید این واقعیت است که در حضور نانوگرافن خروج ماده از سطح به آسانی صورت نمی گیرد.



شکل ۹- سطوح سایش مربوط به (الف و ج) اپوکسی و (ب و د) اپوکسی حاوی ۰/۳ درصد وزنی نانوگرافن اصلاح سطحی شده

۴- نتیجه گیری

تحقیق حاضر با هدف بررسی رفتار سایشی نانوکامپوزیت های

اپوکسی/نانوگرافن صورت گرفت. متغیرهای مورد مطالعه در این تحقیق شامل اصلاح سطحی نانوگرافن و همچنین درصد وزنی آن بودند که تأثیر آن ها بر نرخ سایش و ضریب اصطکاک نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله در این تحقیق را می توان به صورت خلاصه در موارد زیر بیان نمود:

- ۱- نتایج آزمون FTIR موید برهمکنش موفق بین نانوصفحات گرافن و ترکیب سیلانی 3-APTMS در شرایط تحقیق حاضر بود.
- ۲- اصلاح سطحی نانوصفحات گرافن تأثیر بسزایی را در بهبود رفتار سایش نمونه های نانوکامپوزیتی داشت به طوری که در درصد وزنی ۰/۳ درصد، نمونه حاوی نانوگرافن اصلاح شده در حدود ۴۸ و ۲۸ درصد کاهش به ترتیب در نرخ سایش و ضریب اصطکاک در مقایسه با نمونه حاوی نانوگرافن اصلاح نشده از خود نشان داد.
- ۳- در ارتباط با تأثیر درصد وزنی نانوگرافن، نمونه حاوی ۰/۳ درصد وزنی نانوگرافن عاملدار، بهترین رفتار تریبولوژیکی از لحاظ نرخ سایش و ضریب اصطکاک از خود نشان داد. به ترتیب حدود ۶۸ و ۴۰ درصد کاهش در نرخ سایش و ضریب اصطکاک در این حالت نسبت به نمونه اپوکسی اصلاح نشده مشاهده شد.
- ۴- مطالعه سطح سایش پس از آزمون با استفاده از SEM نشان دهنده آن بود که مکانیزم غالب سایش در نمونه اپوکسی، سایش چسبنده بوده که با افزودن نانوگرافن در زمینه از میزان آن به شدت کاسته شده است.
- ۵- نتایج این تحقیق موید این واقعیت است که افزودن نانوصفحات گرافن اصلاح سطحی شده در زمینه اپوکسی می تواند کمک شایانی را در بهبود رفتار سایشی آن داشته باشد.

۵- مراجع

- [1] May C. A., Epoxy resin: chemistry and technology, 2nd ed. New York, NY: Marcel Dekker, pp. 4-10, 1998.
- [2] Brydson J. A., "Plastics materials, 7th ed. London, UK: Butterworth-Heinemann, pp. 744-772, 1999.
- [3] Chen Z., Dai X. J., Magniez K., Lamb P. R., Leal D. R. C., Fox B. L., and Wang X., Improving the mechanical properties of epoxy using multiwalled carbon nanotubes functionalized by a novel plasma treatment, Composites: Part A, Vol. 45, pp. 145-152, 2013.
- [4] Rana S., Alagirusamy R., and Joshi M., Mechanical properties of epoxy reinforced with homogeneously dispersed carbon nanofiber, International Journal of Plastics Technology, Vol. 14, No. 2, pp. 224-233, 2010.
- [5] Conradi M., Zorko M., Kocijan A., and Verpoest I., Mechanical properties of epoxy composites reinforced with a low volume fraction of nanosilica fillers, Materials Chemistry and Physics, Vol. 137, pp. 910-915, 2013.
- [6] Shimpi N. G., and Mishra S., Influence of surface modification of montmorillonite on properties of PVC nanocomposites, Journal of Composite Materials, Vol. 45, No. 23, pp. 2447-2453, 2011.
- [7] Navoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., and Firsov A. A., Electric field effect in atomically thin carbon films, Science, Vol. 306, pp. 666-669, 2004.
- [8] Saravanan N., Rajasekar R., Mahalakshmi S., Sathishkumar T. P., Sasikumar K. S. K., and Sahoo S., Graphene and modified graphene-based polymer nanocomposites-A review, Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 33, No. 12, pp. 1158-1170, 2014.
- [9] Eqra R., Janghorbanand K., and Danesh Manesh H., Effect of number of graphene layers on mechanical and dielectric properties of graphene-epoxy nanocomposites, Plastics,

- Polymer, Vol. 54, pp. 1234-1242, 2013.
- [28] Shah R., Datashvili T., Cai T., Wahrmund J., Menard B., Menard K. P., Brostow W., and Perez J., Effects of functionalized reduced graphene oxide on frictional and wear properties of epoxy resin, *Materials Research Innovations*, Vol. 19, No. 2, pp. 97-106, 2015.
- [29] Liu H., Li Y., Wang T., and Wang Q., In situ synthesis and thermal, tribological properties of thermosetting polyimide/graphene oxide nanocomposites, *Journal of Materials Science*, Vol. 47, pp. 1867-1874, 2012.
- [30] Salon M. C. B., and Belgacem M. N., Hydrolysis-condensation kinetics of different silane coupling agents, *Phosph Sulfur Silicon*, Vol. 186, pp. 240-254, 2011.
- [31] Khosravi H., and Eslami-Farsani R., On the mechanical characterizations of unidirectional basalt fiber/epoxy laminated composites with 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane functionalized multi-walled carbon nanotubes-enhanced matrix, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 35, No. 5, pp. 421-434, 2016.
- [32] Akhlaghi F., and Zare-Bidaki A. Influence of graphite content on the dry sliding and oil impregnated sliding wear behavior of Al 2024-graphite composites produced by in situ powder metallurgy method, *Wear*, Vol. 266, pp. 37-45, 2009.
- [33] Brancato V., Visco A. M., Pistone A., Piperno A., and Iannazzo D., Effect of functional groups of multi-walled carbon nanotubes on the mechanical, thermal and electrical performance of epoxy resin based nanocomposites, *Journal of Composite Materials*, Vol. 47, No. 24, pp. 3091-3103, 2012.
- [34] Lee J. H., Rhee K. Y., and Park S. J., The tensile and thermal properties of modified CNT-reinforced basalt/epoxy composites, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, pp. 6838-6843, 2010.
- [35] Kim M. T., Rhee K. Y., Park S. J., and Hui D., Effects of silane-modified carbon nanotubes on flexural and fracture behaviors of carbon nanotube-modified epoxy/basalt composites, *Composites: Part B*, Vol. 43, pp. 2298-2302, 2012.
- [36] Wang C., Lan Y., Li X., Yu W., and Qian Y., Improving the mechanical, electrical, and thermal properties of polyimide by incorporating functionalized graphene oxide, *High Performance Polymers*, 2015. DOI: 10.1177/0954008315598818.
- [37] Shan S., Chen X., Xi Z., Yu X., Qu X., and Zhang Q., The effect of nitrile-functionalized nano-aluminum oxide on the thermomechanical properties and toughness of phthalonitrile resin, *High Performance Polymers*, Vol. 29, No. 1, pp. 113-123, 2017.
- [38] Mirzapour A., Asadollahi M. H., Baghshaei S., and Akbari M., Effect of nanosilica on the microstructure, thermal properties and bending strength of nanosilica modified carbon fiber/phenolic nanocomposite, *Composites: Part A*, Vol. 63, pp. 159-167, 2014.
- [10] Geng Y., Wang S. J., and Kim J. K., Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 336, pp. 592-598, 2009.
- [11] Liang J., Wang Y., Huang Y., Ma Y., Liu Z., Cai J., Zhang C., Gao H., and Chen Y., Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites, *Carbon*, Vol. 47, pp. 922-925, 2009.
- [12] Lee W. D., and Im S. S., Thermomechanical properties and crystallization behavior of layered double hydroxide/poly(ethyleneterephthalate)nanocomposites prepared by in-situ polymerization, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 45, pp. 28-40, 2007.
- [13] Weng W., Chen G., and Wu D., Transport properties of electrically conducting nylon 6/foiliated graphene nanocomposites, *Polymer*, Vol. 46, pp. 6250-6257, 2005.
- [14] Kuilla T., Bhadra S., Yao D., Kim N. H., Bose S., and Lee J. H. Recent advances in graphene based polymer composites, *Progress in Polymer Science*, Vol. 35, pp. 1350-1375, 2010.
- [15] Li D., Muller M. B., Gilje S., Kaner R. B., and Wallac G. G., Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nature Nanotechnology*, Vol. 3, pp. 101-105, 2007.
- [16] Liu J., Yang W., Tao L., Li D., Boyer C., and Davis T. P., Thermosensitive graphene nanocomposites formed using pyrene-terminal poly-mersmade by RAFT polymerization, *Journal of Polymer Science, Part A Polymer Chemistry*, Vol. 48, pp. 425-433, 2010.
- [17] Kumar S. K., and Cho J. W., Functionalized graphene nanoplatelets for enhanced mechanical and thermal properties of polyurethane nanocomposites, *Applied Surface Science*, Vol. 266, pp. 360-367, 2013.
- [18] Ashori A., Rahmani H., and Bahrami R., Preparation and characterization of functionalized graphene oxide/carbon fiber/epoxy nanocomposites, *Polymer Testing*, Vol. 48, pp. 82-88, 2015.
- [19] Lee C. Y., Bae J. H., Kim T. Y., Chang S.H., and Kim S.Y., Using silane-functionalized graphene oxides for enhancing the interfacial bonding strength of carbon/epoxy composites, *Composites: Part A*, Vol. 75, pp. 11-17, 2015.
- [20] Jing Q., Liu W., Pan Y., Silberschmidt V. V., Li L., and Dong Z., Chemical functionalization of graphene oxide for improving mechanical and thermal properties of polyurethane composites, *Materials and Design*, Vol. 85, pp. 808-814, 2015.
- [21] Wan Y. J., Gong L. X., Tang L. C., Wu L. B., and Jiang J. X., "Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide", *Composites: Part A*, Vol. 64, pp. 79-89, 2014.
- [22] Lee M. W., Wang T. Y., and Tsai J. L., Mechanical properties of nanocomposites with functionalized graphene, *Journal of Composite Materials*, 2016. DOI: 10.1177/0021998315625788.
- [23] Li W., Zhou B., Wang M., Li Z., and Ren R., Silane functionalization of graphene oxide and its use as a reinforcement in bismaleimide composites, *Journal of Materials Science*, Vol. 50, pp. 5402-5410, 2015.
- [24] Dasari A., Yu Z. Z., and Mai Y. W., Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites, *Materials Science and Engineering R*, Vol. 63, pp. 31-80, 2009.
- [25] Guo Q. B., Rong M. Z., Jia G. L., Lau K. T., and Zhang M. Q., Sliding wear performance of nano-SiO₂/short carbon fiber/epoxy hybrid composites, *Wear*, Vol. 266, pp. 658-665, 2009.
- [26] Wang H., Xie G., Zhu Z., Ying Z., Zeng Y., Enhanced tribological performance of the multi-layer graphene filled poly(vinyl chloride) composites, *Composites: Part A*, Vol. 67, pp. 268-273, 2014.
- [27] Shen X. J., Pei X. Q., Fu S. Y., and Friedrich K., Significantly modified tribological performance of epoxy nanocomposites at very low graphene oxide content, *Rubber and Composites*, Vol. 44, No. 10, pp. 405-412, 2015.