

# بررسی خواص حرارتی، مکانیکی و الکتریکی کامپوزیت‌های اپوکسی پر شده با نانولوله‌های کربنی اصلاح شده

## Investigation of thermal, mechanical and electrical properties of modified carbon nanotubes reinforced epoxy composites

حمیدرضا گلشن تفتی<sup>۱</sup>، محمد میرجلیلی<sup>۱\*</sup>، پیمان ولی پور<sup>۲</sup>

۱- یزد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۸۹۱۹۵-۱۵۵

۲- قائمشهر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائمشهر، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۳۵۹۵۳-۶۱۳

### چکیده

یکی از مشکلات استفاده از کامپوزیت‌های اپوکسی برهمکنش ضعیف میان نانولوله‌های کربنی و رزین اپوکسی می‌باشد. در این پژوهش، تاثیر عملیات سطحی کرونا بر خواص کامپوزیت‌های اپوکسی تقویت شده با نانولوله‌های کربنی مورد بررسی قرار گرفته است. ساختار شیمیایی سطحی و شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی با کمک طیف‌سنجی مادون قرمز و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. خواص حرارتی، مکانیکی، ویسکوالاستیک و رسانش نانوکامپوزیت‌ها نیز بررسی شد. نتایج بررسی نشان داد که اصلاح سطحی نانولوله‌های کربنی به کمک فرآیند کرونا از تجمع نانولوله‌های کربنی جلوگیری کرده و توزیع آن‌ها در ماتریس اپوکسی را بهبود می‌دهد. این امر می‌تواند منجر به افزایش برهم‌کنش‌های بین سطحی، بهبود پایداری حرارتی، خواص مکانیکی و رسانش الکتریکی نانوکامپوزیت شود.

### ۱- مقدمه

انجام شده که برای این منظور نیز انواع کامپوزیت‌ها، هیبریدهای نانویی و میکرونی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته‌است [۳ و ۴]. انواع رایج تقویت‌کننده‌های مورد استفاده در رزین‌های اپوکسی شامل الیاف شیشه، کولار و کربن هستند [۵]. الیاف شیشه دارای مزایایی همچون قیمت پایین، استحکام مناسب و چسبندگی خوب با زمینه است، گرچه به دلیل مضرات زیست‌محیطی آن توصیه نمی‌شوند [۶]. الیاف کولار به دلیل داشتن خواص استحکامی بالا در صنایع خاص مانند هوافضا و صنایع نظامی کاربرد وسیعی دارند، که در مقایسه با الیاف شیشه دارای قیمت بالاتری است [۷].

در چند سال گذشته افزودن نانوساختارهای کربنی نظیر نانولوله‌های کربنی، گرافن و الیاف کربنی به رزین‌های

در سال‌های اخیر کاربرد مواد کامپوزیتی پیشرفته در بسیاری از حوزه‌های مهندسی افزایش یافته است، این مواد کامپوزیتی دارای خواص مطلوبی نظیر وزن سبک، استحکام بسیار بالا و مقاومت در برابر خوردگی و شفافیت می‌باشند [۱]. از جمله پرکاربردترین مواد مورد استفاده در ساخت کامپوزیت‌ها پیشرفته، رزین‌های گرماسخت هستند. در این میان رزین اپوکسی دارای خواص مکانیکی عالی، چسبندگی مناسب، مقاومت مناسب در برابر عوامل شیمیایی می‌باشد [۲]. از معایب رزین اپوکسی شکنندگی، مقاومت ضعیف در برابر رشد ترک و مقاومت سایشی ضعیف است. مطالعات گسترده‌ای در خصوص افزایش استحکام، بهبود خواص مکانیکی و چقرمگی اپوکسی‌ها

### کلمات کلیدی

فرآیند کرونا،  
نانولوله‌های کربنی،  
پیوند بین سطحی،  
اپوکسی

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار: dr.mirjalili@iauyazd.ac.ir

کرونا استفاده شده است. رویکرد اصلی در تحقیق حاضر بررسی اثر فرآیند سطحی کرونا بر ارتقا خواص چسبندگی، مکانیکی، حرارتی و الکتریکی کامپوزیت اپوکسی/نانو لوله‌های کربنی می‌باشد.

## تجربیات

### مواد

رزین اپوکسی (Epon 828, E828) از یک شرکت محلی در یزد تهیه شده است. نانو لوله‌های کربنی چند دیواره (با طول  $5-10 \mu\text{m}$  و قطر خارجی  $7-15 \text{ nm}$ ) از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شد. تری اتیلن تترا آمین (TETA,  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ) به عنوان عامل پخت و استون ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) از شرکت Merck آلمان خریداری شدند.

### روش‌ها

#### اصلاح سطحی کرونا

برای فرآوری نانو لوله‌های کربنی از دستگاه کرونا با الکتروکترود سرامیکی ساخت شرکت پلاسما ایده آزما استفاده شده است. در ابتدا، جریان هوا با سرعت  $1/5 \text{ L/min}$  به محفظه دستگاه کرونا دمیده شد. سپس نانو لوله‌های کربنی در معرض تابش کرونا با شرایط  $300-100 \text{ W}$  در دامنه فرکانس  $19/8$  به مدت ۵ ثانیه تا ۳ دقیقه قرار گرفتند.

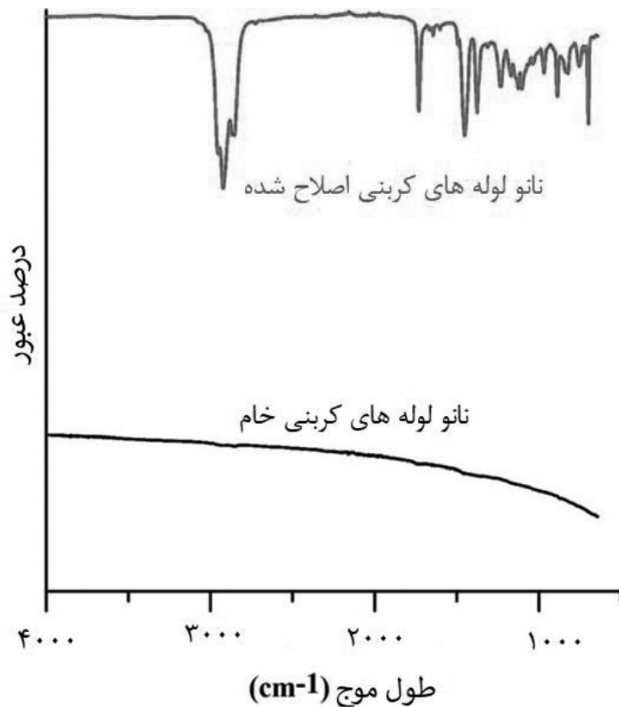
#### تهیه نانو کامپوزیت‌های اپوکسی

در ابتدا نانو لوله‌های کربنی عمل‌آوری شده با کرونا ( $0/5$  درصد وزنی - وزنی) در استون دیسپرس شده و به مدت ۴۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد. سپس رزین اپوکسی به این مخلوط اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۹۰ دقیقه بر روی هم‌زن مغناطیسی هم زده شد. پس از آن مخلوط تحت خلا در دمای  $90^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت قرار داده شده تا استون به طور کامل حذف گردد. عامل پخت TETA به مخلوط اضافه شده و به مدت ۱۵ دقیقه فرآیند هم زدن ادامه داده شد. بعد از گاززدایی در یک آن تحت خلا، مخلوط حاصل به قالب سیلیکونی منتقل شده و در دمای  $100^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت عملیات پخت انجام شد و در نهایت به مدت ۱۶ ساعت در دمای  $120^\circ\text{C}$  قرار گرفت. کامپوزیت اپوکسی حاوی نانو لوله‌های کربنی عمل‌آوری نشده و اپوکسی خالص نیز به روش مشابه تهیه شدند.

#### خصوصیت یابی نانو کامپوزیت‌ها

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM; SERON AIS-2100, South Korea) با ولتاژ شتاب‌دهنده  $15 \text{ kV}$  برای بررسی مورفولوژی نانو کامپوزیت‌های اپوکسی مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌ها با استفاده از پوشش‌دهنده پاششی با لایه نازکی از طلا پوشش داده شدند. آنالیز شیمیایی از سطح نانو لوله‌های کربنی خام و اصلاح شده با کرونا بر روی دستگاه طیف‌سنج ATR-FTIR با کریستال‌های  $458 \text{ ZnSe}$  (Nexus 670 spectrometer, Thermo Nicolet) در دامنه

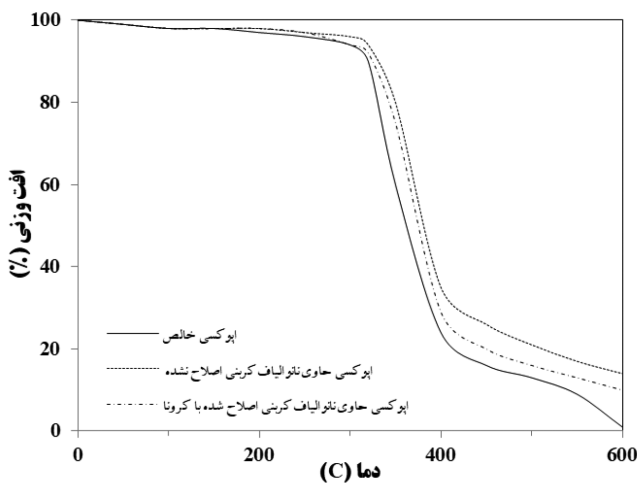
اپوکسی مورد توجه قرار گرفته‌اند. این نانو ساختارها به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، خواص الکتریکی، مکانیکی و حرارتی بالا از سوی بسیاری از پژوهشگران به عنوان یکی از تقویت کننده‌های منتخب برای ساخت نانو کامپوزیت‌های پلیمری با استحکام بالا و چند کاربردی مطرح شده‌اند [۸ و ۹]. اگرچه دو چالش مهم در خصوص استفاده از این نانو ساختارهای کربنی هنوز وجود دارد: (۱) دیسپرس شدن ضعیف در ماتریس پلیمری و (۲) برهم کنش بین سطحی ضعیف میان نانو ساختار کربنی و ماتریس پلیمری. برای مثال، نیروهای واندروالس ضعیف میان نانو لوله‌های کربنی موجب تجمع آن‌ها می‌شود و نانو لوله‌های کربنی توزیع مناسبی در ماتریس پلیمری نخواهند داشت [۱۰]. مساحت سطحی بالای نانو لوله‌های کربنی نیز به دلیل این تجمع یافتگی نیز کاهش می‌یابد [۱۱]. عملکرد و خواص کامپوزیت‌های تقویت شده با نانو ساختارهای کربنی به شدت وابسته به خواص اجزای سازنده (یعنی الیاف، پرکننده‌ها و ماتریس) و چسبندگی بین سطحی آن‌هاست [۱۲]. از اینرو ضروری است که روشی مناسب برای بهبود برهم کنش‌های بین سطحی پیشنهاد گردد. عامل دار کردن سطحی پرکننده‌های کربنی نه تنها یک روش مناسب برای بهبود توزیع پرکننده در ماتریس است، بلکه موجب می‌شود برهم کنش بین سطحی میان ماتریس و مواد تقویت کننده در سطح مولکولی تقویت گردد [۱۳]. روش‌های اصلاح فیزیکی سطح مانند بمباران یونی، پلاسما یا کرونا می‌تواند سازگاری میان ماتریس پلیمری و ذرات تقویت کننده را بهبود دهند [۱۴]. عمیات سطحی کرونا فرآیندی است که در آن گونه‌های گازی یونیزه شده پیرامون الکتروکترود با پتانسیل بیشتر ایجاد می‌شوند. در این اصلاح سطح ذرات یا ماتریس به کمک کرونا، گونه‌های یونیزه شده به سطح ذرات یا ماتریس منتقل می‌شوند، در نتیجه انرژی سطحی آن‌ها بواسطه ایجاد گروه‌های قطبی افزایش می‌یابد [۱۵]. ذکر این نکته نیز ضروری است که اجرای فرآیند کرونا به دلیل عدم نیاز به گاز و تجهیزات پیشرفته از نظر اقتصادی مقرون به صرفه‌تر از پلاسما است [۱۶]. در سال‌های اخیر، استفاده از فرآیند کرونا برای ماتریس پلیمری یا مواد پرکننده در مطالعات متعدد گزارش شده است. اواساکا و همکارانش به بررسی اثر فرآیند کرونا بر نشاسته و لاتکس استایرن-بوتادیان پرداختند، آن‌ها بیان داشتند که خواص ترشوندگی کامپوزیت حاصل بواسطه ایجاد گروه‌های قطبی کربوکسیل، کربونیل، هیدروکسیل و آلدهید افزایش یافته است [۱۷]. بهرامیان و همکارانش به مطالعه تاثیر عمیات کرونا بر کامپوزیت‌های تقویت شده با پلی اتیلن با وزن مولکولی بالا پرداختند و نتایج‌شان نشان داد که خواص خمشی تقویت شده و چقرمگی کامپوزیت‌ها افزایش یافته است [۱۸]. فتحی و همکاران خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلی استر تقویت شده با ذرات کربنی اصلاح شده به روش کرونا را بررسی نمودند [۱۰]. پوپلسکا و همکاران نشان دادند که فرآیند کرونا منجر به تغییر خواص سطحی و چسبندگی پلی اتیلن خطی با دانسیته پایین و نانو صفحه‌های گرافن شده است. آن‌ها بیان داشتند که برهم کنش‌های میان گونه‌های سطحی ایجاد شده بواسطه کرونا و سطح کامپوزیت پلی اتیلن خطی با دانسیته پایین و نانو صفحه‌های گرافن منجر به بهبود ترشوندگی کامپوزیت حاصل شده است [۱۹]. در این مطالعه برای اولین بار به منظور بهبود خواص کامپوزیت‌های اپوکسی/نانو لوله‌های کربنی از پیش فرآوری



شکل ۱- طیف FTIR نانو لوله‌های کربنی خام و اصلاح شده با کرونا.

#### خواص حرارتی

پایداری حرارتی نانو کامپوزیت‌ها بوسیله آنالیز TGA مطالعه شد. شکل (۲) افت وزنی TGA نمونه‌ها در فشار نیتروژن را نشان می‌دهد. این نمودار نشان می‌دهد که اپوکسی خالص در دمای  $315^{\circ}\text{C}$  تجزیه شده است. این در حالی است که رزین اپوکسی حاوی نانو لوله‌های کربنی اصلاح شده با کرونا در مقایسه با نمونه حاوی نانو لوله‌های کربنی خام دارای دمای تجزیه بالاتری است. این امر احتمالاً به دلیل برهم کنش قوی میان رزین اپوکسی و نانو لوله‌های کربنی اصلاح شده با کرونا می‌باشد، به واسطه این برهم کنش‌های قوی تحرک زنجیره‌های مولکولی در دماهای بالاتر کندتر خواهد بود.



شکل ۲- نمودار TGA اپوکسی و کامپوزیت‌های آن.

طول موج  $4000-600\text{ cm}^{-1}$  ثبت شدند.

آنالیز گرموزن سنجی (TGA) بر روی  $10$  میلی گرم از نانو کامپوزیت‌ها با دستگاه Toledo TGA/SDTA851 تحت فشار گاز نیتروژن و با سرعت جریان هوای  $50$  صورت گرفت. نمودارهای حرارتی در دامنه دمایی از صفر تا  $600^{\circ}\text{C}$  با دامنه حرارت‌دهی  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  ثبت شدند.

خواص مکانیکی نانو کامپوزیت‌ها با استفاده از دستگاه آزمون کشش الکترو مکانیکی (Galdabin, Sun 2,500, Italy) براساس استاندارد ASTM D412 تعیین شد. آزمایش استحکام ضربه ایزود در دستگاه ضربه U-F (Ueshima seisakusho, Japan) براساس استاندارد ASTM D256 با استفاده از نمونه‌های استاندارد انجام شد. دستگاه Mettler Toledo MTA نیز برای بررسی خواص حرارتی مکانیکی کامپوزیت‌ها استفاده شد. نمونه‌ها در فشار محیط با دامنه فرکانس ثابت  $10\text{ Hz}$  و نرخ حرارت‌دهی  $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$  در دامنه دمایی  $100^{\circ}\text{C} \pm$  آزمایش شدند. رسانش الکتریکی نانو کامپوزیت‌ها براساس استاندارد ASTM D257 با استفاده از یک هدایت‌سنج الکتریکی (Tettex Instruments, Switzerland) و منبع جریان مستقیم (Chauvin Arnoux, France) اندازه‌گیری شد.

#### نتایج و بحث

##### خواص شیمیایی سطح

خواص سطح مشترک میان نانو لوله‌های کربنی و ماتریس اپوکسی یک عامل تعیین کننده در خواص مکانیکی کامپوزیت‌های اپوکسی تقویت شده با نانو ساختارهای کربنی می‌باشد [۲۰]. معمولاً سطح نانو ساختارهای کربنی از نظر شیمیایی غیر فعال است، لذا جهت ایجاد پیوند شیمیایی مناسب با ماتریس رزین بایستی سطح آن‌ها را با روش‌های مناسب جهت ایجاد گروه‌های عاملی سطحی اصلاح نمود [۲۱]. اصلاح سطحی موجب می‌شود مساحت سطحی بواسطه ایجاد منافذ سطحی یا حفره‌ها افزایش یابد [۲۲]. در این مطالعه، فرآیند کرونا برای اصلاح سطحی نانو لوله‌های کربنی و بهبود خواص مکانیکی ماتریس اپوکسی پر شده با نانو لوله‌های کربنی به کار گرفته شده است. نتایج تایید کننده این فرضیه است که به کارگیری این عملیات موجب بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها از طریق بهبود چسبندگی بین سطحی میان ماتریس اپوکسی و نانو لوله‌های کربنی شده است.

طیف‌سنج ماودن قرمز ابزاری مناسبی برای شناسایی گروه‌های عاملی ایجاد شده بر روی نانو لوله‌های کربنی بعد از اجرای عملیات کرونا می‌باشد. طیف‌های ATR-FTIR نانو لوله‌های کربنی خام و اصلاح شده با کرونا در شکل (۱) نشان داده شده‌اند. در این طیف نمونه اصلاح شده با کرونا مشاهده می‌شود که پیک‌هایی مربوط به باندهای C-H ارتعاشی کششی در  $2956, 2922$  و  $2856\text{ cm}^{-1}$  پیوند کششی گروه‌های کربونیل در  $1730$  و ارتعاشی خمشی گروه‌های C-H در  $1460\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. این گروه‌های جدید موجب می‌شود که شیمی سطح و انرژی سطحی نانو لوله‌های کربنی تغییر یابد [۲۳]. در نتیجه بر خواص چسبندگی نانو لوله‌های کربنی تاثیر خواهد گذاشت.

جدول ۱- فرمول تهیه نانو کامپوزیت‌های اپوکسی و خواص فیزیکی، مکانیکی و الکتریکی آن‌ها.

نمونه	استحکام کششی (MPa)	مدول یانگ (GPa)	استحکام ضربه (MPa)	B <sub>σy</sub>	رسانایی (μS/cm)
اپوکسی خالص	۲۵/۳۰ ± ۳/۴	۲/۳۸ ± ۰/۱	۰/۶ ± ۰/۰۹	-	۰/۰۰۱۱
اپوکسی حاوی نانو لوله‌های کربنی	۲۷/۹ ± ۲/۱۲	۲/۶۱ ± ۰/۱۵	۰/۶۳ ± ۰/۱	- ۳۱/۸ ± ۲/۳۳	۱/۲۸
اپوکسی حاوی نانو لوله‌های کربنی اصلاح شده با کرنا	۳۴/۸ ± ۴/۰۵	۳/۸۱ ± ۰/۰۹	۰/۷۸ ± ۰/۰۸	۱۳/۵ ± ۴/۴	۲/۲۲

### خواص فیزیکی - مکانیکی

برهم کنش‌های بین سطحی میان تقویت کننده و ماتریس نقش بسزایی در خواص مکانیکی کامپوزیت حاصل خواهد داشت. استحکام کششی و مدول یانگ نانو کامپوزیت‌های اپوکسی از طریق منحنی تنش - کرنش محاسبه شدند، که در جدول (۱) آورده شده‌اند. در مجموع افزودن نانو لوله‌های کربنی، اصلاح شده یا اصلاح نشده در اپوکسی موجب شده تا استحکام کششی نانو کامپوزیت حاصل به دلیل افزودن یک جز سخت به ماتریس نسبتاً نرم اپوکسی افزایش یابد. افزودن نانو لوله‌های کربنی اصلاح شده به رزین اپوکسی موجب شده استحکام کششی در نمونه اصلاح نشده ۳۵/۳ MPa به دست آید، حال آن که استحکام کششی در نمونه اصلاح نشده با کرنا کمتر است (۲۷/۹ MPa). مدول کششی نانو کامپوزیت‌های حاوی نانو لوله‌های کربنی خام و اصلاح شده با کرنا نیز به ترتیب برابر ۲۶۱۰/۲۹ MPa و ۳۸۱۴/۷۱ MPa حاصل شد.

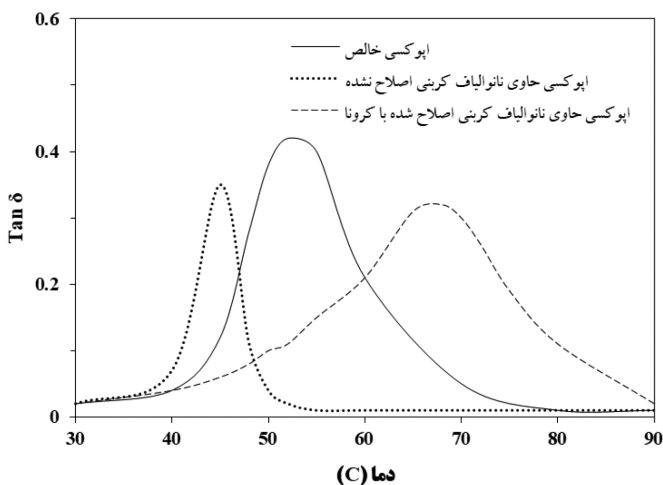
در این ارتباط یک مدل نظری برای کمی سازی ارتباط میان برهم کنش بین سطحی و استحکام کششی توسط Pukanszky پیشنهاد شده است [۲۳]:

$$\sigma_T = \sigma_{Tm} \frac{1 - \phi_f}{1 + 2.5\phi_f} \exp(B_{\sigma y} \phi_f) \quad (1)$$

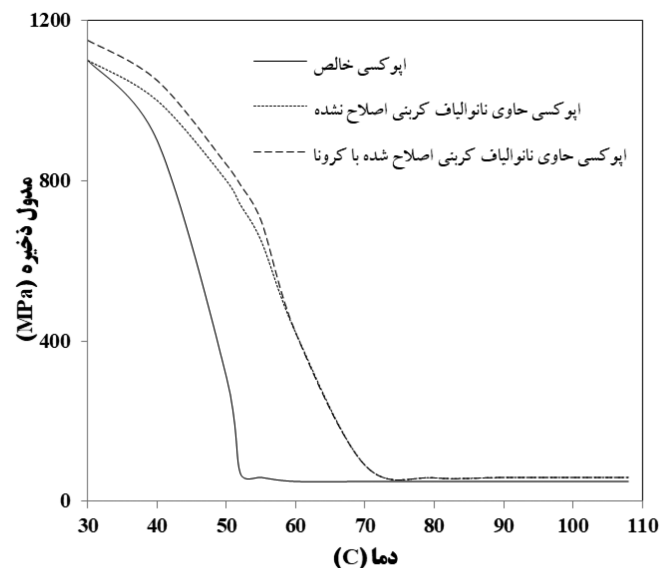
در این معادله  $\sigma_T$  و  $\sigma_{Tm}$  بیان کننده استحکام کششی نانو کامپوزیت و

ماتریس پلیمری است.  $\phi_f$  بیان کننده کسر حجمی پرکننده و B<sub>σy</sub> پارامتر برهم کنش بین سطحی است. در مجموع هرچه مقادیر بزرگتر باشند، به معنی آن است که برهم کنش بین سطحی قوی تر است. نتایج محاسبه شده نشان می‌دهد که مقادیر B<sub>σy</sub> نانو کامپوزیت‌های حاوی نانو لوله‌های کربنی اصلاح شده با کرنا بیشتر از نمونه‌های عمل آوری نشده هستند، که تایید کننده نقش عملیات سطحی کرنا در بهبود برهم کنش بین سطحی میان نانو لوله‌ها و ماتریس اپوکسی است. نتایج بررسی استحکام ضربه نمونه‌های اپوکسی خالص و نانو کامپوزیت‌های اپوکسی در جدول (۱) ارائه شده است. استحکام ضربه نمونه حاوی نانو لوله‌های کربنی ۵/۵٪ است. به این معنی که مقدار چقرمگی شکست ضربه در نانو کامپوزیت افزایش یافته است. تغییرات مدول ذخیره نمونه اپوکسی خالص و اپوکسی تقویت شده با نانو لوله‌های کربنی همراه با دما در شکل (۳) نشان داده شده است. در این شکل مشاهده می‌شود که مدول ذخیره نمونه‌ها همراه با افزایش دما کاهش یافته است. این امر به دلیل افزایش تحرک مولکولی زنجیره‌های پلیمری است. از سوی دیگر مشاهده می‌شود که افزودن نانو لوله‌های کربنی به دلیل مدول کشسانی بالا باعث افزایش مدول ذخیره اپوکسی در ناحیه شیشه‌ای شده است.

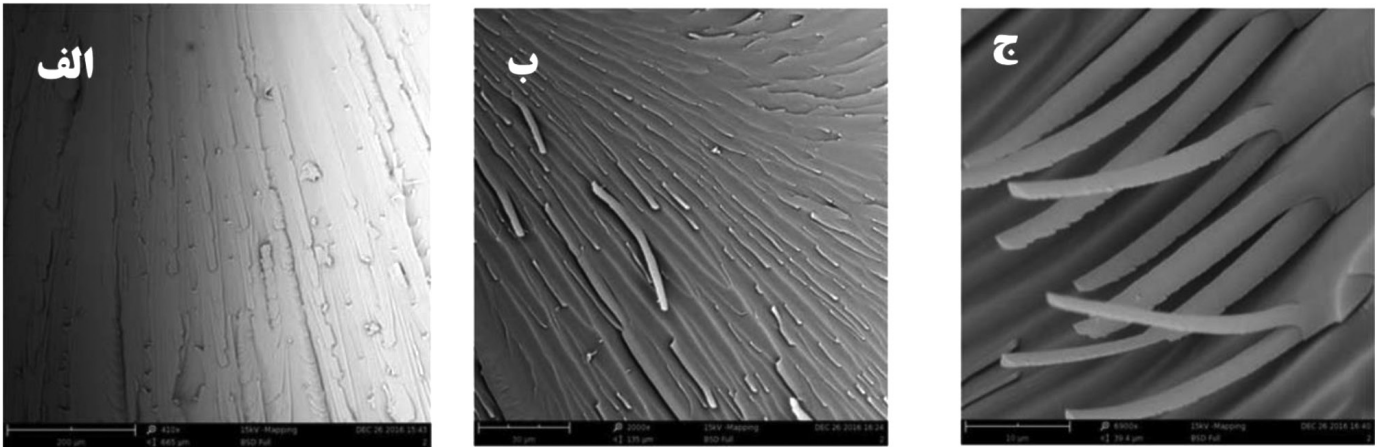
Tan δ معیاری نسبت افت مدول ذخیره است، که ضریب میرایی (damping factor) نامیده می‌شود. این شاخص معیاری برای بیان اتلاف انرژی در یک ماده است. در عمل، tan δ می‌تواند برای تشریح مدول مواد به کار برده شود. این شاخص در دامنه ۰° و ۹۰° قرار



شکل ۴- تغییر مقادیر ضریب میرایی کامپوزیت‌های مختلف در برابر دما.



شکل ۳- مدول ذخیره کامپوزیت‌های مختلف به عنوان تابعی از دما.



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از الف) نمونه اپوکسی خالص، ب) اپوکسی حاوی نانولوله‌های کربنی و ج) اپوکسی حاوی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با کرونا.

### شکل‌شناسی سطح

شکل‌شناسی سطوح شکسته شده از نمونه‌ها بعد از آزمایش کشش با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مشاهده قرار گرفت (شکل ۵). تصاویر نمونه اپوکسی خالص (شکل ۵ الف) نشان می‌دهد که سطح نمونه صاف و هموار است، که مشخصه یک پلیمر شکننده است. در شکل (۵ ب) که مربوط به نمونه اپوکسی حاوی نانولوله‌های کربنی خام است مشاهده می‌شود نانولوله‌های کربنی به واسطه اعمال نیروی فیزیکی از هم گسسته شده و از سطح ماتریس بیرون آمده‌اند، اصطلاحاً پدیده گسیختگی بین سطحی مشاهده می‌شود. این در حالی است که در نمونه‌های اپوکسی حاوی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با کرونا میزان نانولوله‌های بیرون زده از سطح کمتر است (شکل ۵ ج). این امر را نیز می‌توان به پیوندهای بین سطحی قوی میان نانولوله‌های کربنی و رزین اپوکسی ارتباط داد. از نتایج بالا می‌توان به این امر اشاره داشت که بواسطه اصلاح سطحی نانولوله‌های کربنی با کرونا، گروه‌های عاملی بر سطح ایجاد شده‌اند، که نه تنها موجب بهبود توزیع نانولوله‌های در ماتریس شده و بلکه پیوند بین سطحی نانولوله‌های کربنی با رزین اپوکسی را افزایش داده است.

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه تاثیر عملیات سطحی نانولوله‌های کربنی با استفاده از عملیات کرونا بر خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت‌های اپوکسی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که خواص سطحی و برهم‌کنش ماتریس/پرکننده با اعمال فرآیند کرونا تغییر یافته است. خواص فیزیکی نانوکامپوزیت‌ها نظیر استحکام، مدول و ضریب میرایی نیز بواسطه عملیات کرونا بهبود یافت. تصاویر میکروسکوپی نیز تایید کننده چسبندگی بهتر میان رزین اپوکسی و نانولوله‌های کربنی بود. نتایج نشان داد که چسبندگی بین نانولوله‌های کربنی و ماتریس رزین اپوکسی با اصلاح سطحی نانولوله‌های کربنی بهبود یافته است. علاوه بر آن، مدول ذخیره بعد از عملیات کرونا افزایش یافته است و نیروی خارجی در سطح مشترک به خوبی منتقل شده است. بنابراین

داشته و  $0^\circ$  به معنی ماده کاملاً کشسان و  $90^\circ$  یعنی ماده کاملاً ویسکوز است [۲۴].

در شکل (۴) ضریب میرایی ( $\tan \delta$ ) کامپوزیت‌های اپوکسی حاوی نانولوله‌های کربنی خام و اصلاح شده با کرونا به عنوان تابعی از دما نشان داده شده است. از روی این نمودار می‌توان مشاهده نمود که با نزدیک شدن به دمای شیشه‌ای کامپوزیت ضریب میرایی افزایش می‌یابد. افزودن نانولوله‌های کربنی خام موجب شده تا پیک ظاهر شده در نمودار به سمت دماهای پایین‌تر منتقل شود، این امر شاید به دلیل آن است که نانولوله‌های کربنی خام برهم‌کنش مناسبی با زنجیره‌های اپوکسی نداشته است. این در حالی است که در نمونه تقویت شده با نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با کرونا، پیک ظاهر شده به سمت دماهای بالاتر منتقل شده است که این امر بیان کننده افزایش دمای انتقال شیشه‌ای به دلیل چسبندگی بین سطحی بهتر میان نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با کرونا و ماتریس اپوکسی است.

### خواص رسانش الکتریکی

نتایج هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در جدول (۱) آورده شده است نتایج بیان می‌دارد که هدایت الکتریکی نمونه اپوکسی خالص بسیار پایین است، حدود  $(1/16 E-6 \mu S/cm)$ . افزودن نانولوله‌های کربنی در ماتریس اپوکسی موجب شده تا میزان رسانایی در نانوکامپوزیت ۳ برابر افزایش یابد. میزان رسانایی نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با کرونا حدود دو برابر نمونه حاوی نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده است. این امر بیان می‌دارد که عملیات کرونا تاثیر مثبتی بر رسانایی نمونه داشته است. می‌تواند بیان داشت که فرآیند کرونا از طریق ایجاد گروه‌های عاملی نه تنها موجب کاهش برهم‌کنش بین نانولوله‌های کربنی شده، بلکه برهم‌کنش بین نانولوله‌های کربنی - ماتریس پلیمر افزایش یافته است. بنابراین، تجمع بین نانولوله‌های کربنی کاهش یافته و توزیع آن‌ها در ماتریس پلیمری بهبود می‌یابد. از اینرو به دلیل توزیع مناسب نانولوله‌های کربنی در ماتریس پلیمری، یک مسیر رسانا در ماتریس ایجاد شده و الکترون‌ها به راحتی در شبکه پلیمر جا به جا می‌شوند.

فرآیند کرونا می‌تواند به عنوان یک شیوه موثر، کم هزینه و دوستدار محیط زیست برای تقویت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی مطرح شود.

## مراجع

- Dillingham, R. G., Oakley, B. R., Dan-Jumbo, E., Baldwin, J., Keller, R., Magato, J., Surface treatment and adhesive bonding techniques for repair of high-temperature composite materials, *J. Compos. Mater.*, 48, 853-859, 2014.
- Fiore, V., Scalici, T., Nicoletti, F., Vitale, G., Prestipino, M., Valenza, A., A new eco-friendly chemical treatment of natural fibres: Effect of sodium bicarbonate on properties of sisal fibre and its epoxy composites, *Compos. Part B Eng.*, 85, 150-160, 2016.
- Zhao, Y., Chen, Z. K., Liu, Y., Xiao, H. M., Feng, Q. P., Fu, S. Y., Simultaneously enhanced cryogenic tensile strength and fracture toughness of epoxy resins by carboxylic nitrile-butadiene nano-rubber, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 55, 178-187, 2013.
- Chatterjee, S., Wang, J. W., Kuo, W. S., Tai, N. H., Salzmann, C., Li, W. L., Hollertz, R., Nuesch F. A., Chu, B. T. T., Mechanical reinforcement and thermal conductivity in expanded graphene nanoplatelets reinforced epoxy composites, *Chem. Phys. Lett.*, 531, 6-10, 2012.
- Qi, B., Lu, S. R., Xiao, X. E., Pan, L. L., Tan, F. Z., Yu, J. H., Enhanced thermal and mechanical properties of epoxy composites by mixing thermotropic liquid crystalline epoxy grafted graphene oxide, *Express Polym. Lett.*, 8, 467-479, 2014.
- Li, Y., Pan, D., Chen, S., Wang, Q., Pan, G., Wang, T., In situ polymerization and mechanical, thermal properties of polyurethane/graphene oxide/epoxy nanocomposites, *Mater. Design*, 47, 850-856, 2013.
- Liu, R., Chen, Y., Ma, Q., Luo, J., Wei, W., Liu, X., Non-covalent functionalization of carbon nanotube using poly (vinylcarbazole)-based compatibilizer for reinforcement and conductivity improvement in epoxy composite, *J. Appl. Polym. Sci.*, 134, 45022, 2017.
- Prolongo, S. G., Gude, M. R., Ureña, A., Synthesis and characterisation of epoxy resins reinforced with carbon nanotubes and nanofibers, *J. Nanosci. Nanotech.*, 9, 6181-6187, 2009.
- Rafique, I., Kausar, A., Muhammad, B., Epoxy resin composite reinforced with carbon fiber and inorganic filler: Overview on preparation and properties, *Polym.-Plastics Technol. Eng.*, 55, 1653-1672, 2016.
- Fathi, B., Esfandeh, M., Soltani, A. K., Taghavian, H., Effect of corona discharge treatment on dynamic mechanical properties of unsaturated polyester/carbon fiber pultruded composites, *Polym.-Plastics Technol. Eng.*, 53, 162-166, 2014.
- Ghosh, P. K., Kumar, K., Chaudhary, N., Influence of ultrasonic dual mixing on thermal and tensile properties of MW-CNTs-epoxy composite, *Compos. Part B Eng.*, 77, 139-144, 2015.
- Yu, S. J., Hwang, E. B., Lee, E. B., Jeong, Y. G., Microstructures and electrical properties of composite films based on carbon nanotube and para-aramid containing cyano side group, *Fiber. Polym.*, 18, 342-348, 2017.
- Yuan, S., Zheng, Y., Chua, C. K., Yan, Q., Zhou, K., Electrical and thermal conductivities of MWCNT/polymer composites fabricated by selective laser sintering, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 105, 203-213, 2018.
- Upasani, P., Sreekumar, T. V., Gaikar, V. G., Jha, N., Preparation of ZnO/MWCNT/PP composite film and its application as multifunctional protective film, *Polym. Compos.*, 39, 157-170, 2018.
- Mallick, A., Mishra, P., Swain, S. K., The Effect of Functionalized MWCNT on Mechanical and Electrical Properties of PMMA Nanocomposites, In *Nanoelectronic Materials and Devices*, Springer, Singapore, pp. 1-9, 2018.
- Mirmehdi, S., Hein, P. R. G., de Luca Sarantópoulos, C. I. G., Dias, M. V., Tonoli, G. H. D., Cellulose nanofibrils/nanoclay hybrid composite as a paper coating: Effects of spray time, nanoclay content and corona discharge on barrier and mechanical properties of the coated papers, *Food Packag. Shelf Life*, 15, 87-94, 2018.
- Ovaska, S. S., Geydt, P., Rinkunas, R., Lozovski, T., Maldzius, R., Sidaravicius, J., Osterberg, M., Johansson, L. S., Backfolk, K., Corona treatment of filled dual-polymer dispersion coatings: Surface properties and grease resistance, *Polym. Polym. Compos.*, 25, 257-266, 2017.
- Bahramian, N., Atai, M., Naimi-Jamal, M. R., Ultra-high-molecular-weight polyethylene fiber reinforced dental compos-

- ites: Effect of fiber surface treatment on mechanical properties of the composites, *Dental Mater.*, 31, 1022-1029, 2015.
19. Popelka, A., Khanam, P. N., AlMaadeed, M. A., Surface modification of polyethylene/graphene composite using corona discharge, *J. Phys. D Appl. Phys.*, 51, 105302, 2018.
  20. Gantayat, S., Prusty, G., Rout, D. R., & Swain, S. K., Expanded graphite as a filler for epoxy matrix composites to improve their thermal, mechanical and electrical properties, *New Carbon Mater.*, 30, 432-437, 2015.
  21. Schröder, A., Klüppel, M., Schuster, R. H., Characterisation of Surface Activity of Carbon Black and its Relation to Polymer-Filler Interaction, *Macromolecul. Mater. Eng.*, 292, 885-916, 2007.
  22. Kowalczyk, D., Kamińska, I., Effect of corona discharge on the stability of the adhesion of thin silicone-organic coating to polyamide fiber surface made by the sol-gel method, *J. Coating. Technol. Res.*, 14, 1115-1125, 2017.
  23. Turcsanyi, B., Pukanszky, B., Tüdös, F., Composition dependence of tensile yield stress in filled polymers, *J. Mater. Sci. Lett.*, 7, 160-162, 1988.
  24. Ray, S. S., In *Environmentally friendly polymer nanocomposites: types, processing and properties*, Elsevier, 312-344, 2013.

# Investigation of thermal, mechanical and electrical properties of modified carbon nanotubes reinforced epoxy composites

Hamid Reza Golshan Tafti<sup>1</sup>, Mohammad Mirjalili<sup>1\*</sup>, and Peiman Valipour<sup>2</sup>

1. Department of Textile and Polymer Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University, Yazd, Iran, P.O. Box:89195-155

2. Department of Textile, Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran, P.O. Box:35953-613

## Abstract

Poor interaction between fillers and epoxy matrix is one of the major limitations to developing epoxy composites usage. In this study, effect of corona process on carbon nanotubes reinforced epoxy composite properties was evaluated. The structure and morphology of epoxy composites has been examined by scanning electron microscopy and its chemical structure has been elucidated by Fourier transform infrared spectroscopy. Thermal, mechanical and electrical properties of the prepared composites were also assessed. According to the results, it was found that the corona modification of carbon nanotubes resulted in breaking of fillers agglomerates and improved their dispersion. The mechanical properties and thermal stability of modified samples were improved with respect to unmodified ones. Moreover, the prepared epoxy composite possessed excellent electrical conductivity.

## Keywords

corona process,  
carbon nanotubes,  
surface interaction,  
epoxy

(\*) Address Correspondence to M. Mirjalili, E-mail: [dr.mirjalili@iauyazd.ac.ir](mailto:dr.mirjalili@iauyazd.ac.ir)