

## مروری بر تاثیر نانوصفحات گرافن بر رفتار فیزیکی - مکانیکی نانوکامپوزیت ها

## A review on the effect of nano Graphene on the physical- mechanical behavior of nanocomposites

البرز مجذوب حسینی<sup>۱</sup>، سارا سبحانی\*<sup>۲</sup>؛ سحر فتحي<sup>۱</sup>

۱- گروه پژوهشی توسعه فناوری شیمیایی آبادگران

۲- موسسه پژوهشی علوم، فناوری رنگ و پوشش

s.sobhani@abdgarangroup.com

## چکیده

در این تحقیق ویژگی های منحصر به فرد نانو صفحات گرافن و انواع روش های سنتز آن از گرافیت مرور شده است. همچنین تاثیر این نانو صفحات بر خواص مکانیکی پلیمرها خصوصا رفتار ویسکوالاستیک آن - ها بررسی شده است. نتایج مطالعات رئولوژیکی نشان می دهد افزایش مقدار گرافن در پلیمرها می تواند منجر به تغییر رفتار مایع به جامد گردد. تحقیقات نشان می دهد رفتار نانوکامپوزیت گرافن کاملا به نسبت منظر گرافن بستگی دارد و آستانه پرکولاسیون از لحاظ رئولوژیکی با افزایش نسبت منظر افزایش می یابد نتایج آزمون های دینامیکی - مکانیکی نیز نشان می دهد با افزایش گرافن، برهم کنش های بین پلیمر و نانوذره افزایش و حرکت زنجیرهای پلیمری در اطراف نانو ذرات کاهش می یابد و در نتیجه مدول ذخیره و اتلاف افزایش می یابد. تحقیقات بر روی درجه لایه لایه شدن گرافن نشان می دهد گرافنی که به خوبی درون ماتریس پلیمری پخش شده باشد، سبب افزایش مدول ذخیره، دمای انتقال شیشه ای و مدول اتلاف شود. خواص مکانیکی، مدول و چقرمگی نانوکامپوزیت های گرافن نیز به کیفیت پراکنش بستگی دارد. برخی تحقیقات نشان می دهد پراکنش یکنواخت و اتصالات قوی بین نانوذرات و پلیمر می تواند موجب افزایش تحمل تنش در پلیمر شود. البته در تحقیقات دیگری نیز نشان داده شده که هتروژینیتی زیاد می تواند موجب افت خواص شود. به طور کلی می توان گفت استفاده از گرافن، موجب افزایش مدول یانگ، استحکام کششی، خمشی و فشاری شود. مبحث چقرمگی نانو کامپوزیت گرافن بسیار چالش برانگیز است. در بیشتر مطالعات انجام شده چقرمگی نانوکامپوزیت از پلیمر کمتر است. البته گاهی نیز با افزایش میزان گرافن، چقرمگی افزایش می یابد، ولی باز هم از پلیمر خالص کمتر است.

واژه های کلیدی: نانوکامپوزیت، نانو گرافن، الاستومر، خواص مکانیکی

## ۱- مقدمه

یکی از مهمترین کاربردهای نانوذرات در حال حاضر، کامپوزیت های پلیمری می باشد. بدین ترتیب خواص خوب پلیمرها از جمله وزن سبک، انعطاف پذیری و شفافیت در کنار خواص عالی فیزیکی - مکانیکی نانوذرات قرار گرفته و نانوکامپوزیت حاصل ویژگی های منحصر به فردی پیدا می کند [۱-۳] تحقیقات اخیر در زمینه

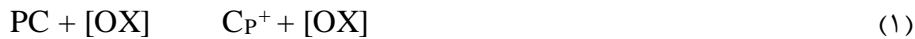
نانوکامپوزیت ها منجر به دستاوردهای پرباری در زمینه بهبود خواص مکانیکی، پایداری حرارتی، هدایت الکتریکی و گرمایی گشته است [۴-۷]. نانوصفحات گرافیت یک نوع نانوفیلر گرافیتی دو بعدی است که از لایه‌های به هم چسبیده گرافن تشکیل شده است. لایه‌های به هم چسبیده گرافن در فاصله ۰,۳۴ نانومتر از طریق نیروهای ضعیف وان دروالسی به یکدیگر پیوند شده‌اند [۳]. ضخامت نانوصفحات گرافیت در حد چند نانومتر بوده در حالیکه قطر آن‌ها می‌تواند تا چند هزار نانومتر باشد. این امر منجر به ایجاد سطح ویژه زیاد این نانو صفحات می‌شود. ضخامت و قطر این نانو صفحات می‌تواند به وسیله تکنیک‌های گوناگونی از جمله اکسیداسیون، اصلاحات حرارتی، اشعه ماکروویو، اولتراسونیک و غیره تغییر یابد [۸-۱۱]. نانو صفحات گرافیت در مقایسه با سایر نانوذرات دو بعدی مانند نانورس دانسیته پایین‌تر، رسانایی الکتریکی و حرارتی بالاتری دارد. بنابراین نانو صفحات گرافیت جهت بهبود خواص پلیمرها یک انتخاب ایده آل می‌باشد.

بر خلاف نانوذرات دیگر مانند نانو لوله‌های کربنی که هزینه تولید بسیار پر هزینه و زمان‌بری دارد و همچنین مصرف انرژی تولید آن بسیار بالا است، نانو صفحات گرافیت را می‌توان به روش‌های بسیار مقرون به صرفه‌ای از منابع طبیعی به دست آورد [۱-۲]. این امر موجب می‌شود نانو صفحات گرافیت به عنوان یک نانوذره مقرون به صرفه نسبت به نانوذرات دیگر خصوصاً نانولوله کربنی شناخته شود. در سال‌های اخیر، تلاش‌های بسیاری جهت تهیه نانو صفحات گرافن با تعداد کم صفحات صورت گرفته و از آن در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده شده است [۱۲-۱۶]. اما با توجه به پروسه تولید بسیار پیچیده و زمان بر گرافن تک لایه، این نوع تحقیقات هنوز نیازمند توجه و زمان است.

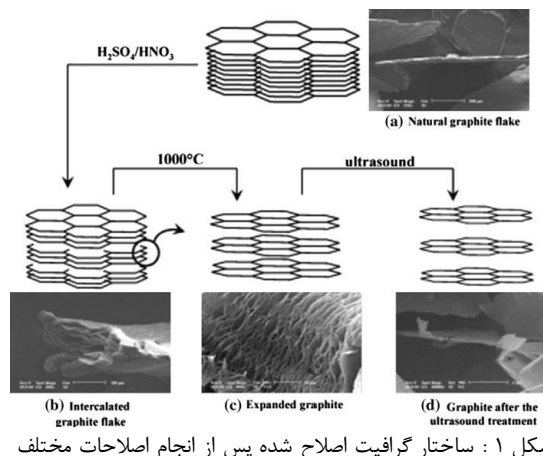
### تهیه نانو صفحات گرافیت

در تهیه و تولید نانو صفحات گرافیت دو روش عمده وجود دارد. آسیاب مکانیکی و جداسازی شیمیایی گرافیت. در فرآیند آسیاب مکانیکی، توده گرافیتی تحت ضربات آسیاب قرار گرفته و نیروهای وان دروالسی موجود در توده شکسته می‌شود. از نقاط ضعف این روش می‌توان به اندازه ذرات درشت و توزیع اندازه ذره گسترده اشاره نمود. این مشکل می‌تواند به وسیله روش‌های لایه لایه سازی<sup>۱</sup> بهبود پیدا کند. در این روش ترکیبات شیمیایی مختلفی در بین لایه‌های طبیعی گرافیت مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ترکیبات می‌تواند با یکدیگر واکنش داده و تولید حجم بالایی از گاز یا حرارت نماید و موجب جداسازی لایه‌های مختلف گرافیت شود. لایه لایه سازی اسیدی از رایج‌ترین و شناخته شده‌ترین روش‌های مورد استفاده در این زمینه می‌باشد. در این روش معمولاً گرافیت را در محلول اسید سولفوریک غلیظ دود شونده که حاوی ترکیبات اکسید کننده از قبیل اسید نیتریک غلیظ، پرمنگنات پتاسیم، پراکسید هیدروژن، ازن و غیره می‌باشد غوطه‌ور می‌سازند. روش لایه لایه سازی اسیدی می‌تواند با استفاده از روش واکنش فاز گازی و یا تکنیک الکتروشیمیایی نیز تهیه شود. معادلات شیمیایی مورد نظر در فرمول ۱ و ۲ نشان داده شده است.

<sup>1</sup> intercalation



در این معادله،  $p$  معرف تعداد اتم های کربن مورد نیاز جهت تشکیل ماکرو کاتیون ( $CP^+$ ) در لایه های کربنی می باشد.  $m$  نشان دهنده تعداد مولکول های اسیدی مورد نیاز جهت لایه سازی است. پروسه مورد نظر در دمای  $1000$  درجه ادامه می یابد و گرافیت به دلیل تشکیل مقادیر بسیار زیادی گاز شامل  $SO_2$  و  $H_2O$  به طرز گسترده ای انبساط می یابد. این پروسه تنها به  $20$  تا  $30$  ثانیه زمان نیاز دارد. انبساط حرارتی می تواند در محیط هوا یا نیتروژن انجام شود، البته در محیط نیتروژن اکسید گرافیت کمتری شکل می گیرد. در کنار انبساط حرارتی، اشعه ماکروویو نیز می تواند جهت تامین انرژی مورد نیاز انبساط گرافیت استفاده شود [17-18]. در سال های اخیر از امواج اولتراسونیک به مدت نسبتاً طولانی جهت شکست گرافیت انبساط یافته استفاده می شود. (شکل 1) نیروی اولتراسونیک و مدت زمان آن تاثیر زیادی روی سایز گرافیت انبساط یافته دارد.



شکل 1: ساختار گرافیت اصلاح شده پس از انجام اصلاحات مختلف

### تاثیر بر روی خواص ویسکوالاستیک پلیمرها

رفتار رئولوژیکی پلیمرها (از قبیل مدول ذخیره، اتلاف و ویسکوزیته) به شدت به ساختار و شکل گیری فیلرها بستگی دارد. افزایش مقدار گرافن در پلیمر می تواند منجر به تغییر رفتار مایع به جامد شود. به طور خاص، در مقادیر کم گرافن، مدول ذخیره کامپوزیت در فرکانس های پایین، وابسته به فرکانس است (مانند پلیمر خالص). با افزایش مقدار گرافن، شبکه گرافنی مرحله مرحله شکل می گیرد و وابستگی فرکانس در فرکانس های پایین از بین می رود. یعنی می توان گفت که رفتار کامپوزیت به جامد شبیه تر شده است [19]. در شکل 5 در همین زمان ویسکوزیته کمپلکس رفتار رقیق شونده با تنش<sup>2</sup> را نشان می دهد [19]. مقدار بحرانی این تغییر فاز کاملاً به نسبت منظر<sup>3</sup> گرافن توسط معادله 3 ارتباط دارد.

<sup>2</sup> Shear thinning

<sup>3</sup> Aspect ratio

$$Af = \frac{2r}{h} = \frac{3\phi sphere}{2\phi sphere} \quad (3)$$

$\emptyset$  از لحاظ رئولوژیکی آستانه پرکولاسیون است. در صورتی که گرافن به خوبی لایه لایه شده باشد، نسبت منظر آن در پلیمر افزایش می‌یابد و تعداد بیشتری گرافن را در خود جای می‌دهد. بنابراین مدول و ویسکوزیته بالا، همچنین آستانه پرکولاسیون پایین دور از انتظار نیست [۲۰]. به همین دلیل است که مقادیر بسیار بیشتری از میکروگرافیت نیاز است تا به مدول و ویسکوزیته‌ی مشابه نانوکامپوزیت گرافن با مقادیر کم رسید [۱۲، ۱۹]. در کنار پارامترهای فرآیندی، درجه لایه لایه شدن گرافن به شدت به برهم کنش‌های پلیمر و گرافن بستگی دارد. بنابراین سیستم‌های نانوکامپوزیت گرافن، آستانه پرکولاسیون متفاوتی از خود نشان می‌دهند. آزمون دینامیکی - مکانیکی جهت بررسی خواص ویسکوالاستیک نانوکامپوزیت‌های پلیمری در اطراف دمای انتقال شیشه‌ای استفاده می‌شود. در نانوکامپوزیت‌ها، پراکنش، وجود پیوندهای بین پلیمر و نانو فیلرها و غلظت نانوذره نقش مهمی در خواص دینامیکی - مکانیکی بازی می‌کند. همچنین به دلیل طبیعت دو بعدی و ساختار لایه‌ای گرافن، فاکتورهای ساختاری نیز در خواص نهایی نقش دارند. مدول ذخیره و اتلاف با افزایش مقادیر گرافن، افزایش می‌یابد. دلیل افزایش مدول ذخیره، برهم کنش‌های موجود بین ماتریس پلیمری و نانو ذرات است که می‌تواند از حرکت زنجیرهای پلیمری در اطراف نانو ذره جلوگیری کند که منجر به تشکیل لایه‌های بین فازی سخت تر می‌شود. گرافن مساحت ویژه زیادی دارد که جذب پلیمر را تسهیل می‌کند [۲۱-۲۵]. همچنین مدول بالای گرفتن موجب افزایش مدول نانوکامپوزیت می‌شود. البته همه این موارد تحت تاثیر پراکنش، اندازه ذرات و درجه لایه لایه شدن گرافن می‌باشد. پراکنش بهتر، ذرات ریزتر و درجات بالاتر لایه لایه شدن منجر به مؤثرتر بودن شبکه گرافنی و مدول بالاتر می‌شود. بهبود درجه لایه لایه شدن منجر به افزایش تعداد ذرات گرافن و در نتیجه و افزایش سطح ویژه مؤثر می‌شود. این عوامل موجب می‌شود که گرافنی که به خوبی در ماتریس پخش شده منجر به افزایش مدول ذخیره می‌شود به همین طریق این فاکتورها منجر به افزایش مدول اتلاف و دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود [۲۶-۳۰].

### خواص مکانیکی

استحکام، مدول و چقرمگی نانوکامپوزیت‌های پلیمری به کیفیت پراکنش و برهمکنش‌های بین پلیمر و نانو ذره بستگی دارد. پراکنش یکنواخت و اتصالات قوی بین نانو ذرات و پلیمر می‌تواند به تحمل تنش در پلیمر کمک می‌کند. البته در یک کامپوزیت چند فازی، هتروژنیته در مقایسه میکرو می‌تواند موجب افت خواص شود. این دو مقوله همواره با یکدیگر در رقابت می‌باشند. بیشتر مطالعات نشان می‌دهند با اضافه کردن گرافن مدول پلیمر افزایش می‌یابند. تاثیرات گرافن در ایزوترم‌های استحکام کششی، خمشی، تغییر طول تا پاره شدن در حالت‌های زیر در مقالات مختلف گزارش شده است: با افزایش مقدار گرافن استحکام کششی کاهش می‌یابد [۳۱]. با افزایش مقدار گرافن استحکام کششی افزایش می‌یابد [۳۲]. با افزایش مقدار گرافن، استحکام

تا نقطه غلظت بحرانی افزایش و سپس کاهش می‌یابد [۳۳]. مورد سوم، در مواقعی مطرح می‌شود که در مقادیر بالاتر گرافن، پراکنش به خوبی انجام نگرفته و مراکز تمرکز تنش ایجاد شده است. چگرمگی نانو کامپوزیت‌های گرافن بسیار چالش برانگیز است، در بیشتر مطالعات انجام گرفته چگرمگی نانو کامپوزیت از پلیمر کمتر است. البته گاهی با افزایش مقدار گرافن چگرمگی افزایش می‌یابد ولی باز هم از پلیمر خالص کمتر می‌باشد. تغییر طول تا پارگی نیز با ورود گرافن به پلیمر کاهش می‌یابد [۳۴].

## نتیجه گیری

بطور کلی می‌توان گفت خواص مکانیکی نانو کامپوزیت پلیمری با استفاده از نانو صفحات گرافن کاملاً وابسته به پراکنش می‌باشد. در صورتیکه گرافن در ماتریس پلیمری لایه لایه شده و زنجیره‌های پلیمری در بین این لایه‌ها نفوذ پیدا کند بهبود خواص مکانیکی امکان پذیر می‌باشد.

## مراجع

- 1- Viculis LM, Mack JJ, Mayer OM, Hahn HT, Kaner RB *J Mater Chem* **15**(2005) 97-102
- 2- Pramoda KP, Hussain H, Kou HM, Tan HR, He CB *J Polym Sci A* **48**(2010) 426-431
- 3- Fim F, Guterres JM, Basso NRS, Galland GB *J Polym Sci A* **48**(2010) 69-75
- 4- Kalaitzidou K, Fukushima H, Drzal LT *Compos Sci Technol* **67**(2007) 2045-2056
- 5- Wang L, Hong J, Chen G *Polym Eng Sci* **50**(2010) 2176-2189
- 6- Li J, Kim JK, Sham ML *Scripta Mater* **53**(2005) 235-246
- 7- Gupta S, Mantena PR, Al-Ostaz A *J Reinf Plast Compos* **29**(2010) 2037-2041
- 8- Yakovlev AV, Finaenov AI, Zabud'kov SL, Yakoleva EV *Russ J Appl Chem* **79**(2006) 1741-1749
- 9- Li J, Lin H, Chen G *J Appl Polym Sci* **109**(2008) 1377-1384
- 10- Fan H, Wang L, Zhao K, Li N, Shi Z, Ge Z, Jin Z *Biomacromolecules* **11**(2010) 2345-2356
- 11- Ramanathan T, Stankovich S, Dikin DA, Liu H, Shen H, Nguyen ST, Brinson LC *J Polym Sci B* **45**(2007) 2097-2101
- 12- Kim H, Abdala A, Macosko CW *Mater Sci* **46**(2011) 5595-5561
- 13- Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen SY, Ruoff RS *Carbon* **45**(2007) 1558-1560
- 14- Gilje S, Han S, Wang M, Wang KL, Kaner RB *Nano Lett Carbon* **7**(2007) 3394-3400
- 17- Aksay IA *Chem Mater* **19**(2007) 4396-4401
- 18- Lotya M, Hernandez Y, King PJ, Smith RJ, Nicolosi V, Karlsson LS, Blighe FM, De S, Wang Z, McGovern IT, Duesberg GS, Goleman JN *J Am Chem Soc* **131**(2009) 3611-3620
- 19- Du XS, Xiao M, Meng YZ, Hay AS *Polym Adv Technol* **15**(2004) 320-331
- 20- Yang J, Ming T, Jia QX, Shi JH, Zhang LQ, Lim SH, Yu ZZ, Mai YW (2007) *Acta Mater* 55:6372 Kim H, Macosko CW *Polymer* **50**(2009) 3797-3803
- 21- Wakabayashi K, Brunner PJ, Masuda J, Hewlett SA, Torkelson JM *Polymer* **51**(2010) 5525-5530
- 22- Kalaitzidou K, Fukushima H, Miyagawa H, Drzal LT *Polym Eng Sci* **47**(2007) 1796-1800
- 23- Kim S, Seo J, Drzal LT *Composites A* **41**(2010) 581-589
- 24- Jiang X, Drzal LT *Polym Compos* **31**(2010) 1091-1103
- 25- Li J, Vaisman L, Marom G, Kim JK *Carbon* **45**(2007) 744-749
- 26- Chen D, Yang J, Chen G *Compos: Part A* **41** (2010) 1636-1640
- 27- Kim IH, Jeong YG *J Polym Sci B* **48**(2010) 850-859
- 28- Wang L, Chen G *J Appl Polym Sci* **116** (2010) 2029-2031
- 29- Kim S, Do I, Drzal *Macromol Mater Eng* **294**(2009) 196-202



## چهارمین همایش ملی فناوری نانو: از تئوری تا کاربرد

تاریخ برگزاری - کدمقاله



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری  
موسسه آموزش عالی جامی

- 30- Kai W, Hirota Y, Hua L, Inoue Y *J Appl Polym Sci* **107**(2008) 1395-1401
- 31- Mo Z, Shi H, Chen H, Niu H, Zhao Z, Wu Y *J Appl Polym Sci* **112**(2009) 573-580
- 32- Lin W, Xi X, Yu C *Synth Met* **159**(2009) 619-622
- 33- Tang Q, Wu J, Li Q, Lin J *Polymer* **49**(2008) 5329-5333
- 34- Lu J, Chen X, Lu W, Chen G *Eur Polym J* **42**(2006) 1015-1021