



بررسی اثر محیط توزیع به روش فراصوت بر ویژگی رئولوژی و ویسکوالاستیک چندسازه اپوکسی - نانولوله‌های کربنی چند دیواره

آرش منتظری*، مهدی پژوهی مژدهی

گروه فناوری نانو فناوری، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

چکیده: در این مطالعه، تأثیر درصد وزنی نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT) و محیط توزیع کننده نانولوله‌های کربنی به عنوان عامل اصلی برای بررسی خواص رئولوژیکی و ویسکوالاستیک چندسازه‌های اپوکسی/MWCNT استفاده شد. برای توزیع نانولوله‌های کربنی، محیط‌های اپوکسی خالص و مخلوط حلال تتراهیدروفوران (THF) و پلیمر اپوکسی مورد استفاده قرار گرفت. کیفیت محیط توزیع کننده با استفاده از آزمون‌های رئولوژی، دینامیکی - حرارتی - مکانیکی (DMTA) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ارزیابی شد. نتایج آزمون رئولوژی نشان داد که مقادیر G' و G'' برای چندسازه‌های تولید شده پس از توزیع نانولوله‌های کربنی در محیط اپوکسی/حلال بیشتر از نمونه‌های بدون حلال بوده است. پس از ارزیابی داده‌های DMTA مشخص شد که بیشترین و کمترین مدول ذخیره (E') در حالت شیشه و در دمای 37°C برای نانوچندسازه 1-50W22.5RS و اپوکسی خالص بدست آمده که به ترتیب ۲۸۵۵ و ۲۱۰۰ مگاپاسکال بوده است (حدود ۳۶ درصد افزایش برای نانوچندسازه). همچنین، نانوچندسازه 1-50W22.5RS نسبت به نمونه‌ای مشابه بدون حلال، ۱۹٪ افزایش مدول ذخیره را به همراه داشته است. توزیع ۱ درصد وزنی MWCNT در اپوکسی در حضور حلال باعث افزایش ۲۶/۵٪ انرژی فعال سازی نانوچندسازه 1-50W22.5RS در مقایسه با نمونه بدون حلال 1-50W22.5RS شد. رفتار ویسکوالاستیک به وسیله رسم نمودارهای Cole-Cole با استفاده از نتایج آزمایش DMTA مدل سازی شده و مدل پرز (Perez) برای تجزیه و تحلیل رفتار ویسکوالاستیک نانوچندسازه‌ها به کار برده شد. نتایج آزمون‌ها و بررسی مدل پرز نشان داد که بهترین خواص رئولوژی و ویسکوالاستیک برای پراکندگی ۱ درصد وزنی MWCNT در محیط THF/اپوکسی به دست آمد. از تطابق مدل پرز و داده‌های DMTA نانوچندسازه‌ها، پارامتر λ' برای نانوچندسازه 1-50W22.5RS و 50W22.5RS به ترتیب ۰/۴۷ و ۰/۵۵ پیش بینی شد. این افت نشان دهنده توزیع مناسب نانولوله‌های کربنی در زمینه اپوکسی بوده که با نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی مطابقت داشته است.

واژگان کلیدی: نانولوله کربنی چند دیواره، ویسکوالاستیک، مدل پرز، رئولوژی.

a.montazeri@guilan.ac.ir

نیست. حمام می‌تواند منجر به شکست آگلومره‌های بزرگتر شود اما نمی‌تواند آنها را مجزا کند. از طرف دیگر، پروب فراصوت به طور مداوم به عنوان روشی کارآمد برای جداسازی نانولوله‌های کربنی‌ها از آگلومره‌ها بیان شده است [۲۲].

رئولوژی، مطالعه رفتار جریان یک ماده در شرایط متفاوت، برای تخمین رفتار مکانیکی (در مقیاس مکانیکی پیوسته) بر اساس ساختار میکرو یا نانو مواد مربوط می‌شود [۲۳ و ۲۴]. مطالعه پاسخ رئولوژیکی نانوجندسازها اهمیت کاربردی از نظر برهمکنش نانولوله-نانولوله و بسپار-نانولوله داشته [۲۵] و همچنین، اندازه گیری گرانروی و ویژگی رئولوژیکی برای توضیح حالت توزیع نانوذرات در بسپار اهمیت بسزایی دارد [۲۶].

آزمون دینامیکی-حرارتی- مکانیکی روش مناسبی برای بررسی وضعیت توزیع نانولوله‌های کربنی در داخل بسپارها و ویژگی ویسکوالاستیک نانوجندسازها است. ویژگی ویسکوالاستیک یک بسپار بسیار مهم بوده زیرا ویژگی فیزیکی و مکانیکی بسپار به طور قابل توجهی به آنها بستگی دارد. برای مطالعه رفتار ویسکوالاستیک می‌توان از مدل‌سازی نیز استفاده کرد. با استفاده از مدل‌سازی می‌توان اثرات پرکننده‌ها و افزودنی‌ها را بر ویژگی ویسکوالاستیک بسپار بررسی کرد.

در سال‌های گذشته، اندازه‌گیری ویژگی ویسکوالاستیک چندسازهای اپوکسی/MWCNT با استفاده از آزمایش‌های DMTA توسعه یافته‌اند [۵-۳، ۲۷ و ۲۸]. مدل‌های زیادی مانند مدل خطی ماکسول (Maxwell)، که یکی از ساده‌ترین مجموعه‌های فنر-ضربه‌گیر است برای بررسی ویژگی ویسکوالاستیک بسپاری به کار برده شد. این مدل از یک فنر تشکیل شده که به صورت سری با یک ضربه‌گیر قرار داده شده است. مدل خطی کلونین-ویگوت (Kelvin-Voigt) مدل ساده دیگری است که از یک فنر و یک ضربه‌گیر به صورت موازی تشکیل شده است. مدل‌های ترکیب شده از اجزای مدل‌های ساده (مجموعه فنر-ضربه‌گیر) می‌توانند رفتار ویسکوالاستیک بسپارها را با دقت بیشتری توصیف کنند [۳۱-۲۹].

رزین‌های اپوکسی تقویت شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره یکی از نانوجندسازهای بسپاری است که به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. افزودن مقادیر کمی از نانولوله‌ها (تا ۲ درصد وزنی) به رزین اپوکسی منجر به هدایت الکتریکی بیشتر [۱] و بهبود ویژگی مکانیکی مانند مدول یانگ [۲]، چقرمگی شکست [۳] و ویژگی ویسکوالاستیک [۴-۶] می‌شود. بیشتر پژوهشگران از رزین‌های اپوکسی بر پایه دی گلیسیدیل اتر بیسفنول A (DGEBA) [۷ و ۸] استفاده کردند. ویژگی نانوجندساز اپوکسی/MWCNT بیشتر به وضعیت توزیع نانولوله‌های کربنی و برهم‌کنش بین نانولوله‌های کربنی-بسپار (CNTها) مربوط می‌شود [۹]. بنابراین، محیط توزیع‌کننده بر ویژگی نهایی چندسازهای اپوکسی/MWCNT تأثیرگذار است. مقدار بیشتر نانولوله‌ها همراه با توزیع مناسب، فواصل کوتاه‌تری بین نانولوله‌های منفرد ایجاد کرده و از طرف دیگر برهمکنش قوی بین آنها منجر به آگلومره شدن نانولوله‌های کربنی می‌شود [۱۰].

روش‌های متفاوتی برای تولید چندسازهای تقویت‌شده با توزیع یکنواخت نانولوله‌های کربنی انجام شده است. این روش‌ها شامل استفاده از سورفکتانت‌ها [۱۱]، اختلاط برشی با سرعت بالا [۳ و ۱۲]، فراصوت [۱۴-۱۲] و عامل‌دار کردن شیمیایی جداره بیرونی نانولوله‌ها [۱۵] است. برخی از محققان دریافته‌اند که حلال‌های استون یا متانول که به صورت مجزا یا ترکیبی با فراصوت استفاده می‌شوند، نانولوله‌های کربنی را به طور موثر در زمینه‌های اپوکسی توزیع می‌کنند [۱۶ و ۱۷]. بسیاری از پژوهشگران اشاره کردند که فراصوت روشی موثر برای توزیع نانولوله‌های کربنی در محلول‌ها است. دو گروه اصلی از فراصوت استفاده می‌شود. در گروه اول از پروب فراصوت و در مرحله بعد از حمام فراصوت استفاده شده است [۱۸ و ۱۹]. پژوهشگران اغلب از حمام فراصوت برای توزیع نانولوله‌های کربنی در حلال‌های استون [۱۶]، آب [۲۰]، تتراهیدروفوران [۲۱]، بسپار [۱۸] و حلال‌های آلی مانند متیل‌اتیل‌کتون [۱۹] استفاده کرده‌اند. با این حال، گزارش شده است که حمام فراصوت برای پراکندگی مناسب نانولوله‌ها کافی

قرار گرفت افزون بر این، انرژی فعال‌سازی رهایش انتقال شیشه‌ای مورد مطالعه قرار گرفت. مدل پرز و نمودار Cole-Cole نیز برای مطالعه تأثیر تتراهیدروفوران به عنوان محیط توزیع‌کننده بر ویژگی ویسکوالاستیک نانوجندسازه و انطباق داده‌های تجربی با آن استفاده شد.

۲- فرایند آزمایشگاهی

۲-۱- مواد

رزین اپوکسی با گرانونی پایین ML506 (Araldite) و سخت‌کننده HA11 با نسبت اختلاط ۱۰۰:۱۵ توسط شرکت Huntsman ارائه شد. نانولوله‌های کربنی با طول ۵ تا ۱۵ میکرون، قطر بین ۲۰-۱۰ نانومتر و سطح ($200 \text{ m}^2/\text{g}$)، مقادیر ارائه شده توسط سازنده است) استفاده شد.

۲-۲- آماده‌سازی نانوجندسازه‌ها

فرایند ساخت ابتدا، با مخلوط کردن ۱۰g سوسپانسیون حاوی ۰,۵ اپوکسی و ۱ درصد وزنی MWCNT آغاز و به دنبال آن فراصوت با توان ۵۰W به مدت ۲۲/۵ دقیقه انجام شد. تتراهیدروفوران به عنوان یک حلال به مقدار ۱۰ گرم به مخلوط قبل افزوده شد. پس از توزیع MWCNT به روش فراصوت، به مخلوط، سخت‌کننده افزوده شده و در قالب‌های فولادی ریخته‌گری شد. نمونه‌ها در دمای اتاق پخته شده و پس از آن به مدت ۲ ساعت در دمای 80°C و ۱ ساعت در دمای 110°C تحت پخت تکمیلی قرار گرفتند.

۲-۳- کدگذاری نمونه‌ها

مقدار MWCNT نمونه‌ها به سادگی در ابتدای کد نمونه نشان داده شده است، به عنوان مثال، "۱" و "۰/۵" کسر وزنی MWCNT را نشان می‌دهد. عدد قبل از حرف "W" توان خروجی دستگاه فراصوت را نشان داده و به دنبال آن عدد دیگر نشان‌دهنده زمان فراصوت است. همچنین، "۲۲/۵" زمان فراصوت اعمال شده را نشان می‌دهد. نمونه‌های تولید شده توسط

یکی از روش‌های بررسی رفتار ویسکوالاستیک بسپارها، مدل‌سازی براساس نمودار Cole-Cole است. این روش مدل‌سازی می‌تواند به صورت مستقل اطلاعات پیش‌بینی‌کننده‌ای در مورد ویژگی الاستیک و ویسکوز ارائه دهد [۵-۳ و ۱۳]. مدل‌های متفاوتی برای بررسی رفتار ویسکوالاستیک چندسازه‌ها وجود دارد که در بین آنها مدل پرز مدل مناسبی برای بسپارهای آمورف مثل اپوکسی گزارش شده است [۵-۳ و ۲۸]. اثر فرکانس بر پاسخ دینامیکی مکانیکی بسپارها به خوبی گزارش شده است. افزایش فرکانس آزمایش، پیک منحنی‌های تانژانت دلتا ($\tan(\delta)$) را به دماهای بالاتری منتقل می‌کند [۲۲-۳۵]. این پدیده براساس رابطه اساسی بین دما و فرکانس تغییر ساختار مولکولی در بسپارها است [۳۶]. معادله آرنیوس اثر دما را بر فرکانس تغییرات ساختاری، مانند فرایند رهایش مرحله انتقال شیشه‌ای بیان می‌کند. انرژی فعال‌سازی رهایش مرحله انتقال شیشه‌ای را می‌توان با استفاده از آزمایش DMTA یک بسپار در فرکانس‌های متفاوت تخمین زد [۳۳].

در پژوهش پیشین، از مدل پرز برای بررسی اثر نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده با گروه هیدروکسیل (MWNT-OH) و MWNT عامل‌دار نشده بر رفتار ویسکوالاستیک چندسازه اپوکسی/MWCNT استفاده کرد [۵ و ۲۷]. در تحقیق دیگر اثر دماهای فرایند پخت اپوکسی بر ویژگی ویسکوالاستیک چندسازه‌های اپوکسی/MWCNT با مدل Perez [۴] مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، ویژگی ویسکوالاستیک نانوجندسازه‌های زیست‌تخریب پذیر مانند چندسازه‌های کیتوسان/پلی وینیل الکل/اکسید گرافن با مدل پرز و نمودار Cole-Cole ارزیابی شد. با این حال، اثر محیط توزیع‌کننده نانولوله‌های کربنی بر رفتار ویسکوالاستیک چندسازه اپوکسی/نانولوله کربنی با استفاده از مدل پرز و نمودارهای Cole-Cole بررسی نشده است. در این تحقیق، نویسنده سعی کرده است نشان دهد و ثابت کند که داده‌های رئولوژیکی و دینامیکی مکانیکی به دست آمده از اثر محیط توزیع‌کننده تطابق مناسبی با مدل پرز داشته است. در این راستا، ویژگی رئولوژی و ویسکوالاستیک چندسازه‌های اپوکسی/MWCNT مورد بررسی

رزین اپوکسی و حضور همزمان حلال، با "RS" و اپوکسی خالص با "R" نمایش داده می‌شود.

۲-۴- روش‌های آزمون

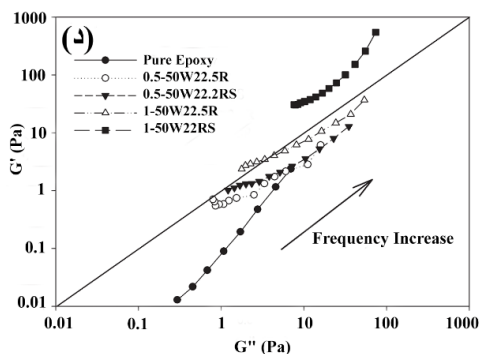
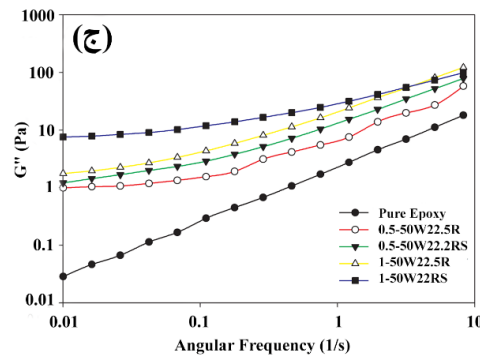
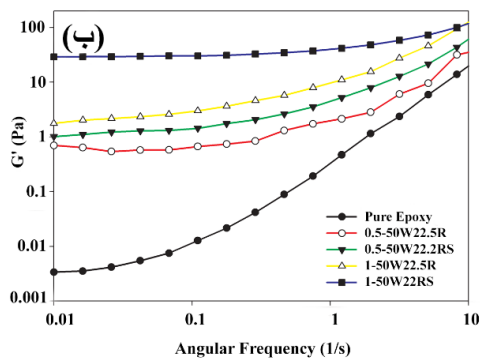
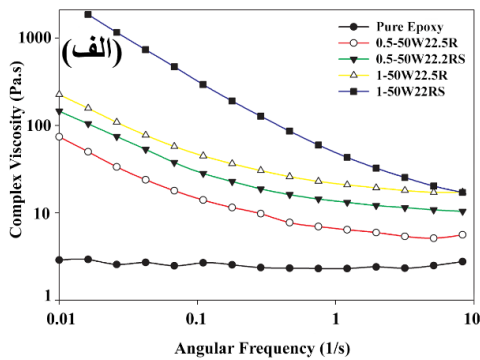
رئولوژی سوسپانسیون‌ها با استفاده از رئومتر Anton Paar MCR 502 با دامنه ۱٪ در محدوده ویسکوالاستیک خطی نمونه در دمای اتاق (۲۵°C) در حالت صفحه-صفحه اندازه‌گیری شد. حلال افزوده شده قبل از اندازه‌گیری‌های رئولوژیکی از طریق حرارت دادن و توزین برای کنترل حذف کامل تتراهیدروفوران خارج شد. برای بررسی ویژگی ویسکوالاستیک نانوچندسازه‌ها، DMTA با استفاده از دستگاه DMAQ800 در حالت خمشی ۳ نقطه‌ای با فرکانس‌های ۱Hz، ۵Hz، ۱۰Hz و ۲۵Hz با سرعت گرمایش ۳ °C/min (ASTM: D5023 - 01) انجام شد. برای بررسی اندازه نانوذرات MWCNT توزیع شده در بسپار از روشی ابداعی توسط نویسندگان استفاده شد. به این شکل که نانوچندسازی فیبری از نانوذرات توزیع شده در بسپار ساخته شد. برای این کار از نم‌خرد شده شیشه‌ای (Glass chopped Strand Mat) با چگالی 450 g/m^2 استفاده شد. نانولوله‌های کربنی چند دیواره که به روش فراصوت در داخل بسپار توزیع شده بودند، به روش دستی (Hand Lay-up) بر الیاف شیشه اعمال شدند تا در نهایت نانوچندسازی چند مقیاسی حاصل شود. پس از ساخت این نانوچندسازه، آن را به قطعات کوچکی تکه تکه کرده و در داخل کوره با اتمسفر محیطی تا دمای ۴۵۰ °C به مدت ۱ ساعت حرارت داده شد. بدین ترتیب اپوکسی که در دمای بسیار پایین تری نسبت به نانولوله‌های کربنی و الیاف شیشه اکسیده شده، سوخته و آنچه بر جای می‌ماند نانولوله‌های کربنی است که بر روی الیاف شیشه رسوب کرده‌اند. به این روش (Burn-off) اطلاق می‌شود [۳۷]. در ادامه، با بررسی کیفی به وسیله میکروسکوپ، می‌توان به طول آن‌ها پس از فرایند توزیع و میزان و اندازه آگلومرها نانولوله‌های کربنی باقی مانده بر روی رشته‌های شیشه پی‌برد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی رفتار رئولوژی

شکل ۱- الف گرانروی را به عنوان تابعی از سرعت برش برای مخلوط رزین اپوکسی و نانوچندسازه‌ها در دمای ۲۵°C نشان می‌دهد. رفتار رقیق شدن بر اثر نیروی برشی (shear-thinning) با افزایش سرعت برش و روند کاهش گرانروی برشی در همه نانوچندسازه‌ها مشاهده شد. در سرعت برشی بالا رفتار نیوتنی در نانوچندسازه‌ها مستقل از سرعت برش مشاهده شد. با این حال، با افزایش درصد وزنی نانولوله‌های کربنی و تاثیر محیط توزیع کننده، افزایش گرانروی مشاهده شد. گرانروی نانوچندسازه 1-50W22.5RS در مقایسه با رزین اپوکسی چندین برابر افزایش یافته است. افزایش چند برابری گرانروی برشی به وسیله محیط محیط توزیع کننده بدلیل اثر پراکندگی قوی در زمینه اپوکسی است. همچنین، افزایش گرانروی برشی به وسیله افزایش درصد وزنی نانولوله‌ها به دلیل برهم‌کنش ذرات نانولوله بوده که یک ساختار شبکه‌ای (network) در چندسازه اپوکسی/نانولوله ایجاد می‌کند [۳۸]. ShayanMehr و همکارانش، با استفاده از روش ترکیبی آلتراسونیک پروبی با توان ۱۶۵ وات، زمان ۱۷ دقیقه و حلال تتراهیدروفوران توانستند نسبت گرانروی چندسازه اپوکسی حاوی ۰/۱ درصد وزنی نانولوله کربنی تک دیواره را به اپوکسی خالص به ۱/۵ برسانند [۲۱]. همچنین تاثیر محیط توزیع کننده نانولوله‌های کربنی در بسپار اپوکسی توسط Song همکارانش بررسی شده است [۲۴]. نتایج نشان داده که در سرعت برشی ۰/۱ بر ثانیه، گرانروی برشی چندسازه اپوکسی ۰/۵ درصد وزنی نانولوله کربنی چند دیواره پس از توزیع در محیط اپوکسی خالص و اپوکسی/اتانول بترتیب ۳۰ و ۶۰ پاسکال ثانیه بوده است که این نتیجه بسیار مشابه نتایج ما در این تحقیق بوده است. بنابر این تاثیر همزمان اپوکسی و حلال نقش موثری در برهم‌کنش نانولوله-نانولوله و ساختار شبکه‌ای دارد. در شکل ۱-ب و ج، مدول ذخیره یا الاستیک (storage modulus) G' و مدول اتلاف یا گرانرو (viscous modulus) G'' اپوکسی و نانوچندسازه

ها به صورت تابعی از سرعت برش در $T = 25^{\circ}\text{C}$ رسم شده است. برای رزین اپوکسی، پاسخ ویسکوالاستیک خطی به قوانین $G' \propto \omega^2$ و $G'' \propto \omega$ [۲۹] نزدیک است. شایان ذکر است که برای 1-50W22.5RS، در نمودار مدول الاستیک بر حسب دما یک ناحیه صاف (plateau) در فرکانس‌های پایین و رفتار شبه جامد (solid-like) مشاهده شده که در آن ناحیه $G' > G''$ و مستقل از فرکانس است. این پدیده اثر حلال را به عنوان یک محیط توزیع‌کننده مناسب نشان می‌دهد. با این حال، مقدار ۱ درصد وزنی نانولوله کربنی هم در ایجاد رفتار جامد مانند نقش بسزایی دارد.



شکل ۱: نمودارهای (الف) گرانروی، (ب) مدول ذخیره G' ، (ج) مدول ویسکوز G'' بر حسب سرعت برش و (د) Cole-Cole اپوکسی خالص و نانوجندسازها در دمای 25°C .

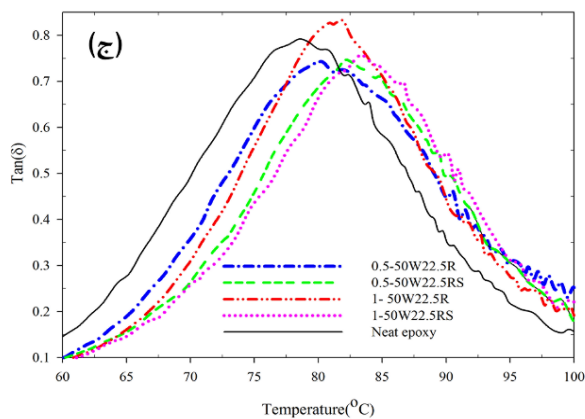
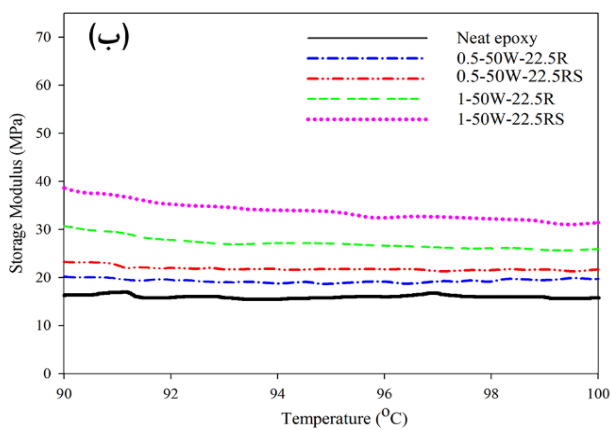
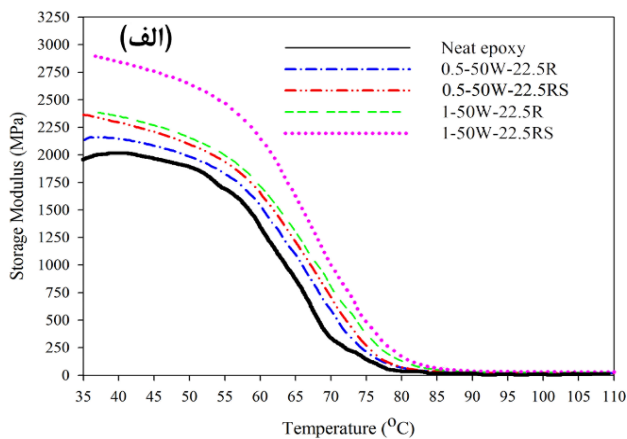
مشاهده کرد. همچنین، شیب نمونه 1-50W22.5RS در فرکانس بالاتر بیشتر از سایر نانوجندسازها بوده است. انتقال و تغییر در شیب منحنی‌های G' برحسب G'' نشان می‌دهد که ریزساختار و وضعیت توزیع به طور قابل توجهی با تاثیر همزمان درصد وزنی نانولوله‌های کربنی و حلال به عنوان محیط توزیع کننده تغییر می‌کند. مقادیر G' برای 1-50W22.5RS و 1-50W22.5RS در سرعت برشی ۰/۱ بر ثانیه به ترتیب ۵ و ۳۰ پاسکال بدست آمده اما این مقادیر برای Song و همکارانش به ترتیب ۱۰ و ۱۵ پاسکال بوده است [۲۴]. یعنی در این تحقیق استفاده از حلال تتراهیدروفوران بجای اتانول نقش موثرتری در توزیع نانولوله‌های کربنی داشته است. همچنین، Khan و همکارانش، نشان دادند که انتخاب حلال نقش اساسی در بهبود ویژگی مکانیکی و رئولوژیکی داشته است [۴۰].

۳-۲- بررسی رفتار ویسکوالاستیک

شکل ۲ نتایج DMTA اپوکسی خالص و نانوجندسازها را با دو روش توزیع (با حلال و بدون حلال در فرکانس ۱Hz) نشان می‌دهد. مدول ذخیره (E') در حالت شیشه و در دمای 37°C برای نانوجندساز 1-50W22.5RS و اپوکسی خالص بترتیب ۲۸۵۵ و ۲۱۰۰ مگاپاسکال بوده است (حدود ۳۶ درصد افزایش برای نانوجندساز) (شکل ۲-الف). همچنین، نانوجندساز 1-50W22.5RS نسبت به نمونه‌ای که بدون حلال (1-50W22.5RS) در دمای 37°C ساخته شده بود، ۱۹٪ افزایش مدول ذخیره را به همراه داشته است. با افزایش مقدار MWCNT از ۰/۵ به ۱ درصد وزنی، به دلیل کاهش تحرک زنجیره‌های بسپاری، E' بهبود یافته، اما تاثیر توزیع MWCNT در محیط اپوکسی/THF مشهودتر بود. همانطور که انتظار می‌رفت، E' نانوجندسازهای تولید شده با کمک حلال THF بیشتر از نانوجندسازهای بدون THF بود. تفاوت بین E' نانوجندساز 0.5-50W22.5RS و 1-50W22.5RS در دمای 37°C ، ۱۷۵ مگاپاسکال است. این تفاوت برای نانوجندسازهای 0.5-50W22.5RS و 1-50W22.5RS برابر ۴۹۰ مگاپاسکال بوده است. با مقایسه مقادیر ارائه داده شده

نمودار Cole-Cole [۳۹] برای ارزیابی بیشتر اینکه آیا نانوذرات بر جریان و خاصیت رئولوژی مخلوط نانوجندساز تاثیر می‌گذارد رسم شد. براساس این نمودار اگر ریزساختار با محیط توزیع کننده تغییر نکند، در نمودار Cole-Cole منحنی‌های G' برحسب G'' در مقادیر متفاوت MWCNT باید منطبق شوند. یعنی داده‌های G' و G'' روی خط با شیب ۴۵ درجه قرار گیرند. در مقابل، زمانی که ریزساختار با محیط توزیع کننده تغییر کند، منحنی‌های G' در بر حسب G'' از خط با شیب ۴۵ درجه منحرف می‌شود. این مطلب نخستین با توسط Pötschke و همکارانش [۲۳] ارائه شده است، آنها نشان دادند که برای نانوجندسازهای پلی کربنات/MWCNT، مدول G' بر حسب G'' با افزایش مقدار نانولوله‌ها به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد، در مطالعه حاضر، نمودار Cole-Cole، در مقادیر متفاوت نانولوله کربنی دو جداره بر منحنی رزین اپوکسی منطبق نیست (شکل ۱-د). با افزایش درصد وزنی نانولوله کربنی G' بر حسب G'' روند صعودی را نشان می‌دهد که نمایانگر تغییرات ریزساختار نانوجندسازها است (مقایسه نمونه‌های ۰/۵ و ۱ درصد وزنی نانولوله کربنی) در این میان اثر محیط توزیع کننده حلال/ اپوکسی مشهودتر است (مقایسه نمونه‌های 1-50W22.5RS و 1-50W22.5RS).

روی خط با شیب ۴۵ درجه $G' = G''$ ، پایین و بالای این خط به ترتیب $G' > G''$ و $G'' > G'$ است. $G' > G''$ و $G'' > G'$ نانوجندسازهای 0.5-50W22.5RS و 0.5-50W22.5RS زیر خط $G' = G''$ قرار گرفته‌اند، اما در فرکانس پایین، نمونه 0.5-50W22.5RS به خط با شیب ۴۵ درجه نزدیک تر است. نقاط متقاطع در $G' = G''$ در محدوده فرکانس پایین برای 1-50W22.5RS نشان می‌دهد که با افزایش مقدار MWCNT، نانوجندساز 1-50W22.5RS به سمت رفتار شبه جامد میل می‌کند. برای 1-50W22.5RS مشاهده می‌شود که $G' > G''$ (بالای خط با شیب ۴۵ درجه)، می‌توان نتیجه گرفت در همه محدوده‌های فرکانس، نشان می‌دهد که جریان سیال نانوجندساز با رفتار سیال ایده‌آل ماکسول متفاوت است، یعنی مدول ذخیره G' در نهایت به مقادیر ناحیه صاف (plateau) می‌رسد و می‌توان یک رفتار الاستیک را در کل منطقه فرکانسی



شکل ۲: نمودارهای (الف و ب) مدول ذخیره E' و $\tan(\delta)$ بر حسب دما برای اپوکسی خالص و نانوجندسازه‌ها.

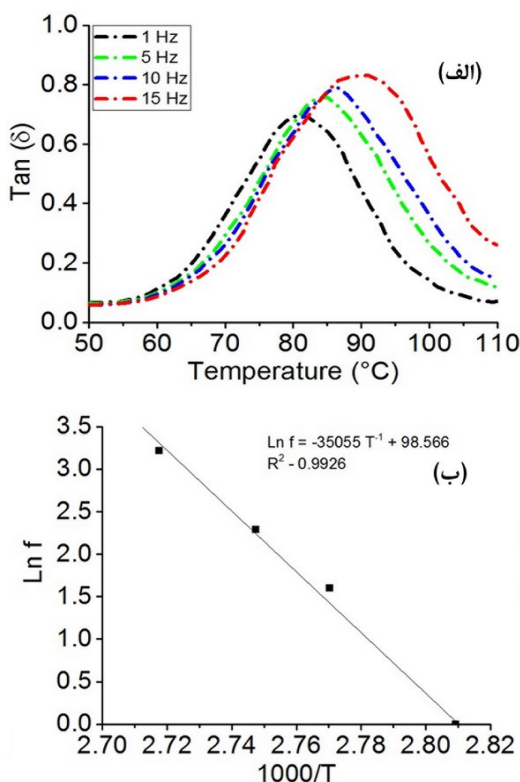
شکل ۲-ب، مدول ذخیره نانوجندسازه‌ها را در دماهای بالا در حالت لاستیکی (بین $90 - 100^\circ\text{C}$) نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که مدول حالت لاستیک چندسازه‌ها نسبت به اپوکسی افزایش داشته است در این میان نمونه 1-50W22.5RS

می‌توان تأیید کرد که E' بیشتر تحت تأثیر درجه همگن‌سازی و توزیع نانولوله‌های کربنی در طول فرایند ساخت نانوجندسازه قرار می‌گیرد. تأثیر همزمان محیط اپوکسی و استون برای توزیع نانولوله‌های کربنی چند دیواره روی ویژگی ویسکوالاستیک نانوجندسازه‌ها توسط Kundalwa و همکارانش مورد بررسی قرار گرفته است [۴۱]. نتایج نشان داده که مدول ذخیره در حالت شیشه برای اپوکسی حاوی ۰/۵ و ۱ درصد وزنی نانولوله کربنی نسبت به اپوکسی خالص به ترتیب ۲۶ و ۲۱ درصد افزایش داشته است. این مقادیر برای 1-50W22.5RS نسبت به اپوکسی خالص ۳۶ درصد بدست آمده است، در واقع نتیجه بدست آمده در این تحقیق ۱۵ درصد بیشتر بوده است. با توجه به یکسان بودن نوع اپوکسی و نانولوله کربنی در دو پژوهش، می‌توان نتیجه گرفت که نقش حلال تتراهیدروفوران در توزیع نانولوله‌ها بیشتر از استون بوده است. Prolongo و همکارانش، تأثیر وضعیت‌های توزیع ۰/۵ درصد وزنی نانوفیبرهای کربنی بر ساختار و ویژگی ترموفیزیکی نانوجندسازه‌های اپوکسی در حضور یک حلال را بررسی کردند. نتایج آنها نشان داده که مدول حالت لاستیکی در دمای 200°C افزایش ۱۹٫۲٪ را نسبت به نمونه تهیه شده بدون حلال به همراه داشته است [۴۲]. همچنین، اثر استون به عنوان محیط توزیع‌کننده بر وضعیت پراکندگی نانولوله کربنی تک‌جداره (SWCNT) در اپوکسی توسط Liao و همکارانش، بررسی شد. نتایج نشان داد که افزودن حلال باعث افزایش ۴/۱٪ مدول ذخیره در دمای 40°C برای ۰/۵ درصد وزنی نانولوله شد [۱۶]. Pizzutto و همکارانش، مشاهده کردند که استفاده از استون نقش مهمی در افزایش مدول ذخیره اپوکسی تا ۲۰٪ در مقایسه با نانوجندسازه SWNT/SC-15 ایفا کرده است [۴۳].

اپوکسی مشهود است. عامل موثر می‌تواند نوع حلال تتراهیدروفوران و نحوه توزیع نانولوله‌های کربنی باشد [۴۱].

۳-۲-۱- انرژی فعال‌سازی رهاش

T_g حاصل از نانوچندسازه 1-50W22.5RS که توسط بیشینه نمودار $\tan(\delta)$ تعیین می‌شود، به عنوان تابعی از فرکانس در شکل ۳-الف نشان داده شده است. همانطور که انتظار می‌رفت، افزایش فرکانس منجر به افزایش T_g (طبق معادله آرنیوس) شد. براساس معادله (۱)، انرژی فعال‌سازی آسایش انتقال شیشه‌ای (ΔH) با شیب نمودار لگاریتم طبیعی فرکانس برحسب عکس دمای T_g متناسب است.



شکل ۳: نمودارهای (الف) $\tan(\delta)$ بر حسب دما در فرکانس‌های متفاوت برای چندسازه 1-50W22.5RS و (ب) لگاریتم طبیعی فرکانس بر حسب عکس دمای شیشه‌ای شدن برای چندسازه 1-50W22.5RS.

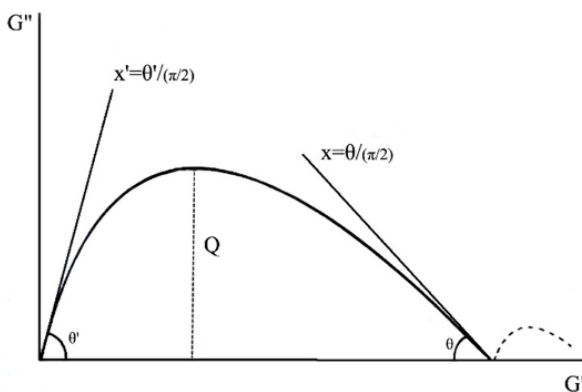
بیشترین افزایش را نشان داده است. بیان این نکته ارزشمند است که افزایش مدول لاستیکی ممکن است ناشی از کاهش تحرک زنجیره‌های رزین اپوکسی در اطراف MWCNT باشد. برهم-کنش بین زمینه اپوکسی و MWCNT، که سطح بسیار زیادی دارد ($200 \text{ m}^2/\text{g}$)، مقدار ارائه شده توسط سازنده، می‌تواند حرکت زنجیره‌های بسپاری را محدود کرده و در نتیجه پایداری حرارتی آن را افزایش دهد [۷]. همچنین، مشاهده می‌شود که بهبود مدول حالت برای نمونه 1-50W22.5RS قابل توجه بوده است.

مطابق شکل ۲-ج، نمودار $\tan(\delta)$ بر حسب دما نشان می‌دهد که دمای شیشه‌ای شدن (T_g) نانوچندسازه‌ها در محدوده $5^\circ \text{C} - 2^\circ \text{C}$ افزایش یافته است. حداکثر افزایش T_g مربوط به نانوچندسازه 1-50W22.5RS است که در آن از یک حلال به عنوان محیط توزیع‌کننده استفاده شد. افزایش T_g مشاهده شده در نانوچندسازه‌ها در مقایسه با اپوکسی خالص را می‌توان به جلوگیری تحرک زنجیره‌های اپوکسی توسط نانولوله‌ها نسبت داد. نتایج مشابهی در تحقیقات قبلی نیز به دست آمده است [۱۵] و [۲۷]. کسر حجمی آزاد بسپار (f_g) مکان‌های مناسبی برای تحرک زنجیره‌ها است و بنابراین T_g را کاهش می‌دهد. پراکندگی مناسب نانولوله‌ها در زمینه بسپاری باعث کاهش f_g می‌شود و از آنجایی که T_g به حرکت زنجیره‌ها بستگی دارد، T_g افزایش می‌یابد [۴۴]. میرایی یا $\tan(\delta)$ در نانوچندسازه‌های اپوکسی/نانولوله‌های کربنی بر اثر لغزش دیواره‌های نانولوله‌ها در فصل مشترک اپوکسی-نانولوله‌های کربنی رخ می‌دهد. هرچه توزیع نانولوله‌ها در زمینه اپوکسی بهتر باشد این فصل مشترک مستحکم‌تر خواهد بود. میرایی نمونه‌های 1-50W22.5RS، 1-50W22.5R و اپوکسی خالص به ترتیب ۰/۷۵، ۰/۸۳ و ۰/۸ بدست آمده است. مقادیر نشان می‌دهد استفاده از حلال باعث کاهش میرایی نسبت به اپوکسی خالص و 1-50W22.5R شده است. مقدار میرایی در تحقیق Kundalwa و همکارانش برای اپوکسی خالص و اپوکسی ۱ درصد وزنی نانولوله به ترتیب ۰/۹۹ و ۰/۹۱ بوده است. کاهش میرایی بیشتر در چندسازه 1-50W22.5RS نسبت به

مطابق معادله ۲، مدل پرز از حل تبدیل فوریه معادله کامپلیانس به عنوان معادله مدول دینامیکی مختلط به دست آمده است. این مدل مشابه اتصال موازی و سری اجزای فنر-ضربه گیر است [۲۶]:

$$E^* = E' + iE'' = E_0 - \frac{E_\infty - E_0}{1 + (i\omega\tau)^{-\chi} + Q(i\omega\tau)^{-\chi'}} \quad (2)$$

که در آن E_∞ و E_0 به ترتیب مدول آسایش یافته و بدون آسایش هستند، جفت (E_∞, E_0) هر انتقالی را مشخص می کند. در مورد انتقال شیشه ای، E_0 مدول تعادل لاستیکی و E_∞ مدول در ناحیه شیشه ای درست بالای ناحیه انتقال α یا T_g خواهد بود. χ و χ' مربوط به شیب های dE''/dE' ناحیه α هستند (شکل ۴). **پارامتر** Q مربوط به ماکزیمم مقدار مدول ویسکوز E'' مربوط می شود که با کاهش مقدار Q ، مقدار E'' افزایش می یابد. برنامه این مدل در برنامه نویسی MALAB کدنویسی شده است.



شکل ۴: نمودار شماتیکی Cole-Cole مدول دینامیکی برای بسپارهای آمورف.

شکل ۵-الف تا ۵-ج، نمودارهای Cole-Cole مدل پرز را به ترتیب برای رزین اپوکسی، 1-50W-22.5R و نانوجندسازه 1-50W-22.5RS نشان می دهد.

شکل ۳-ب، نمودار $\ln(f)$ برحسب $1/T_g$ را برای نانوجندسازه 1-50W22.5RS نشان می دهد، که در آن T_g از پیک نمودار $\tan(\delta)$ بر حسب دما بدست می آید. از شیب خط انرژی فعال سازی مطابق رابطه زیر محاسبه می شود [۲۵]:

$$\Delta H = -R \frac{d(\ln f)}{d\left(\frac{1}{T_g}\right)}$$

$$= -8.314 \times (-35.055) = 291 \text{ kJ / mol}$$

جدول ۱ انرژی فعال سازی محاسبه شده را برای اپوکسی و چندسازه ۱ درصد وزنی MWCNT (با حلال و بدون حلال) نشان می دهد. نتایج نشان می دهد که توزیع ۱ درصد وزنی MWCNT در اپوکسی در حضور حلال باعث افزایش ۲۶/۵٪ انرژی فعال سازی نانوجندسازه 1-50W22.5RS در مقایسه با نمونه 1-50W22.5R شد. انرژی فعال سازی رهائش در دمای انتقال شیشه سد انرژی است که باعث جلوگیری از وقوع حرکات مولکولی و تحرک زنجیره های بسپاری می شود [۴].

جدول ۱: انرژی فعال سازی رهائش اپوکسی و چندسازه های 1-50W22.5RS و 1-50W22.5R.

نمونه	اپوکسی	1-50W22.5RS	1-50W22.5R
انرژی فعال سازی (کیلوژول برمول)	۲۰۶	۲۹۱	۲۳۰

۳-۲-۲- بررسی ویژگی ویسکوالاستیک با مدل پرز

از مدل پرز به عنوان تایید داده های تجربی در تحلیل رفتار ویسکوالاستیک استفاده شده است. این مدل تغییرات مدول مختلط را نشان می دهد و معمولاً با نمودارهای Cole-Cole انطباق پیدا می کند [۳۱].

جدول ۲: داده‌های استخراج شده از نمودارهای مدل پرز شکل‌های ۵ (الف-ج)

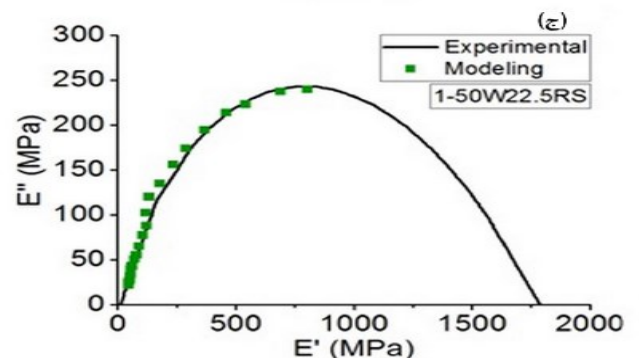
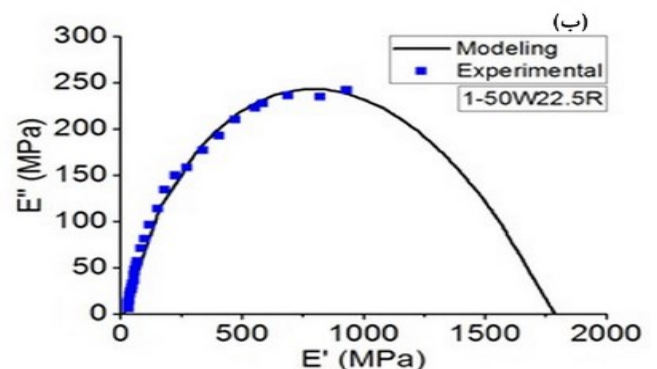
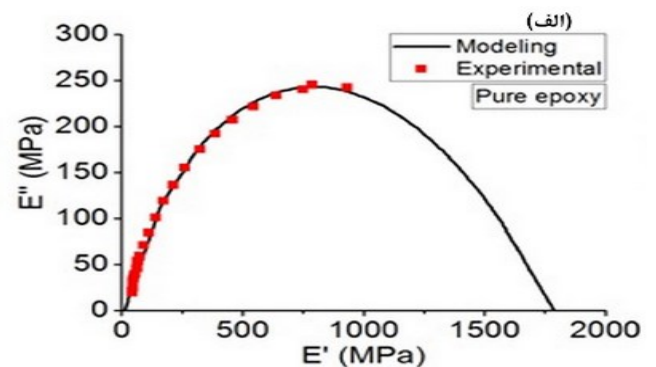
نمونه	E_{∞}/E_0	χ'	χ	Q	τ_{α}
اپوکسی	۱۶۰	۰/۶۵	۰/۳	۰/۱۳	۰/۵
1-50W-22.5R	۲۱۵/۵	۰/۵۵	۰/۲۹	۰/۱۷	۰/۵
1-50W-22.5RS	۲۶۲/۵	۰/۴۷	۰/۲۴	۰/۴۵	۰/۵

نتایج زیر را می‌توان از داده‌های ارائه شده در جدول ۲ استخراج کرد:

- با افزودن MWCNT به اپوکسی خالص E_{∞}/E_0 افزایش یافته، اما این نسبت برای 1-50W22.5RS بیشتر از 1-50W22.5R است. بنابراین، استفاده از تترا هیدرو فوران به عنوان محیط توزیع‌کننده باعث افزایش E_{∞}/E_0 می‌شود.

- پارامتر χ حرکت‌های مولکولی و کشش و انبساط نابجایی Somigliana (SMD) را نشان می‌دهد. یکی از راه‌های تعریف SMD این است که تجسم کنیم که در ماده آمورف، اعوجاج و بی‌نظمی پیوندها ممکن است توسط حلقه‌های ریز نابجایی که بردار برشی آنها به طور تصادفی متفاوت است ایجاد شود. مطابق جدول ۲، پارامتر χ نانوچندسازه 1-50W22.5R تقریباً برابر با اپوکسی است. با این حال، استفاده از THF باعث کاهش مقدار χ برای 1-50W22.5RS شده است.

- پارامتر χ' مربوط به حرکت زنجیره‌های بسپاری بر اثر نیروهای برشی وارد شده بوده و مهمترین پارامتر در مدل پرز است. به محض اینکه یک برش موضعی رخ می‌دهد، جهت‌گیری مولکولی حاصله، تحرک مولکول‌ها را دشوارتر می‌کند. به عبارت دیگر، χ به سرعت کاهش می‌یابد زمانی که χ' کم است (به عنوان مثال، 1-50W22.5RS). به طور کلی، در یک سیستم اتصال عرضی شده، مقدار χ' کم است. به عنوان مثال، مقدار χ' برای اپوکسی خالص ۰/۶۵ است. این مقدار مطابقت خوبی با مقدار گزارش شده برای سیستم اتصال عرضی DGEBA-DDM دارد [۲۷ و ۲۸]. در مورد پلی‌استایرن (PS) و پلی‌وینیل استات (PVAc)،



شکل ۵: نمودار Cole-Cole بدست آمده از مدل پرز (الف) اپوکسی، چندسازه‌های (ب) 1-50W22.5R و (ج) 1-50W22.5RS.

نمودارهای Cole-Cole عموماً نامتقارن هستند. مقادیر پارامترهای بدست آمده از انطباق داده‌های تجربی با نمودارهای Cole-Cole برای اپوکسی خالص و نانوچندسازه در جدول ۲، داده شده است.

۳-۳- بررسی ریخت‌شناسی نانوچندسازه‌ها

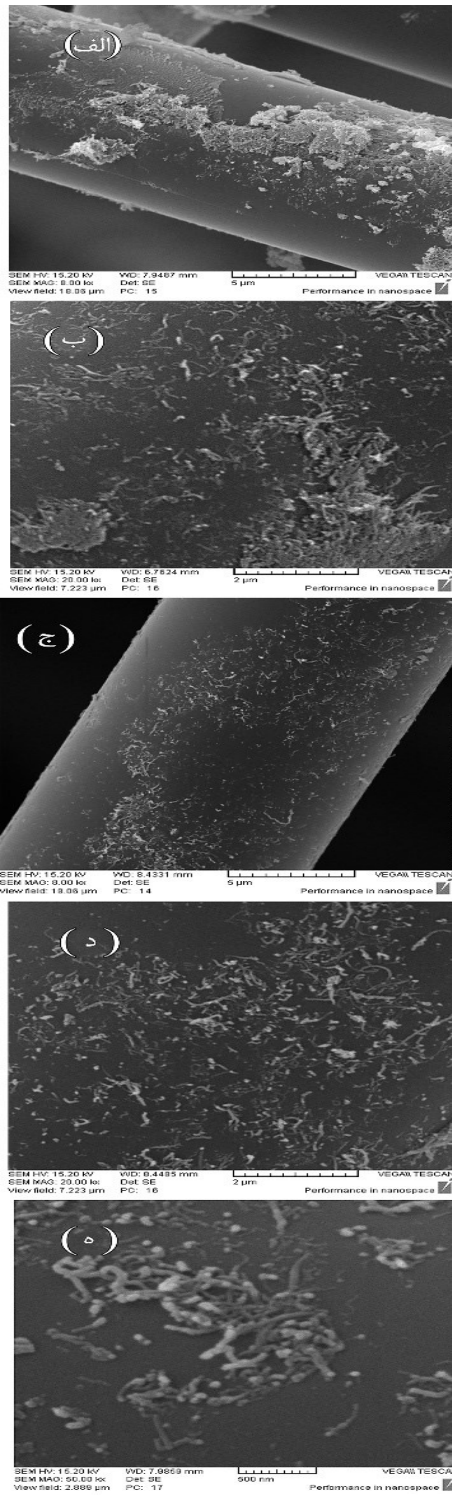
نتایج ریزساختاری این پژوهش، مربوط به تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های سوخته شده است. در این روش، نانوچندسازه‌های نمد رشته‌ای خرد شده شیشه‌ای (CSM) در کوره سوزانده می‌شوند و در نتیجه نانولوله‌ها بر رشته شیشه‌ای باقی می‌مانند. استفاده از این روش باعث می‌شود که نانوذرات کمتر روی یکدیگر انباشته شده و بررسی بهتر از نظر اندازه و توزیع آنها فراهم شود.

شکل ۶ (الف و ب) و (ج، د، ه)، به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانوچندسازه‌های 0.5-50W22.5R و 0.5-50W22.5RS را نشان می‌دهد. شکل ۶-ج و ۶-د، اندازه و تعداد آگلومره‌های MWCNT را که در مقایسه با شکل ۶-الف و ۶-ب کاهش یافته را نشان می‌دهد. می‌توان نتیجه گرفت که تتراهیدرو فوران نقش اساسی و بحرانی در توزیع MWCNT در بسپار اپوکسی بازی می‌کند. همچنین، ابعاد نانومتری MWCNT در شکل ۷-ه، نشان داده شده است.

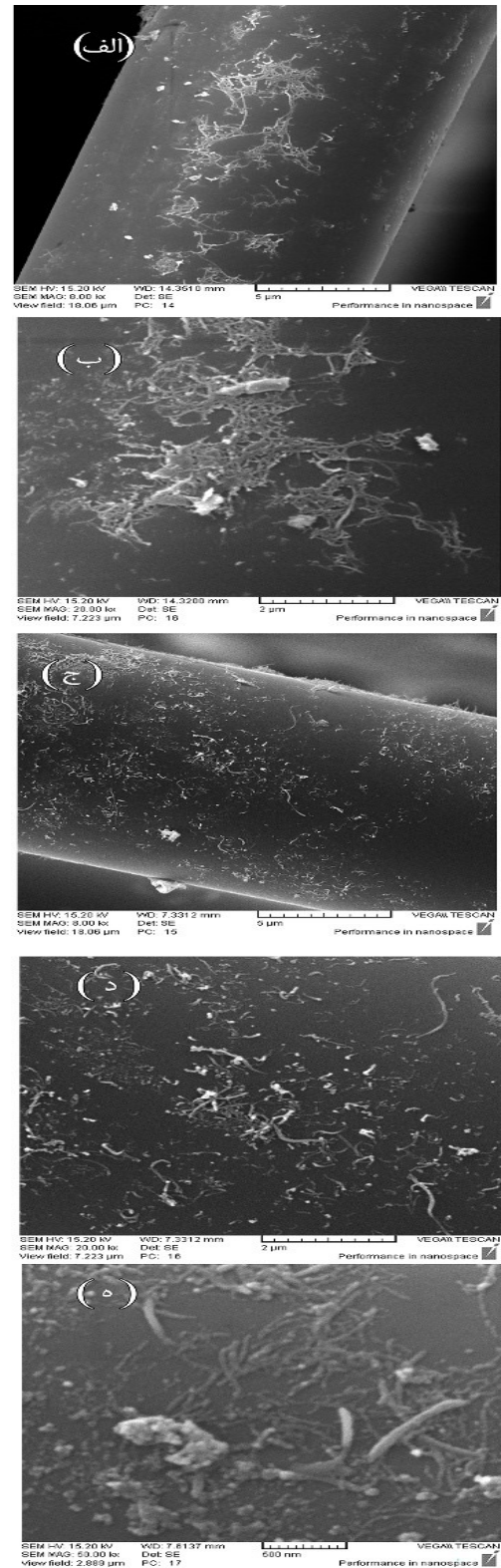
مقدار χ' بالا است (به ترتیب ۰/۹۵ و ۰/۹۱). برای پلی‌بوتیل‌اکریلات (PBuA)، χ' نسبتاً کوچک است. این نتیجه احتمالاً مربوط به حجیم بودن گروه‌های جانبی است که به محض جهت‌گیری کردن، مانع از حرکت‌های اولیه زنجیره‌ها می‌شوند [۳۱]. در تحقیق حاضر، افزودن MWCNT به بسپار اپوکسی، مقدار χ' را کاهش داده است. همچنین از داده‌های جدول ۲، مشاهده می‌شود که مقدار χ' برای نمونه 1-50W22.5RS نسبت به 1-50W22.5R کوچک‌تر است.

بنابراین، داده‌های مدل هم مانند داده‌های آزمایش DMTA نشان می‌دهند که حضور همزمان حلال و اپوکسی برای توزیع نانولوله‌های کربنی به مراتب ویژگی بهینه‌تری را نسبت به نمونه‌های بدون حلال نشان می‌دهد. چنین رفتاری احتمالاً مربوط می‌شود به اینکه که مقدار " T_g " یک سیستم رابط بین مولکول‌ها و اجزاء آن سیستم است. در واقع، در منطقه‌ای که حرکت‌های مولکولی و برش‌های موضعی بسیار زیاد است، مولکول‌های بزرگ عملاً با یکدیگر در تماس نیستند؛ و آمادگی زیادی برای تحرک و لغزش دارند، بنابراین برهمکنش MWCNT و زنجیره‌های بسپاری از حرکت مولکول‌های و در نتیجه افزایش T_g که رابط بین مولکول‌ها است، جلوگیری می‌کند. استفاده از حلال/اپوکسی به عنوان محیط توزیع‌کننده، χ' را در مقایسه با حلال اپوکسی کاهش به عنوان محیط توزیع بیشتر کاهش داد. بنابراین، T_g و مدول ذخیره افزایش و در نتیجه ویژگی ویسکوالاستیک بهبود یافت. منتظری و همکارانش نشان دادند که χ' یکی از بهترین پارامترها برای تعیین بهبود ویژگی ویسکوالاستیک نانوچندسازه‌های اپوکسی/MWCNT است [۵ و ۲۷].

از مباحث مطرح شده می‌توان نتیجه گرفت که پارامترهای مدل پرز نشان‌دهنده تطابق خوب بین داده‌های تجربی آزمایش دینامیکی مکانیکی و مدل به کار برده شده است.



شکل ۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی چندسازه‌های الف و ب (ب 1-50W22.5R و ج-ه) 1-50W22.5RS.



شکل ۸: تصاویر میکروسکوپ الکترونی چندسازه‌های الف و ب (ب 0.5-50W22.5R و ج-ه) 0.5-50W22.5RS.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، مدل پرز برای بررسی تاثیر توزیع نانولوله‌های کربنی چند جداره بر ویژگی رئولوژیکی و ویسکوالاستیک نانوچندسازه‌های تهیه شده به کار برده شد. برای این منظور، ۰/۵ و ۱ درصد وزنی نانولوله کربنی به اپوکسی خالص افزوده شد. همچنین تتراهیدروفوران برای ارزیابی اثر محیط توزیع‌کننده به اپوکسی خالص افزوده شد. نتایج نشان داده که مقدار نمونه حاوی ۱ درصد وزنی نانولوله کربنی توزیع شده در اپوکسی/تتراهیدروفوران بهترین ویژگی رئولوژیکی و ویسکوالاستیک را نشان داد. نتایج آزمون دینامیکی مکانیکی نشان داده که در دمای $37^{\circ}C$ مدول ذخیره E' چندسازه 1-50W22.5RS در مقایسه با اپوکسی خالص ۳۶٪ افزایش یافته است. افزون بر این، انرژی فعال‌سازی رهایش چندسازه 1-50W22.5RS در مقایسه با نمونه بدون حلال 1-50W22.5R و اپوکسی به ترتیب ۲۶٫۵٪ و ۴۱٫۲٪ افزایش یافته که این بهبود نشان‌دهنده افزایش سد انرژی حرکت‌های مولکولی و زنجیره‌های بسیار اپوکسی است. همچنین پارامترهای مدل پرز تطابق خوبی بین نتایج تجربی ویسکوالاستیک و مدل استفاده شده نشان دادند. در نهایت، نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی تایید کرده که توزیع مناسبی برای مقدار ۱ درصد وزنی نانولوله کربنی در محیط اپوکسی/تتراهیدروفوران به دست آمده است.

شکل ۷ (الف و ب) و (ج، د، ه) به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانوچندسازه‌های 1-50W22.5RS و 1-50W22.5RS را نشان می‌دهد. مشابه چندسازه‌های ۰/۵ درصد وزنی MWCNT، ابعاد و تعداد آگلومرها زمانی که حلال و اپوکسی همزمان به عنوان محیط توزیع‌کننده به کار برده شده است، کاهش یافته است. افزون بر این، در حضور حلال پراکندگی بهتری مشاهده شده و هیچ آگلومره‌ای در بزرگنمایی بیشتر مشاهده نشده است (شکل ۷-ه). کاهش ابعاد و تعداد آگلومرها منجر به افزایش مدول ذخیره G' شد و باعث شده است که بسیار مانند جامد رفتار کند (شکل ۱-ب). همچنین، نانوچندسازه 1-50W22.5RS در دمای $37^{\circ}C$ افزایش ۱۹٪ مدول ذخیره E' را در مقایسه با 1-50W22.5R (شکل ۲-الف) به همراه داشته است. از طرف دیگر، تصاویر میکروسکوپ الکترونی، پارامترهای مدل پرز و بهبود ویژگی ویسکوالاستیک نانوچندسازه‌ها یکدیگر را تأیید کرده و تطابق خوبی بین ریزساختار و ویژگی (ویسکوالاستیک) که اصول علم مهندسی مواد است، برقرار شده است.

مراجع

composites,” *Materials & Design*, 31, 4202-4208, 2010.

[3] F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler, K. Schulte, “Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: Enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content,” *Composites Science and Technology*, 64, 2363-2371, 2004.

[4] A. Montazeri, A. Khavandi, J. Javadpour, A. Tcharkhtchi, “Viscoelastic properties of multi-

[1] M. Ayatollahi, S. Shadlou, M. Shokrieh, M. Chitsazzadeh, “Effect of multi-walled carbon nanotube aspect ratio on mechanical and electrical properties of epoxy-based nanocomposites,” *Polymer Testing*, 30, 548-556, 2011.

[2] A. Montazeri, J. Javadpour, A. Khavandi, A. Tcharkhtchi, A. Mohajeri, “Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy

- [10] Z. Fan, S.G. Advani, "Rheology of multiwall carbon nanotube suspensions," *Journal of Rheology*, 51, 585-604, 2007.
- [11] X. Gong, J. Liu, S. Baskaran, R.D. Voise, J.S. Young, "Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites," *Chemistry of materials*, 12, 1049-1052 (2000).
- [12] D. Qian, E.C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell, "Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites," *Applied Physics Letters*, 76, 2868-2870, 2000.
- [13] M. Chitsazzadeh, H. Shahverdi, M.M. Shokrieh, "Fabrication of multi-walled carbon nanotube/vinyl ester nanocomposites: Dispersion and stabilization," *Defect and Diffusion Forum*, 312-315, 460-465, 2011.
- [14] C.A. Dyke, J.M. Tour, "Covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes for materials applications," *The Journal of Physical Chemistry A*, 108, 11151-11159, 2004.
- [15] A. Montazeri, M. Chitsazzadeh, "Effect of sonication parameters on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites," *Materials & Design (1980-2015)*, 56, 500-508, 2014.
- [16] Y.-H. Liao, O. Marietta-Tondin, Z. Liang, C. Zhang, B. Wang, "Investigation of the dispersion process of swnts/sc-15 epoxy resin nanocomposites," *Materials Science and Engineering: A*, 385, 175-181, 2004.
- [17] S. Dumonteil, A. Demortier, S. Detriche, C. Raes, A. Fonseca, M. Rühle, J.B. Nagy, "Dispersion of carbon nanotubes using organic walled carbon nanotube/epoxy composites using two different curing cycles," *Materials & Design*, 31, 3383-3388, 2010.
- [5] A. Montazeri, N. Montazeri, S. Farzaneh, "Thermo-mechanical properties of multi-walled carbon nanotube (mwcnt)/epoxy composites," *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 16, 199-210, 2011.
- [6] C. Tan, W. Zhang, Q. Wang, S. Li, G. Liu, H. Yao, Y. Yang, "Viscoelastic behavior of carboxylated multi-walled carbon nanotube reinforced epoxy composites with various frequencies," *Materials Research Express*, 6, 095305, 2019.
- [7] S. Prolongo, M. Campo, M. Gude, R. Chaos-Morán, A. Ureña, "Thermo-physical characterisation of epoxy resin reinforced by amino-functionalized carbon nanofibers," *Composites Science and Technology*, 69, 349-357, 2009.
- [8] I. Rafique, A. Kausar, B. Muhammad, "Composite of dgeba/tba epoxy blend and amine-functionalized carbon nanotube: Structural, thermal, nonflammability, and emi shielding studies," *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 24, 564-576, 2016.
- [9] L. Yuan, D. Wu, M. Zhang, W. Zhou, D. Lin, "Rheological percolation behavior and isothermal crystallization of poly (butylene succinate)/carbon nanotube composites," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 14186-14192, 2011.

properties of epoxy nanocomposites,” Carbon, 43, 1378-1385, 2005.

[25] M. Moniruzzaman, K.I. Winey, “Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes,” Macromolecules, 39, 5194-5205, 2006.

[26] Y.Y. Huang, E.M. Terentjev, “Dispersion and rheology of carbon nanotubes in polymers,” International Journal of Material Forming, 1, 63-74, 2008.

[27] A. Montazeri, “The effect of functionalization on the viscoelastic behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites,” Materials & Design, 45, 510-517, 2013.

[28] F. Saeedi, A. Montazeri, Y. Bahari, M. Pishvaei, B. Jannat, “A study on the viscoelastic behavior of chitosan-polyvinyl alcohol-graphene oxide nanocomposite films as a wound dressing,” Polymers and Polymer Composites, 29, 1259-1272, 2020.

[29] J.D. Ferry, Viscoelastic properties of polymers, John Wiley & Sons, 1980.

[30] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R.J. Williams, Thermosetting polymers, CRC press 2002.

[31] J. Perez, Physics and mechanics of amorphous polymers, Routledge 2018.

[32] A. Rudin, P. Choi, The elements of polymer science and engineering, Academic press, New York, 2012.

[33] T. Hatakeyama, F. Quinn, Thermal analysis: Fundamentals and applications to polymer science, John Wiley & Sons, Chichester, 1999.

solvents,” Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 6, 1315-1318, 2006.

[18] P.-C. Ma, N.A. Siddiqui, G. Marom, J.-K. Kim, “Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review,” Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 41, 1345-1367, 2010.

[19] C. Park, Z. Ounaies, K.A. Watson, R.E. Crooks, J. Smith Jr, S.E. Lowther, J.W. Connell, E.J. Siochi, J.S. Harrison, T.L. St Clair, “Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerization under sonication,” Chemical physics letters, 364, 303-308, 2002.

[20] A.A. Aziz, D. Habibah, A. Ismawi, A. Suriani, M. Mahmood, “Reinforcement of multiwalled carbon nanotubes/natural rubber nanocomposite prepared by latex technology,” J. Sci. Technol. Trop, 8, 131-140, 2012.

[21] M. Jamal-Omidi, M. ShayanMehar, “Improving the dispersion of SWNT in epoxy resin through a simple Multi-Stage method,” Journal of King Saud University - Science, 31, 202-208, 2019.

[22] X. Sui, H.D. Wagner, “Tough nanocomposites: the role of carbon nanotube type,” Nano letters, 9, 1423-1426, 2009.

[23] P. Pötschke, M. Abdel-Goad, I. Alig, S. Dudkin, D. Lellinger, “Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites,” Polymer, 45, 8863-8870, 2004.

[24] Y.S. Song, J.R. Youn, “Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical

composites,” *Composites Science and Technology*, 67, 3158-3167, 2007.

[41] S.I. Kundalwal, A. Rathi, “Improved mechanical and viscoelastic properties of CNT-composites fabricated using an innovative ultrasonic dual mixing technique,” *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*, 29, 77-85 (2020).

[42] S.G. Prolongo, M. Burón, M.R. Gude, R. Chaos-Morán, M. Campo, A. Ureña, “Effects of dispersion techniques of carbon nanofibers on the thermo-physical properties of epoxy nanocomposites,” *Composites Science and Technology*, 68, 2722-2730, 2008.

[43] C.E. Pizzutto, J. Suave, J. Bertholdi, S.H. Pezzin, L.A.F. Coelho, S.C. Amico, “Study of epoxy/cnt nanocomposites prepared via dispersion in the hardener,” *Materials Research*, 14, 256-263, 2011.

[44] A. Montazeri, K. Pourshamsian, M. Riazian, “Viscoelastic properties and determination of free volume fraction of multi-walled carbon nanotube/epoxy composite using dynamic mechanical thermal analysis,” *Materials & Design (1980-2015)*, 36, 408-414, 2012.

[34] G. Li, P. Lee-Sullivan, R. Thring, “Determination of activation energy for glass transition of an epoxy adhesive using dynamic mechanical analysis,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 60, 377-390, 2000.

[35] D. Ghanbari, B. Shirkavand Hadavand, M. Pishvaei, “Morphology and viscoelastic properties of uv cured-polyurethane acrylate/silicon carbide nanocomposites,” *Iranian Polymer Journal*, 30, 35-45, 2021.

[36] I. Mijovic, “An introduction to the mechanical properties of solid polymers, im ward and dw hadley, john wiley & sons, chichester, uk, soft cover£ 19.95,” *Polymers for Advanced Technologies*, 5, 619-619, 1994.

[37] M.M. Shokrieh, A. Saeedi, M. Chitsazzadeh, “Evaluating the effects of multi-walled carbon nanotubes on the mechanical properties of chopped strand mat/polyester composites,” *Materials and Design*, 56, 274-279, 2014.

[38] M. Chapartegui, N. Markaide, S. Florez, C. Elizetxea, M. Fernandez, A. Santamaría, “Specific rheological and electrical features of carbon nanotube dispersions in an epoxy matrix,” *Composites Science and Technology*, 70, 879-884, 2010.

[39] K.S. Cole, R.H. Cole, “Dispersion and absorption in dielectrics i. Alternating current characteristics,” *The Journal of Chemical Physics*, 9, 341-351, 1941.

[40] U. Khan, K. Ryan, W.J. Blau, J.N. Coleman, “The effect of solvent choice on the mechanical properties of carbon nanotube-polymer

Investigations of the effect of dispersing medium by ultrasonic method on rheology and viscoelastic properties of epoxy/MWCNT composite

A. Montazeri*, M.Pazhouhi Mojdehi

Nanotechnology Department University of Guilan, Guilan, Iran

Abstract: In this study, the effect of weight percentage of multiwall carbon nanotubes (MWCNT) and the dispersing medium of carbon nanotubes was used as the main factor to investigate the rheological and viscoelastic properties of epoxy / MWCNT composites. For the distribution of carbon nanotubes, neat epoxy media and a mixture of tetrahydrofuran (THF) and epoxy polymer were used. The quality of the dispersing medium was evaluated using rheological, dynamic-thermal-mechanical (DMTA) and scanning electron microscopy (SEM) tests. Viscoelastic behavior was modeled by drawing Cole-Cole diagrams using the results of DMTA experiment and Perez model was used to analyze the viscoelastic behavior of nanocomposites. The results of tests and Perez model showed that the best rheological and viscoelastic properties were obtained for 1wt % MWCNT weight distribution in THF / epoxy medium. There was also a good agreement between the Perez model and the viscoelastic behavior of nanocomposites.

Keywords: Multi walled Carbon Nanotubes; Viscoelastic; Perez model; Rheology

