

Polymer Nanocomposites Based on Nanodiamond Particles

Pooria Karami* and Akbar Shojaei

School of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology,
P.O. Box: 11155-9465, Tehran, Iran

Received: 7 March 2017, Accepted: 20 August 2017

Abstract

In the last decades, nanostructured materials, especially carbon nanoparticles, have attracted much attention because of their widespread applications in different areas. Spherical shape, chemically active surface as well as remarkable mechanical properties make nanodiamond an ideal candidate for improving polymers properties. Poor dispersion and agglomeration are major problems in achieving improved properties in polymer nanocomposites. To deal with this problem, various methods are considered for surface modification of nanodiamond and wet chemical method is used in most cases. Nanodiamond, due to its remarkable properties, is incorporated in many polymer nanocomposites with thermoplastic and thermoset matrix. Using nanodiamond has improved nanocomposites properties such as mechanical and wear properties. Using as-received nanodiamond and surface modified nanodiamond in thermoplastic matrix are reported and the mechanical properties are improved in both cases. Most of the works on thermoset matrices are focused on epoxy. Incorporation of high weight fractions (35 wt%) and low weight fractions (below the 1 wt%) of nanodiamond are investigated, showing improvements in mechanical and tribological properties.

Key Words

nanodiamond,
polymer nanocomposite,
surface modification,
thermoplastic,
thermoset

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: pooriakarami@gmail.com

مروری بر نانوکامپوزیت‌های پلیمری بر پایه نانوذرات الماس

پوریا کرمی*، اکبر شجاعی

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، صندوق پستی ۹۴۶۵-۱۱۱۵۵

دریافت: ۱۳۹۵/۱۲/۱۷، پذیرش: ۱۳۹۶/۵/۲۹

در دهه‌های اخیر مواد نانو ساختار، به‌ویژه نانوذرات کربن، به دلیل قابلیت استفاده گسترده در زمینه‌های مختلف، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. ساختار کروی و سطح فعال شیمیایی به همراه خواص مکانیکی درخور توجه، نانوالماس را به‌عنوان گزینه مناسبی برای تقویت خواص پلیمرها مطرح کرده است. از مشکلات اصلی در دستیابی به خواص بهبودیافته در نانوکامپوزیت‌ها، پراکنش نامطلوب نانوذرات و تشکیل کلوخه‌هاست. به‌منظور رفع این مشکل، روش‌های متعددی برای اصلاح سطحی نانوالماس به‌کار رفته که در اکثر موارد از روش‌های شیمیایی تر استفاده شده است. نانوذرات الماس به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد در بسیاری از نانوکامپوزیت‌های پلیمری با ماتریس گرمانرم و گرماسخت به‌کار می‌روند. استفاده از این نانوذرات موجب بهبود خواص نانوکامپوزیت‌ها مانند خواص مکانیکی و سایشی شده است. استفاده از نانوذرات الماس به‌شکل اولیه و اصلاح شده در ماتریس‌های گرمانرم گزارش شده که در هر دو حالت سبب تقویت خواص مکانیکی شده است. برای ماتریس‌های گرماسخت بیشتر پژوهش‌ها روی اپوکسی متمرکز بوده است. محدوده درصدهای وزنی زیاد (۳۵٪) تا درصدهای وزنی کمتر از ۱٪ نانوذرات الماس بررسی شده که نشان از بهبود خواص مکانیکی و تریبولوژیکی داشته است.

بسیار ش
فصلنامه علمی-ترویجی
سال هفتم، شماره ۴
صفحه ۸۲-۷۳، ۱۳۹۶
ISSN: 2252-0449

چکیده



پوریا کرمی



اکبر شجاعی

واژگان کلیدی

نانوالماس،
نانوکامپوزیت پلیمری،
اصلاح سطحی،
گرمانرم،
گرماسخت

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

pooriakarami@gmail.com

۱۹۶۰ با روش انفجاری تولید شد. اما تا پایان دهه ۱۹۸۰ کمتر مورد توجه قرار گرفت. قیمت به نسبت کم نانوالماس در کنار ویژگی‌های منحصر به فرد پودر آن باعث شده است تا امروزه کاربردهای وسیعی در صنعت بیابد. نانوالماس به علت دارا بودن خواص مکانیکی و رسانندگی گرمایی زیاد، خواص نوری و الکتریکی منحصر به فرد و زیست‌سازگاری به عنوان گزینه مطلوبی برای کاربردهای گسترده در زیست‌پزشکی، سامانه‌های تحویل دارو، الکتروشمی، روانکاری و همچنین نانوکامپوزیت‌ها مطرح شده است [۷،۸].

در روش انفجاری برای تولید نانوالماس، از مخلوط تری‌نیتروتولون (TNT) و هکسوزن (Hexogen) یا هگزاهیدرو-۵،۳،۱-تری‌نیترو-۵،۳،۱-تری‌آزین، معمولاً با نسبت وزنی ۴۰:۶۰ از TNT:هکسوزن در محفظه فلزی بسته با اتمسفر نیتروژن یا کربن دی‌اکسید استفاده می‌شود. این مواد انفجاری تحت تکان انفجاری با محرک الکتریکی قرار می‌گیرند. در یک موج انفجاری، مولکول‌های موجود کاملاً تخریب و به اتم‌ها تبدیل می‌شوند. اتم‌های کربن باقی‌مانده متراکم می‌شوند تا فاز بی‌شکلی از کربن شکل گیرد. سپس، ذرات کربن بی‌شکل به ساختار الماسی تغییر فاز می‌دهند. در محدوده فشار ۱۷ MPa تا ۲۳ MPa این تغییر فاز از صفر تا ۱۰۰٪ انجام می‌شود. در طول این تغییر فاز یا به اصطلاح تبلور، ذرات کربنی فاصله بالا تا پایین محفظه را طی کرده و از درون قطره‌های مایعی نفوذ می‌کنند که در حال انعقاد هستند. نانوذرات الماس که به شکل کلوخه‌هایی با ابعاد ۱۸۰-۱۶۰ nm درآمده‌اند و به شکل ذره‌ای با ابعاد ۳-۵ nm هستند، از انتهای محفظه جمع‌آوری می‌شوند [۹،۱۰].

نانوالماس تولیدشده با روش انفجاری دارای ساختار کروی و سطح فعال شیمیایی است. این نانوذره هسته فشرده با ساختار الماسی دارد که از ویژگی‌هایی چون سختی و مقاومت بسیار زیاد، مقاومت شیمیایی و رسانندگی گرمایی زیاد برخوردار است. در واقع این ویژگی‌ها ناشی از تجمع کربن‌های با هیبرید sp^3 در ساختار مکعبی در هسته نانوذرات است. افزون بر این، پوسته نانوالماس به‌طور عمده دارای کربن‌های با هیبرید sp^2 و بسیاری از گروه‌های عاملی است. برهم‌کنش‌های مرکز نانوذرات الماس با محیط، به شیمی سطح نانوذرات وابسته است. بنابراین، رفتار نانوذرات در محیط‌های مختلف وابسته به ساختار سطح آن‌هاست [۱۴-۱۰]. شکل ۱ نمایی از ساختار نانوالماس را نشان می‌دهد [۱۵].

مزایای اصلی نانوالماس به ساختار منحصر به فرد آن مربوط می‌شود که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ساختار الماسی هسته که ویژگی‌هایی چون مدول یانگ و سختی

از اواخر نیمه دوم قرن بیستم، علم و فناوری نانو با کشف نانوساختارهای کربنی متنوع رشد قابل ملاحظه‌ای داشته است. فولرن، نانولوله کربن، گرافن و سایر نانوساختارهای کربنی به‌عنوان مهم‌ترین عوامل پیشرفت فناوری نانو مطرح شده‌اند. نانوکامپوزیت‌های پلیمری دسته‌ای از نانوکامپوزیت‌ها هستند که فاز ماتریس در آن‌ها از جنس پلیمر (انواع گرمانرم‌ها و گرماسخت‌ها) و فاز تقویت‌کننده در مقیاس نانوست [۱،۲].

برخلاف میکروکامپوزیت‌ها، نانوکامپوزیت‌ها اغلب سامانه‌های چندفازی هستند. نانوذرات معمولاً به دلیل اندازه کوچک نسبت سطح به حجم زیادی دارند. بنابراین، تماس سطحی زیادی بین پلیمر و پرکننده برقرار می‌شود. زمانی که مقدار حجمی کافی از نانوپرکننده در سامانه موجود باشد، میان‌فاز (interphase) در کامپوزیت غالب می‌شود. بنابراین، خواص میان‌فاز می‌تواند آثار شایان توجهی بر خواص سامانه بگذارد و خواصی را به وجود آورد که در سایر اجزا به تنهایی وجود ندارند [۳،۴].

روش‌های متعددی برای ساخت و آماده‌سازی نانوکامپوزیت‌ها وجود دارد. انتخاب روش مناسب، می‌تواند بر خواص آن اثرگذار باشد. انتخاب ماتریس پلیمری و تقویت‌کننده و توزیع و پراکنش نانوذرات در ماتریس پلیمری مسئله مهمی در ساخت و آماده‌سازی نانوکامپوزیت‌هاست. اختلاط مذاب، روش حلالی و پلیمرشدن درجا از روش‌های شناخته شده برای ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری است [۵].

تاکنون گستره وسیعی از تقویت‌کننده‌های کربنی در ماتریس‌های پلیمری استفاده شده‌اند. در این میان، نانوذرات الماس اخیراً مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. نانوذرات کروی الماس با ساختار کربن‌های الماسی در مرکز به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد در ماتریس‌های پلیمری متعدد، شامل ماتریس‌های گرمانرم و گرماسخت استفاده شده‌اند [۶]. در ادامه به بررسی این نانوذرات و موارد به‌کارگیری آن‌ها در ماتریس‌های متفاوت پرداخته می‌شود.

نانوذرات الماس، ساختار و مزایا

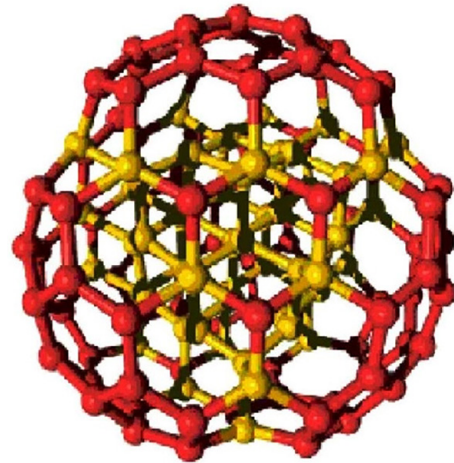
امروزه، نانوالماس تولید شده با فرایند انفجاری (detonation process) به یکی از نانومواد مهم و مورد توجه تبدیل شده است که امکان تولید آن در مقیاس صنعتی در کشورهای زیادی وجود دارد. نانوالماس به‌عنوان نانوذره کربنی نسبت به سایر نانوساختارهای کربنی کمتر شناخته شده است. نانوالماس برای اولین بار در دهه

اصلاح سطحی نانوذرات الماس

از مشکلات اصلی برای بهبود خواص مکانیکی، به‌ویژه در نانوکامپوزیت‌ها، کلوخه‌ای شدن و شرایط نامطلوب پراکنش نانوذرات است که می‌تواند موجب افت خواص مکانیکی شود. نانوالماس معمولاً اندازه‌ای در حدود ۴-۵ nm و تمایل زیادی به کلوخه‌ای شدن دارد. معمولاً در شرایط عادی نانوالماس به شکل کلوخه‌هایی بزرگ‌تر از اندازه پیش‌گفته وجود دارد. اگر چه این کلوخه‌ها در برخی کاربردها مثل رنگ‌نگاری و سامانه‌های تحویل دارو می‌تواند مفید باشد، اما در بیشتر کاربردها کلوخه‌زدایی باید برای دستیابی به ویژگی‌های قابل حصولی در مقیاس نانو، انجام شود [۸].

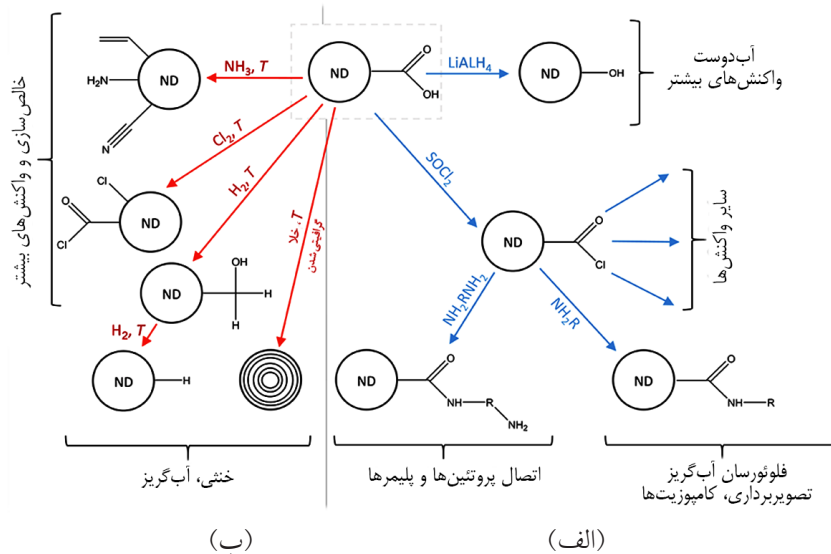
از ویژگی‌های متمایز نانوالماس در مقایسه با نانولوله‌های کربنی و سایر نانوذرات کربنی، وجود تعداد زیاد گروه‌های عاملی متفاوت بر سطح آن است. البته وجود این گروه‌های عاملی و کربن‌های غیرالماسی بر سطح گاهی سبب افزایش برهم‌کنش‌ها و تشدید کلوخه‌ای شدن نانوذرات می‌شود. به‌طور معمول، گروه‌های عاملی متنوعی بر سطح نانوالماس وجود دارند که بسیاری از آن‌ها می‌توانند برای عامل‌دار کردن کووالانسی سطح با روش‌های شیمیایی استفاده شوند [۱۶، ۱۷].

اصلاح سطحی نانوذرات با دو هدف کلی کاهش تشکیل کلوخه‌ها و افزایش برهم‌کنش‌های نانوذره با پلیمر انجام می‌شود. به‌عنوان نمونه در پژوهشی [۱۸] از طریق سیلان‌دار کردن نانوذرات الماس، برهم‌کنش‌های سطحی با پلیمر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان بر اساس نتایج آزمون رئومتر افزایش یافته است. بر این اساس،



شکل ۱- ساختار نانوالماس [۱۵].

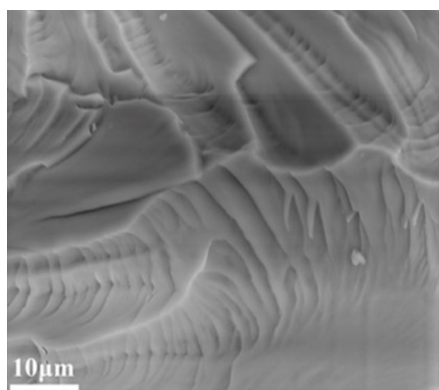
بسیار زیاد، رسانندگی گرمایی زیاد، ضریب اصطکاک کم، پایداری شیمیایی و زیست‌سازگاری را به همراه دارد.
 - اندازه کوچک و همگن نانوذرات که باعث می‌شود، به روش‌های اضافی معمول برای دستیابی به اندازه‌های کوچک‌تر در سایر نانوذرات، نیازی نباشد.
 - در مقایسه با سایر نانوذرات مثل نانولوله کربن و گرافن ساختار کروی دارد.
 - سطح زیاد و در دسترس خارجی که در نانوکامپوزیت‌ها حداکثر تماس را با ماتریس ممکن می‌کند. به بیان دیگر، میان‌فاز بیش‌ترین مقدار ممکن را دارد.
 - سطح غنی شیمیایی که انعطاف‌پذیری زیادی برای طراحی سطح آن ایجاد می‌کند [۶].



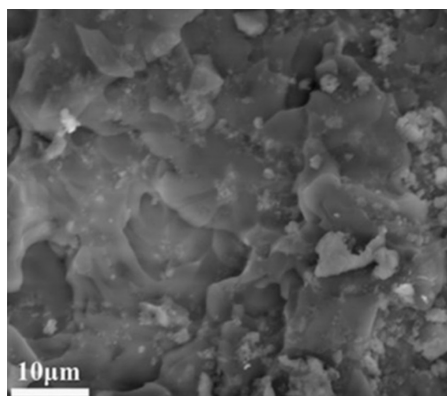
شکل ۲- نمایی از روش‌های اصلاح سطحی نانوالماس: (الف) شیمیایی تر و (ب) اصلاح گازی [۶].

جدول ۱- درصد هالوژن‌ها و نیتروژن بر سطح نانوالماس پیش و پس از اصلاح سطحی [۲۲].

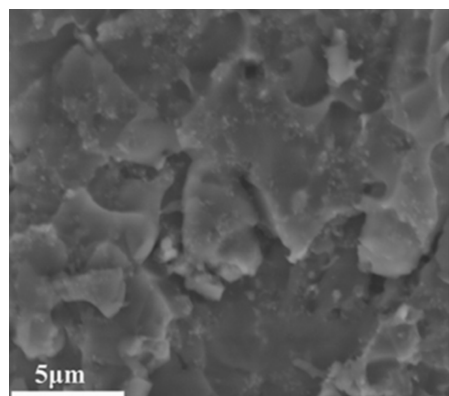
| Hal - Hal پس پیش | مقدار عنصر (%) | | | | نمونه نانوالماس |
|---------------------|----------------|-----------|---------|-----------|-----------------|
| | N پس | Hal پس | N پس | Hal پس | |
| ۶/۳ | ۳/۵ | ۴/۴ | ۱/۹ | ۱۴/۵ | فلوئوردار |
| ۵/۷ | ۲/۹ | <۳ | ۱/۹ | ۸/۷ | کلردار |



(الف)



(ب)



(پ)

نانوذرات الماس اصلاح شده به عنوان گزینه مناسبی برای تقویت خواص مکانیکی این پلیمر مطرح شده است.

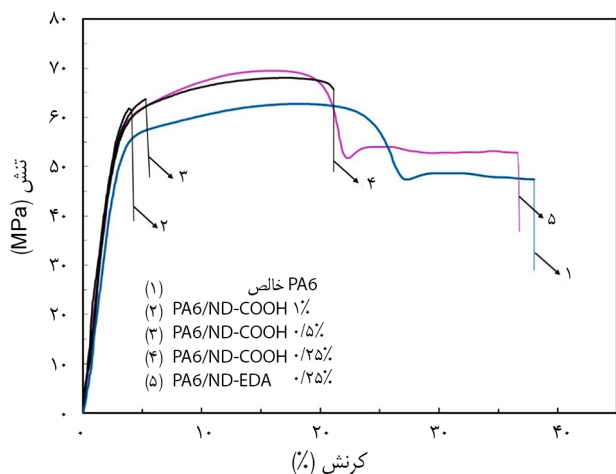
روش‌های اصلاح سطح متنوعی برای نانوذرات الماس به کار می‌روند که می‌توان آن‌ها را به دو دسته روش‌های شیمیایی تر و اصلاح گازی تقسیم کرد. اصلاح گازی معمولاً در دماهای زیاد (۸۵۰°C-۴۰۰) انجام می‌شود و گزینش پذیری ضعیفی دارد. به طور مثال، گرمادهی نانوالماس در آمونیاک در ۸۵۰°C با هدف نشانیدن گروه‌های عاملی شامل NH_2 به تولید گروه‌هایی شامل $C=N$ و $C\equiv N$ و تبدیل گروه‌های $C=O$ به $C-O-H$ منجر می‌شود که مطلوب نیست [۱۹]. در مقایسه با روش اصلاح گازی، روش شیمیایی تر کارآمدتر و با گزینش پذیری زیادتری است. به طور مثال، استفاده از کربوکسیل‌دار کردن و آسیل‌دار کردن نانوالماس برای آسان کردن واکنش با گروه‌های آمین یا دی‌آمین است. کلردار کردن سطح نانوالماس برای افزایش واکنش پذیری آن یا به اصطلاح فعال کردن سطح انجام می‌شود. افزون بر کلر در روش‌هایی از فلوئور نیز استفاده شده است [۲۰]. در شکل ۲ بعضی از روش‌های اصلاح سطحی نانوالماس نشان داده شده است.

در روش مشابه، Mochalin و همکاران [۲۱] نانوذرات الماس را با اتیلن دی‌آمین اصلاح سطحی کردند. در این روش، پس از کلردار کردن سطح نانوالماس واکنش با ترکیب اصلاح کننده انجام شده است. نتایج آزمون FTIR و وزن سنجی گرمایی نشان دهنده اتصال شیمیایی گروه‌های آمینی بر سطح نانوالماس است.

همان‌طور که گفته شد، هالوژن‌دار کردن سطح نانوالماس به منظور تسهیل واکنش با ترکیبات اصلاح کننده انجام می‌گیرد. Yakovlev و همکاران [۲۲] مقایسه‌ای بین کلر و فلوئور برای فعال کردن سطح، به منظور نشانیدن ترکیب اتیلن دی‌آمین بر نانوالماس انجام داده‌اند. در این پژوهش، درصد اتم‌های F، Cl و N پیش و پس از اصلاح سطحی (واکنش با اتیلن دی‌آمین) محاسبه شده است. مسلم است، پس از اصلاح سطحی از تعداد عناصر هالوژن‌دار کم شده و به تعداد اتم‌های نیتروژن اضافه می‌شود.

همان‌طور که در جدول ۱ نیز مشخص است با کاهش درصد

شکل ۳- تصاویر SEM نمونه‌های: (الف) اپوکسی، (ب) اپوکسی- نانوالماس ۱۰ درصد وزنی و (پ) اپوکسی-نانوالماس اصلاح شده ۱۰ درصد وزنی [۲۳].



شکل ۴- نمودارهای تنش- کرنش پلی‌آمید خالص و نانوکامپوزیت‌های آن [۲۷].

خواص مکانیکی به افزایش شایان توجه بلورینگی نسبت داده شده است [۲۶].

استفاده از نانوذرات الماس دی‌آمی‌نی در ماتریس پلی‌آمید ۶ به منظور بررسی خواص مکانیکی و شکل‌شناسی گزارش شده است [۲۷]. انتخاب اصلاح‌کننده دی‌آمین (اتیلن‌دی‌آمین) با هدف افزایش برهم‌کنش بین گروه‌های کربوکسیل در زنجیر ماتریس پلیمری و گروه عاملی NH_2 در اصلاح‌کننده و نیز کم کردن تشکیل کلوخه‌های نانوذرات الماس بوده است. شکل ۴ نمودارهای تنش-کرنش را برای نمونه‌های نانوکامپوزیت نشان می‌دهد. نمونه‌های کامپوزیت حاوی نانوذرات کربوکسیل‌دار با نماد PA6/ND-COOH و نمونه‌های حاوی نانوذرات اصلاح‌شده دی‌آمی‌نی با نماد PA6/ND-EDA در شکل مشخص شده است. بیشترین افزایش خواص مکانیکی در مدول یانگ (۲۷٪) و استحکام کششی (۱۱٪) برای نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوذرات الماس اصلاح‌شده (PA6/ND-EDA) به دست آمده که نشان از بهبود پراکنش نانوالماس در ماتریس در اثر اصلاح سطحی است.

نکته دیگری که در این پژوهش [۲۷] به آن اشاره شده این است که با عامل‌دار کردن سطحی نانوالماس ازدیاد طول تا پارگی کاهش محسوسی نیافته است. در توجیه این مشاهده به حداقل شدن ریزنقص‌های ناشی از کلوخه‌های نانوالماس، پراکنش مطلوب‌تر و تشکیل نوارهای شبه‌ترکچه (craze-like band) در اطراف مسیر ترک اشاره شده است. بنابراین، خواص کششی پلی‌آمید ۶ با اضافه کردن نانوالماس اصلاح‌شده بدون کاهش درخور توجه در چقرمگی، افزایش یافته است.

در پژوهش دیگری [۲۸] نانوالماس‌های اولیه و با چند نوع اصلاح

اتم‌های F و Cl به تعداد اتم‌های نیتروژن افزوده شده و از این بابت اصلاح سطحی با موفقیت انجام شده است. این موضوع نشان می‌دهد، پیوندهای C-F و C-Cl بر سطح نانوالماس تقریباً واکنش‌پذیری یکسانی دارند [۲۲].

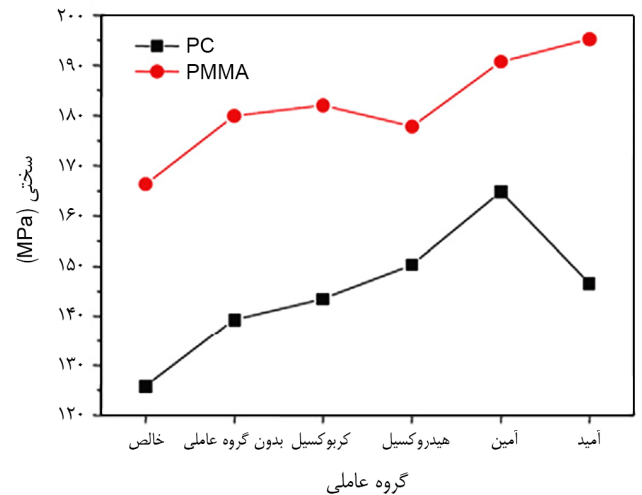
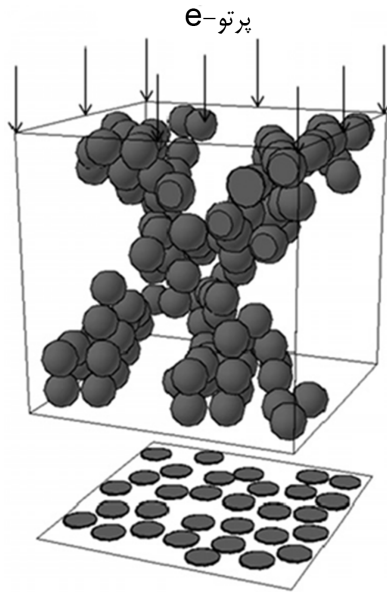
بهبود پراکنش ناشی از اصلاح سطحی در پژوهش‌های مختلف مورد توجه قرار گرفته است [۲۳، ۲۴]. Haleem و همکاران [۲۳] بر اساس تصاویر SEM نشان دادند، نانوذرات الماسی که گروه‌های کربوکسیل بر سطح آن‌ها تقویت شده است، به طور همگن‌تری در ماتریس پلیمری (اپوکسی) پخش شده‌اند. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، نمونه کامپوزیت حاوی نانوذرات اصلاح‌شده پراکنش مطلوب‌تری نسبت به نمونه حاوی نانوذرات اصلاح‌نشده دارد و کلوخه‌های کمتری مشاهده می‌شود.

با توجه به مزایای پیش‌گفته نانوالماس نسبت به سایر نانوذرات، به نظر می‌رسد، نانوالماس می‌تواند گزینه مناسبی به‌عنوان تقویت‌کننده در نانوکامپوزیت‌ها مطرح باشد. در ادامه به بررسی نمونه‌هایی از به‌کارگیری نانوالماس در ماتریس‌های متفاوت برای ساخت و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت‌های پلیمری پرداخته می‌شود.

نانوکامپوزیت‌های نانوذرات الماس با ماتریس گرمانرم

مطالعات متعدد درباره نانوالماس به‌عنوان تقویت‌کننده در ماتریس‌های گرمانرم انجام شده است. نانوالماس حتی در درصد‌های وزنی کم و بدون اصلاح سطحی قابلیت تقویت‌کنندگی در این ماتریس‌ها را نشان داده است. به‌طور مثال، اضافه کردن ۰/۲۵ wt% نانوالماس در ماتریس پلی‌پورتان-۲-هیدروکسی‌متاکریلات به افزایش دمای انتقال شیشه‌ای و مدول یانگ منجر شده است. این افزایش در اثر واکنش بین گروه‌های کربوکسیل سطح نانوالماس با گروه‌های ایزوسیانات در حین پلیمر شدن توضیح داده شده است [۲۵]. این پژوهش نشان می‌دهد، نانوالماس حتی بدون اصلاح سطحی نیز می‌تواند موجب تقویت خواص نانوکامپوزیت شود.

همچنین، نانوالماس در ماتریس‌های گرمانرم به‌طور اصلاح شده نیز به‌کار رفته است. پلی‌اتیلن به‌عنوان پلیمر دارای زنجیر شامل CH_2 و بدون زنجیرهای جانبی به‌طور گسترده استفاده می‌شود. برای افزایش سازگاری با این ماتریس پلیمری، زنجیرهای آلکیل با طول‌های متفاوت به سطح نانوالماس متصل شده‌اند. نتایج DSC کامپوزیت پلی‌اتیلن-نانوالماس نشان می‌دهد، با افزایش درصد وزنی نانوالماس و طول زنجیر آلکیلی بلورینگی، دمای تبلور و دمای ذوب افزایش می‌یابد. همچنین افزایش مزبور در مدول یانگ (۲/۵ برابر) و سختی (۴ برابر) نیز مشاهده شده است. افزایش در



شکل ۵- نمودار سختی نانوکامپوزیت‌های پلی‌متیل متاکریلات و پلی‌کربنات در اصلاح‌های سطحی متفاوت نانوالماس [۲۸].

شکل ۶- مدل نانوکامپوزیت حاوی درصد حجمی بسیار زیادی از نانوالماس [۷].

کامپوزیت‌ها به‌عنوان فاز ماتریس استفاده می‌شود. پژوهش‌های متعدد در باره نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-نانوالماس انجام شده است [۷، ۳۲-۳۴]. برای افزایش بیشتر خواص مکانیکی این پلیمر و بررسی مقدار تقویت‌کنندگی نانوالماس، کامپوزیت‌های اپوکسی-نانوالماس با درصد حجمی نانوالماس تا ۳۵٪ ساخته شده است. سختی و مدول یانگ این کامپوزیت‌ها به ترتیب ۳۰٪ و ۷۰٪ بیشتر شده است، به طوری که مدول یانگ تا ۲۰ GPa افزایش یافته است. در چنین درصد حجمی زیادی از نانوالماس، نانوکامپوزیت می‌تواند به شکل شبکه‌ای از نانوالماس‌ها در نظر گرفته شود که پلیمر به شکل ماده چسبنده در بین آن‌ها قرار گرفته است. تماس مستقیم نانوذرات الماس در چنین درصدی از نانوذرات موجب تقویت خواص رسانایی گرمایی نیز می‌شود [۷]. این مطلب در شکل ۶ نشان داده شده است.

افزون بر این، بررسی‌های تریبولوژیکی نشان می‌دهد، کلوخه‌های نانوالماس سطح آلومینای به کار رفته به‌عنوان سطح مقابل سایش را، خراشیده است که نشانگر سختی زیاد این کلوخه‌هاست. همچنین، ضریب اصطکاک نانوکامپوزیت در درصد حجمی ۷/۵٪ به یک چهارم مقدار اولیه (۰/۱) کاهش یافته است.

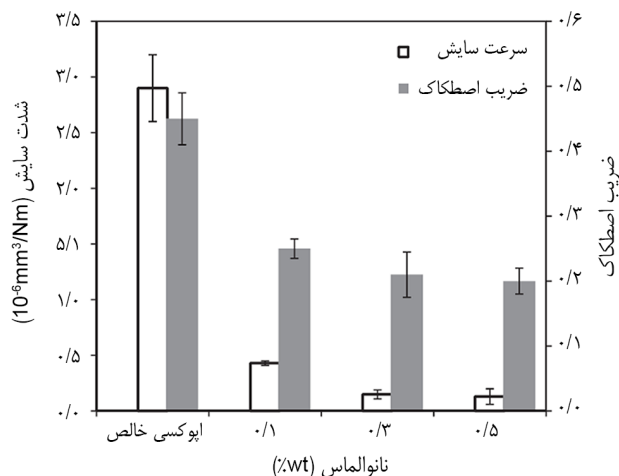
در حالی که در درصدهای زیاد نانوالماس سختی و مدول یانگ کامپوزیت‌های اپوکسی-نانوالماس افزایش شایان توجهی می‌یابد، درصدهای کمتر نیز می‌تواند با افزایش خواص مکانیکی همراه باشد. با افزودن ۰/۴ wt% نانوالماس در ماتریس اپوکسی سختی،

سطحی در ماتریس‌های پلی‌کربنات و پلی‌متیل متاکریلات استفاده شده‌اند. بیشترین افزایش در خواص مکانیکی با اصلاح سطحی آمید در پلی‌متیل متاکریلات و اصلاح آمین در پلی‌کربنات به دست آمده است. نتایج حاصل از خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها در اصلاح‌های سطحی متفاوت در شکل ۵ نشان داده شده است. سختی و مدول یانگ برای این نانوکامپوزیت‌ها با انتخاب اصلاح سطحی مناسب تا بیش از ۱۰۰٪ افزایش یافته است.

افزون بر خواص مکانیکی، نانوذرات الماس سبب بهبود خواص سایشی ماتریس‌های گرمانرم نیز شده‌اند. خاصیت روانکاری، بهبود خواص مکانیکی و تغییر سازوکار سایش ناشی از وجود نانوذرات الماس دلایلی است که برای ارتقای خواص تریبولوژیکی در ماتریس‌های پلی‌اتیلن [۲۹] و پلی‌آمید [۳۰] گزارش شده‌اند. بنابراین، نانوالماس اولیه می‌تواند به‌عنوان تقویت‌کننده در بسیاری از ماتریس‌های گرمانرم استفاده شود، اما عامل دست‌یابی به خواص مطلوب‌تر در کامپوزیت‌هایی از این دست، انتخاب شیمی سطح مناسب برای نانوالماس، بسته به کاربرد آن است.

نانوکامپوزیت‌های نانوذرات الماس با ماتریس گرماسخت

پلیمرهای گرماسخت کاربردهای زیادی در صنعت به‌عنوان موادی چسبنده، بتن‌های پلیمری، کامپوزیت‌ها و غیره دارند. این کاربردها نیازمند خواص مکانیکی ویژه است. نانوالماس، مانند گرمانرم‌ها می‌تواند به‌عنوان عامل تقویت خواص مکانیکی و تریبولوژیکی برای این دسته از پلیمرها مطرح باشد [۳۱]. اپوکسی به‌عنوان پلیمر گرماسخت رایج، به‌طور گسترده در ساخت

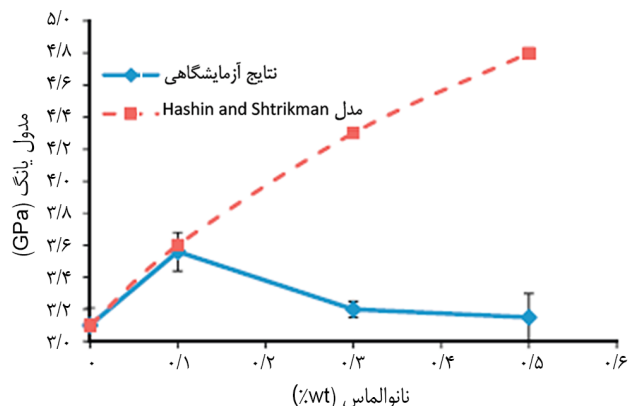


شکل ۸- نمودار سرعت سایش و ضریب اصطکاک برای آمیزه‌های اپوکسی-نانوالماس در درصدهای وزنی مختلف نانوالماس [۳۲].

است. در این پژوهش، افزودن نانوذرات الماس در درصدهای وزنی کمتر از ۱٪ موجب تغییر رفتار پخت و خواص مکانیکی شده است. به طوری که با افزودن تنها ۰.۳ wt% نانوذرات الماس اصلاح شده، مدول یانگ ۵۵٪ افزایش را نسبت به پلیمر خالص نشان داده است.

نتیجه گیری

در این مقاله، ویژگی‌های نانوذرات الماس و موارد به‌کارگیری این ذرات در ماتریس‌های پلیمری گرمانرم و گرماسخت مرور شد. نانوذرات الماس تولیدشده با روش انفجاری که دارای سطح فعال شیمیایی با گروه‌های عاملی متنوع و ساختار مرکزی فشرده الماسی هستند، در سال‌های اخیر مورد توجه پژوهشگران به‌ویژه در نانوکامپوزیت‌های پلیمری قرار گرفته است. روش‌های اصلاح سطحی را که برای بهبود پراکنش نانوذرات در ماتریس و افزایش برهم‌کنش‌های بین نانوذره و پلیمر به‌کار می‌روند، می‌توان به دو روش شیمیایی تر و اصلاح گازی تقسیم کرد. روش‌های شیمیایی تر به دلیل گزینش‌پذیری بهتر بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانوالماس به‌صورت اولیه و اصلاح‌شده در ماتریس‌های گرمانرم موجب تقویت خواص مکانیکی در این نانوکامپوزیت‌ها شده است. استفاده از نانوالماس در رزین‌های گرماسخت نیز گزارش شده که از این جمله می‌توان به اپوکسی و پلی‌استر غیراشباع اشاره کرد. نتایج به‌دست آمده که نشان از تقویت خواص نانوکامپوزیت‌ها از



شکل ۷- نمودار مدول یانگ آمیزه‌های اپوکسی-نانوالماس در درصدهای وزنی مختلف نانوالماس [۳۲].

مدول ذخیره و مدول اتلاف به ترتیب ۸۶، ۶۸ و ۵۵٪ افزایش یافته است. همچنین، دمای تخریب سامانه بیشتر شده است. اگرچه به دلیل پراکنش نامطلوب نانوذرات مدول ذخیره کامپوزیت اپوکسی به‌طور محسوسی با افزایش نانوالماس تا ۱ wt% کاهش یافته [۳۳] که نشانگر اهمیت زیاد پراکنش خوب نانوذرات بر خواص نانوکامپوزیت است.

تشکیل کلوخه‌ها حتی در درصدهای وزنی کم نیز امکان‌پذیر است. آیت‌اللهی و همکاران [۳۲] خواص مکانیکی و تریبولوژیکی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-نانوالماس را در درصدهای وزنی ۰.۱، ۰.۳ و ۰.۵ بررسی کردند. نانوالماس در این پژوهش با اکسایش در دمای ۴۳۰°C به مدت ۵ h کربوکسیل‌دار شده است. همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، نتایج برای مدول یانگ بعد از ۰.۱ wt% افتی را نشان می‌دهد که به تشکیل کلوخه‌های نانوالماس و عدم انتقال مؤثر تنش به فاز تقویت‌کننده نسبت داده می‌شود.

اما نکته شایان توجه در این پژوهش، بهبود خواص تریبولوژیکی نانوکامپوزیت‌ها در درصدهای وزنی بیشتر در عین کاهش خواص مکانیکی آن‌هاست. شکل ۸ مقدار ضریب اصطکاک و سرعت سایش (متناسب با کاهش وزن نمونه طی سایش) را در درصدهای وزنی متفاوت نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل نیز نشان داده شده است، با افزایش درصد وزنی، ضریب اصطکاک و سرعت سایش کاهش یافته است که نشانگر بهبود خواص تریبولوژیکی است. به نظر می‌رسد، این بهبود مربوط به افزایش سختی ناشی از وجود نانوالماس در کامپوزیت و خود نانوذرات در محل سایش است.

افزون بر اپوکسی، استفاده از نانوالماس در سایر ماتریس‌های گرماسخت مانند رزین پلی‌استر غیراشباع [۳۵] نیز گزارش شده

فراهم کرده است.

جمله خواص مکانیکی و سایشی به‌دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد نانوالماس دارد، زمینه را برای پژوهش‌های بیشتر در این باره

مراجع

- Roy N., Sengupta R., and Bhowmick A.K., Modification of Carbon for Polymer Composites and Nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 781-819, 2012.
- Paul D.R. and Robeson L.M., Polymer Nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, **49**, 3187-3204, 2008.
- Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., and R.E. Gorga, Review Article: Polymer-Matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, *Compos. Mater.*, **40**, 1511-1575, 2006.
- Schadler L.S., Brinson L.C., and Sawyer W.G., Polymer Nanocomposites: A Small Part of the Story, *JOM*, **59**, 53-60, 2007.
- Oliviera M. and Machado A.V., *Properties of Polymer-Based Nanocomposites by Different Route*, NOVA, New York, 2013.
- Mochalin V.N. and Gogotsi Y., Nanodiamond-Polymer Composites, *Diamond Relat. Mater.*, **58**, 161-171, 2015.
- Neitzel I., Mochalin V., Knoke I., Palmese G.R., and Gogotsi Y., Mechanical Properties of Epoxy Composites with High Contents of Nanodiamond, *Compos. Sci. Tech.*, **71**, 710-716, 2011.
- Mochalin V.N., Shenderova O., Ho D., and Gogotsi Y., The Properties and Application of Nanodiamonds, *Nat. Nanotechnol.*, **7**, 11-23, 2012.
- Dolmatov V.Y., On the Mechanism of Detonation Nanodiamond Synthesis, *J. Superhard Mater.*, **30**, 233-240, 2008.
- Alishahi E., Shadlou S., Doagou-R S., and Ayatollahi M.R., Effects of Carbon Nanoreinforcements of Different Shapes on the Mechanical Properties of Epoxy-Based Nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.*, **298**, 670-678, 2013.
- Krueger A. and Lang D., Functionality is Key: Recent Progress in the Surface Modification of Nanodiamond, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 890-906, 2012.
- Krueger A., *Nanodiamond: The Chemistry of Nanodiamond*, Royal Society of Chemistry, London, 49-88, 2014.
- Nunn N., Torelli M., McGuire G., and Shenderova O., Nanodiamond: A High Impact Nanomaterial, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **21**, 1-9, 2017.
- Wu C.-C., Gottfried J.L., and Pesce-Rodriguez R.A., On the Structure and Impurities of a Nominally Homologous Set of Detonation Nanodiamonds, *Diamond Relat. Mater.*, **76**, 157-170, 2017.
- Galli G., *Computer-Based Modeling of Novel Carbon Systems and Their Properties: Structure, Stability and Electronic Properties of Nanodiamond*, Springer, Dordrecht, 37-56, 2010.
- Xu X., Yu Z., Zhu Y., and Wang B., Influence of Surface Modification Adopting Thermal Treatments on Dispersion of Detonation Nanodiamond, *J. Solid State Chem.*, **178**, 688-693, 2005.
- Krueger A., The Structure and Reactivity of Nanoscale Diamond, *J. Mater. Chem.*, **18**, 1485-1492, 2008.
- Hajiali F. and Shojaei A., Silane Functionalization of Nanodiamond for Polymer Nanocomposites-Effect of Degree of Silanization, *Colloids Surf., A*, **506**, 254-263, 2016.
- Spitsyn B.V., Davidson J.L., Gradoboev M.N., Galushko T.B., Serebryakova N.V., Karpukhina T.A., Kulakova I.I., and Melnik N.N., Inroad of Modification of Detonation Nanodiamond, *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 296-299, 2006.
- Zheng W.W., Hsieh Y.H., Chiu Y.C., Cai S.J., Cheng C.L., and Chen C.P., Organic Functionalization of Ultradispersed Nanodiamond: Synthesis and Application, *J. Mater. Chem.*, **19**, 8432-8441, 2009.
- Mochalin V.N., Neitzel I., Etzold B.J.M., Peterson A., Palmese G., and Gogotsi Y., Covalent Incorporation of Aminated Nanodiamond into an Epoxy Polymer Network, *ACS Nano*, **5**, 7494-7502, 2011.
- Yakovlev R.U., Kulakova I.I., Leonidov N.B., and Lisichkin G.V., Surface Modification of Detonation Nanodiamond with Ethylenediamine and Hexamethylenediamine, *Mendeleev Commun.*, **22**, 213-214, 2012.
- Haleem Y.A., Liu D., Chen W., Wang C., Hong C., He Z., Liu J., Song P., Yu S., and Song L., Surface Functionalization and Structure Characterizations of Nanodiamond and Its Epoxy Based Nanocomposites, *Composites Part B*, **78**, 480-487, 2015.

24. Hajiali F. and Shojaei A., Network Structure and Mechanical Properties of Polydimethylsiloxane Filled with Nanodiamond-Effect of Degree of Silanization of Nanodiamond, *Compos. Sci. Technol.*, **142**, 227-234, 2017.
25. Bershtein V., Karabanova L., Sukhanova T., Yakushev P., Egorova L., Lutsyk E., Svyatyna A., and Vylegzhanina M., Peculiar Dynamics and Elastic Properties of Hybridsemi-Interpenetrating Polymer Network-3-D Diamond Nanocomposites, *Polymer*, **49**, 836-842, 2008.
26. Jee A.-Y. and Lee M., Thermal and Mechanical Properties of Alkyl-Functionalized Nanodiamond Composites, *Curr. Appl. Phys.*, **11**, 1183-1187, 2011.
27. Karami P. and Shojaei A., Morphological and Mechanical Properties of Polyamide 6/Nanodiamond Composites Prepared by Melt Mixing: Effect of Surface Functionality of Nanodiamond, *Polym. Int.*, **66**, 557-565, 2017.
28. Jee A.-Y. and Lee M., Mechanical Properties of Polycarbonate and Poly(methylmethacrylate) Films Reinforced with Surface-Functionalized Nanodiamonds, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 533-536, 2011.
29. Golchin A., Villain A., and Emami N., Tribological Behaviour of Nanodiamond Reinforced UHMWPE in Water-Lubricated Contacts, *Tribol. Int.*, **110**, 195-200, 2017.
30. Karami P. and Shojaei A., Improvement of Dry Sliding Tribological Properties of Polyamide 6 Using Diamond Nanoparticles, *Tribol. Int.*, **155**, 370-377, 2017.
31. Kotsilkova R., *Thermoset Nanocomposites for Engineering Application*, Smithers Rapra, United Kingdom, 171-176, 2007.
32. Ayatollahi M.R., Alishahi E., Doagou-Rad S., and Shadlou S., Tribological and Mechanical Properties of Low Content Nanodiamond/Epoxy Nanocomposites, *Composites Part B*, **43**, 3425-3430, 2012.
33. Rakha S.A., Raza R., and Munir A., Reinforcement Effect of Nanodiamond on Properties of Epoxy Matrix, *Polym. Compos.*, **34**, 811-818, 2013.
34. Aris A., Shojaei A., and Bagheri R., Cure Kinetics of Nanodiamond-Filled Epoxy Resin: Influence of Nanodiamond Surface Functionality, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 8954-8962, 2015.
35. Hashemi M.J. and Shojaei A., Morphology Development and Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resin Containing Nanodiamond, *Polym. Int.*, **66**, 950-959, 2017.