



## بررسی تأثیر نانو ذرات کامپوزیتی سیلیکا/هیدروکسید منیزیم بر روی خواص خمشی نانو کامپوزیت‌های پلیمری

حسین کاظمی<sup>۱</sup>، مظاهر سلامت طلب<sup>۲\*</sup>، داود قنبری<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی اراک، اراک، ایران

۲- استادیار، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی اراک، اراک، ایران

۳- دانشیار، گروه علوم پایه، دانشگاه صنعتی اراک، اراک، ایران

\* ایمیل نویسنده مسئول: salamattalab@arakut.ac.ir

### اطلاعات مقاله

#### مقاله پژوهشی

دریافت: ۲۳ دی ۱۴۰۲  
پذیرش: ۲۷ اسفند ۱۴۰۲

#### کلیدواژگان:

نانو کامپوزیت پلیمری  
نانو ذرات کامپوزیتی  
سیلیکا  
هیدروکسید منیزیم  
سنتز سبز  
خواص خمشی

### چکیده

با توجه به ویژگی‌های مطلوب و خواص مکانیکی ضعیف پلی استر؛ استفاده از نانو ذرات، یکی از پرکاربردترین راه‌کارها در زمینه تقویت خواص مکانیکی پلی استر شناخته می‌شود اما مواردی همچون؛ هزینه‌ی سنتز و انباشت نانو ذراتی با استحکام بالا، این فرایند را دچار چالش‌های بزرگی نموده است. لذا در مطالعه‌ی حاضر، با استفاده از روش سنتز سبز که روشی نوظهور در زمینه نانو کامپوزیت‌ها به شمار می‌آید، نانو ذراتی با کیفیت سطح مطلوب از عصاره‌ی لیمو سنتز شدند. ساختار نانو تقویت کننده‌ها به صورت کامپوزیتی و متشکل از نانو ذرات سیلیکا در کنار نانو پوسته‌های هیدروکسید منیزیم می‌باشند تا خواصی مطلوب از هر دو نانو ماده بدست آید. در این تحقیق خواص خمشی نانو کامپوزیت‌های مبتنی بر پلی استر، با افزودن سه درصد وزنی از این نانو ذرات (۰.۲۵٪، ۰.۵٪ و ۰.۷۵٪) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به منظور اعتبار سنجی بلوری نانو ذرات، از تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی و الگوهای پراش اشعه ایکس استفاده شد. نتایج آزمون خمش بیان کرد که استفاده از این نانو ذرات در ۰.۲۵ درصد وزنی، استحکام و مدول خمشی را به ترتیب ۴۸٪ و ۴۷٪ افزایش می‌دهد. همچنین مشخص شد که با افزایش درصد وزنی نانو ذرات، استحکام خمشی به دلیل انباشت نانو مواد و از بین رفتن پیوندهای عرضی پلیمر، به ۴۰٪ تقلیل می‌یابد.

## Investigating the effect of Silica/Magnesium hydroxide composite nanoparticles on the flexural properties of polymer-based nanocomposites

Hossein Kazemi<sup>1</sup>, Mazaher Salamat-talab<sup>2\*</sup>, Davood Ghanbari<sup>3</sup>

1- MSc Student, Department of Mechanical Engineering, Arak University of Technology, Arak, Iran

2- Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering, Arak University of Technology, Arak, Iran

3- Associate Professor, Department of Science, Arak University of Technology, Arak, Iran

\* Corresponding Author's Email: salamattalab@arakut.ac.ir

### Article Information

#### Original Research Paper

Received: 13 January 2024

Accepted: 17 March 2024

#### Keywords:

Polyester-Based Nanocomposites  
Composited Nanoparticles  
Silica  
Magnesium Hydroxide  
Green Synthesized  
Flexural Properties

### Abstract

The utilisation of nanoparticles is widely recognised as a prevalent approach for improving the mechanical properties of polyester, owing to the favourable characteristics and weak mechanical properties of polyester. However, challenges such as the high cost of synthesising and agglomerating nanoparticles have hindered this process. Consequently, lemon juice was utilised in this research to synthesise nanoparticles with optimal surface quality through the employment of the green synthesis method, which is a burgeoning technique in nanocomposites. The Nano-reinforcement materials possess a composite structure, comprising silica nanoparticles and magnesium hydroxide Nano-shells, which leads to achieving the common properties of both Nano-materials. In this present study examined the flexural properties of polyester-based nanocomposites through incorporating nanoparticles at three different weight percentages (0.25%, 0.5%, and 0.75%). The nanoparticles crystal was validated using scanning electron microscope (SEM) and XRD patterns. Based on the bending test results, using these nanoparticles at a concentration of 0.25 wt% led to a 48% increase in flexural strength and a 47% increase in flexural modulus. Moreover, the results demonstrated that the flexural strength decreased to 40% as the weight percentage of nanoparticles increased. The decrease can be ascribed to the aggregation of nanoparticles and the destruction of polymer cross-links.

### Please cite this article using:

Kazemi H, Salamat-talab M, Ghanbari D. Investigating the effect of Silica/Magnesium hydroxide composite nanoparticles on the flexural properties of polymer-based nanocomposites. Iranian Journal of Manufacturing Engineering. 2024 Feb 20;10(12):53-65. doi: 10.22034/IJME.2024.435372.1917 [In Persian]

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

## ۱- مقدمه

امروزه پلیمرها (ترموست یا ترموپلاستیک) می‌توانند به عنوان یک ماده‌ی مهم در ساخت مواد مهندسی (از جمله کامپوزیت‌ها) به شمار آیند [۱]. یکی از محبوب‌ترین نوع از پلیمرها، پلی‌استر غیر اشباع می‌باشد که جزو پلیمرهایی با زنجیره‌های پیوندی بلند است [۲]. پلی‌استر غیر اشباع، به دلیل ویژگی‌هایی همچون سختی مناسب، چگالی کم، محدوده‌ی دمایی بسپارش مطلوب و عدم چسبندگی به قالب؛ جزو پرکاربردترین پلیمرها در صنایع مهندسی، از جمله؛ مخازن، حمل و نقل، پوشش دهی و یا مواد مرکب به حساب می‌آید [۳-۵] اما با توجه به خواص مکانیکی نسبتاً ضعیف این پلیمر (همچون دیگر پلیمرها) و تقاضای گسترده‌ی جهانی، مهندسان و محققان همواره در پی اصلاح و تقویت خواص آن‌ها بوده‌اند [۶-۸]. افزودن مواد تقویت کننده در مقیاس نانو (نانو مواد) و یا میکرو (الیاف، پودرها و غیره) به پلیمرها و تبدیل ساختار آن‌ها به موادی مرکب، یکی از راه‌کارهایی است که جهت تقویت آن‌ها استفاده می‌شود. از این بین؛ نانو کامپوزیت‌ها که با فازهایی در مقیاس نانو تقویت شده‌اند [۹]، در بسیاری از مواقع به میکرو کامپوزیت‌ها ترجیح داده می‌شوند [۱۰]. دلیل این امر به سطح ویژه‌ی نانو ذرات بر می‌گردد که منجر به افزایش کیفیت سطحی آن‌ها، برهم کنش و تعامل بهتر با ماده‌ی زمینه (رزین) و در نتیجه رسیدن به خواص مکانیکی، شیمیایی و حرارتی مطلوب‌تر شده و نهایتاً کاربردهای گسترده‌تری را در صنایع مختلف سبب می‌شود [۱۱، ۱۲].

در سال‌های اخیر تحقیق و بررسی بر روی جنس این نانو مواد و تأثیر آن‌ها بر خواص مکانیکی، حرارتی، الکتریکی و غیره، بسیار پیشرفت کرده است. از جمله‌ی پرکاربردترین نانو موادی که در این زمینه به صورت تقویت کننده و یا پر کننده مورد استفاده قرار گرفته‌اند، می‌توان به نانو لوله‌های کربنی چند جداره یا تک جداره [۱۳-۱۸]، گرافن [۱۴، ۱۹، ۲۰]، آلومینا [۲۱]، اکسید تیتانیوم [۲۲، ۲۳] و سیلیکا [۲۴-۲۶] اشاره نمود. شکرپه و همکاران [۲۷] تأثیر سه درصد وزنی 0.05%، 0.1% و 0.5% از نانو لوله‌های کربنی چند جداره را بر روی خواص کششی و خمشی نانو کامپوزیت‌هایی با پایه‌ی پلی‌استر مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها بیان نمودند که بهترین خواص در درصد وزنی 0.05% از نانو لوله‌های کربنی چند جداره، حاصل خواهد شد. آن‌ها نشان دادند که در درصد‌های وزنی بیشتری از آن‌ها، پدیده‌ی انباشت نانو مواد، موجب کاهش خواص مکانیکی می‌گردد. همچنین شکرپه و همکاران در تحقیقات گسترده‌ی دیگری تأثیر نانو صفحات گرافنی [۲۸] و نانو پلاکت‌های گرافنی [۲۹] را در نانو کامپوزیت‌های مبتنی بر اپوکسی مورد بررسی قرار دادند. همچنین انصاری و جباری‌پور [۳۰] بیان نمودند که افزودن نانو ذرات کربنات کلسیم، به ترتیب موجب تقویت 87، 26 و 40 درصدی در استحکام کششی، استحکام خمشی و استحکام ضربه‌ای کامپوزیت‌های کربن/پلی‌پروپیلن می‌شود. با توجه به تحقیقات صورت گرفته توسط محققین می‌توان گفت که استفاده‌ی مناسب از نانو مواد و ترکیب آن‌ها با پلیمر، می‌تواند خواص ساختاری و مکانیکی را بهبود بخشد اما از بین تمامی این نانو مواد، نانو ذرات مبتنی بر سیلیس (همچون سیلیکا)، به دلیل خواص مکانیکی فوق‌العاده، سطح ویژه‌ی مناسب و با کیفیت، ساختار منظم، سازگاری مناسب با پلیمرها، هزینه‌ی اولیه‌ی کمتر و استحکام مطلوب؛ از محبوبیت بیشتری برخوردار می‌باشد [۳۱-۳۳]. از این نانو ذرات در تحقیقات مختلفی برای بررسی چقرمگی شکست نانو کامپوزیت‌های مبتنی بر اپوکسی، بهره برده شده است که همگی آن‌ها نتایج مطلوبی را به دنبال داشته‌اند. نادری و همکاران [۳۴]، تأثیر نانو ذرات تقویت کننده‌ی سیلیکا را بر روی نانو کامپوزیت سطحی از جنس آلومینیوم 5456 مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان از افزایش 60% استحکام کششی در نانو کامپوزیت‌های سطحی تقویت شده با نانو ذرات سیلیکا، داشت. پورحاجی و همکاران [۳۵]، تأثیر درصد وزنی نیتریل بوتادین رابر و نانو صفحات گرافن را بر روی نانو کامپوزیت پایه پلی‌وینیل کلراید، بررسی نمودند. آن‌ها نشان دادند که افزایش درصد وزنی نانو صفحات گرافنی (تا 2%) و کاهش درصد وزنی نیتریل بوتادین رابر (تا 20%)، موجب افزایش مطلوبی در استحکام کششی این نوع از مواد می‌شود. زمانیان و همکاران [۳۶]، تأثیر اندازه‌ی نانو ذرات سیلیکا را بر روی چقرمگی شکست نانو کامپوزیت‌های سیلیکا/اپوکسی، مورد تحلیل قرار دادند. آن‌ها بیان نمودند که بهترین نتیجه‌ی آزمایشی، در درصد حجمی 3.17% از نانو ذراتی با اندازه‌ی 10 نانومتر، با انرژی ۶۲۰ ژول بر متر مربع، بدست می‌آید. چن و همکاران [۳۷] بیان کردند که افزودن مناسب نانو ذرات سیلیکا در رزین اپوکسی، می‌تواند چقرمگی شکست و مدول کششی را به ترتیب؛ 30% و 25% افزایش دهد. با این حال، طبق مطالعات انجام شده، مشخص شد که بزرگترین چالش در این زمینه به انباشت نانو مواد در ساختار پلیمرها معطوف می‌شود. این چالش متأثر از آبدوستی نانو ذرات و گسترده‌ی سطح ویژه‌ی آن‌ها می‌باشد [۳۸، ۳۹]. در نتیجه، به‌منظور کنترل این پدیده و مقابله با آن، روش‌هایی همچون اصلاح سطحی [۴۰، ۴۱] و یا عامل سازی [۴۲] پیشنهاد شده است. در تحقیق زمان و همکاران [۴۳] نشان

داده شد که استفاده از نانو صفحات گرافنی و اصلاح شده، می‌تواند تا 85%، چقرمگی شکست را افزایش دهد. با این حال، به دلیل پرهزینه بودن و همچنین ضررهای زیستی متأثر از روش‌های نام برده، از محبوبیت چنین فرایندهایی کاسته شده است [44]. علاوه بر آن؛ یکی دیگر از محدودیت‌ها و چالش‌های موجود در زمینه‌ی نانو کامپوزیت‌ها، به سنتز نانو مواد و هزینه‌ی این فرایند مربوط می‌شود. از جمله‌ی روش‌های معمول و نسبتاً پرهزینه‌ای که در سالیان مختلف، در زمینه‌ی سنتز نانو مواد وجود داشته‌اند؛ می‌توان به روش‌های مبتنی به رسوب‌گذاری شیمیایی بخار [45، 46]، اسپری شعله‌ای [47]، میکروامولسیون معکوس [48، 49] و یا سل-ژل [22] اشاره نمود؛ اما همگی این روش‌ها علاوه بر هزینه‌ی نسبتاً بالا و شرایط تولیدی خاص؛ محدودیت ویژه‌ای در کنترل ابعادی و سطحی، در پیش دارند [50]. در نتیجه این پارامتر نیز می‌تواند به یکی از عوامل متأثر بر انباشت نانو مواد، مبدل شود. از این رو بهتر است که روشی نو و جدید برای ایجاد نانو ذرات معرفی گردد تا معایب مذکور، به حداقل برسند. یکی از این روش‌های نو ظهور که در زمینه‌ی سنتز نانو ذرات و استفاده از آنها در نانو کامپوزیت‌ها، در ادبیات تحقیقی بسیار اندک به کار برده شده است، سنتز سبز نانو ذرات می‌باشد. ویژگی مهم مواد سبز و سنتزهای مبتنی بر آنها؛ هزینه‌ی تولید مناسب، خواص زیستی و سطح ویژه‌ی بسیار با کیفیتی می‌باشد که در کنار خواص مکانیکی و ساختاری مطلوب، منجر به محبوبیت بیشتر آنها می‌گردد [20، 51]. صفری و همکاران [20] با استفاده از سنتز سبز نانو ذرات گرافن از عصاره‌ی لیمو، تأثیر درصد‌های وزنی مختلف این نانو ذرات را بر روی خواص خمشی نانو کامپوزیت‌های پایه پلی‌استری؛ بررسی نمودند. آنها بیان نمودند که با افزودن 1% وزنی از نانو ذرات گرافن، می‌توان استحکام خمشی را تا 40% افزایش داد.

با توجه به نکات بیان شده، استفاده از نانو ذرات هیدروکسید منیزیم و تحلیل آنها، به دلیل خواص مکانیکی نه چندان چشمگیر، به صورت جامع مورد توجه محققان قرار نگرفته است. در نتیجه در مطالعه‌ی حاضر؛ خواص خمشی نانو کامپوزیت‌های مبتنی بر پلی‌استر، در درصد‌های وزنی متفاوتی از نانو تقویت کننده‌های کامپوزیتی سیلیکا/هیدروکسید منیزیم، مورد بررسی قرار گرفت. باتوجه به بررسی‌های انجام شده، تاکنون این ساختار از نانو مواد، که به صورت کامپوزیت شده از دو ساختار متفاوت ایجاد می‌شود، مورد تحلیل قرار نگرفته و لذا نوآوری خاصی در نانو کامپوزیت‌ها به‌شمار می‌آید. همچنین روش سنتز مورد بررسی در این مطالعه، روش سنتز سبز بوده که علاوه بر نوظهور بودن آن، مزایای دیگری همچون زیست دوستی و مقرون به صرفه بودن را دارا می‌باشد. لازم به ذکر است در این تحقیق به منظور اعتبار سنجی از ساختار نانو ذرات، از آنالیزهای بلورنگاری و ریخت شناسی به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی، استفاده شده است.

## ۲- مواد و روش

### ۲-۱- سنتز سبز نانو ذرات کامپوزیتی سیلیکا/هیدروکسید منیزیم

به منظور ساخت نانو ذرات سیلیکا، از پیش ماده‌ی تترا اتیل اورتو سیلیکات استفاده گردید. یک سی‌سی از پیش ماده‌ی تترا اتیل اورتو سیلیکات با ۲۰ میلی لیتر اتانول خالص (99.99%) که عاری از هرگونه آبی است، ترکیب و سپس یک ساعت تحت امواج مافوق صوت با توان ۴۰۰ وات و با پالس‌های سه ثانیه‌ای، آوادهی شد. همچنین در این تحقیق؛ به عنوان رسوب گیرنده از آمونیاک 25% (که حاوی 25% آمونیاک و 75% آب می‌باشد) استفاده شد. بدین منظور، آمونیاک به صورت قطره‌ای به محلول تترا اتیل اورتو سیلیکات حل شده در اتانول، اضافه گشت. به منظور رد یابی پی‌اچ محلول، از دستگاه پی‌اچ سنج استفاده شده و این فرآیند از پی‌اچ ۷ تا ۱۱ ادامه می‌یابد. در پی‌اچ ۱۱ سل تبدیل به ژل شده و نهایتاً ژل و کلونید سیلیکا، که حاوی پیوندهای هیدروکسید در سطح خود می‌باشد، حاصل می‌گردد. سپس با استفاده از سانتریفیوژ، رسوب‌های کلونیدی از حلال جدا شدند. به جهت خشک نمودن ذرات رسوبی کلونید، کلونید به مدت ۲۴ ساعت و در دمای ۶۰ درجه در آون نگه داشته شد. برای تشکیل فاز خالص سیلیکا از رسوبات خشک شده‌ی کلونید و همچنین از بین بردن پیوندهای کربن و هیدروکسید؛ نیاز به استفاده از کوره‌ی ۵۰۰ درجه، به مدت ۲ ساعت، می‌باشد. لذا نمونه‌ها به مدت معلوم در کوره‌ای با دمای ۵۰۰ درجه قرار داده شده و پس از سرد نمودن، نانو ذرات سیلیکا حاصل شدند. به منظور تشکیل ساختار کامپوزیتی از نانو ذرات سیلیکا و نانو پوسته‌ی هیدروکسید منیزیم، ابتدا نانو ذرات سیلیکای سنتز شده، برای رسیدن به پراکندگی مناسب در حلال آب و شکسته شدن کلوخگی آنها، توسط امواج مافوق صوت با توان ۱۲۰۰ وات و به مدت ۶۰ دقیقه پراکنده شدند. همچنین به عنوان ماده‌ی پوشش دهنده و عامل ساز نانو به ترتیب از منیزیم نیترات (نمک منیزیم) و عصاره‌ی لیمو (که

حاوی اسید سیتریک می‌باشد) استفاده شد. در نتیجه به منظور پوشش منیزیم بر روی سیلیکا و ایجاد ساختار کامپوزیتی؛ نانو ذرات سیلیکا، نمک منیزیم و عصاره‌ی لیمو به مدت 5 ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفتند. پس از آن از سود سوزآور یک مولار، به منظور رسیدن پی‌اچ محلول به عدد 10، بهره برده شد. همچنین به منظور اطمینان از ساختار پوسته‌ای؛ از اتوکلاو در دمای 150 درجه و به مدت 5 ساعت، کمک گرفته شد.

لازم به ذکر است که روش هیدرو ترمال یا استفاده از رآکتور در بسته، بهترین روش به منظور ساخت موفولوژی‌های کنترل شده می‌باشد. پس از اتمام فرآیند اتوکلاو، به منظور خشک سازی نانو ذرات کامپوزیتی، محلول و رسوب موجود به مدت 24 ساعت و در دمای زیر 70 درجه خشک شد.

## ۲-۲-۲- آماده‌سازی نمونه‌ها

در مطالعه‌ی حاضر از نانو ذرات کامپوزیتی سیلیکا/هیدروکسید منیزیم و رزین پلی استر غیراشباع اورتوفتالیک (تهیه شده از شرکت رزیتان، ایران) به ترتیب به عنوان تقویت کننده و ماده‌ی زمینه استفاده شده است. در ساختار کامپوزیتی نانو تقویت کننده‌ها، ذرات نقطه‌ای سیلیکا در کنار پوسته‌های دو بعدی سنتز شده از هیدروکسید منیزیم، قرار گرفته‌اند. همچنین روش سنتز این نانو ذرات بر طبق روش سنتز سبز بوده است. در این تحقیق، تأثیر کسر جرمی نانو تقویت کننده‌ها بر روی خواص مکانیکی رزین پلی استر، نسبت به نمونه‌ی مبنا (مرجع) و در سه درصد وزنی 0.25%، 0.5% و 0.75%، مورد بررسی قرار گرفت. لازم به ذکر است به منظور بررسی و حفظ تکرارپذیری نتایج بدست آمده، سه نمونه از هر حالت ساخته شده است.

## ۲-۲-۱- ساخت نمونه‌های مرجع

برای ساخت نمونه‌های مرجع (بدون تقویت کننده‌ی نانو)، به رزین پلی‌استر، 0.35 درصد وزنی از آغازگر کبات اضافه و سپس به مدت 3 دقیقه با سرعت 200 دور بر دقیقه توسط همزن مکانیکی، همگن سازی محلول انجام شد (شکل 1-ب). این محلول جهت حباب‌زدایی به مدت 15 دقیقه در دمای محیط نگه داشته شد (شکل 1-الف). سپس 0.5 درصد وزنی از اسید متیل اتیل کتون پراکسید (که اصطلاحاً اسید نامیده می‌شود) به آن اضافه و مجدداً به مدت یک دقیقه با سرعت دورانی 200 دور بر دقیقه همگن سازی شد. باتوجه به زمان 10 دقیقه‌ای ژل شدگی، ابتدا به منظور حباب زدایی، محلول به مدت 5 دقیقه در دمای اتاق قرار گرفته و سپس قبل از شروع فرایند بسپارش، محلول مورد بحث به داخل قالب‌های تست خمش ریخته شد. لازم به ذکر است برای پخت تکمیلی رزین و دستیابی به خواص مکانیکی مطلوب، طبق دستورالعمل شرکت سازنده‌ی رزین، نمونه‌ها به مدت 48 ساعت در دمای اتاق نگه داشته شدند.

## ۲-۲-۲- ساخت نمونه‌های تقویت شده با نانو ذرات کامپوزیت شده‌ی سیلیکا/هیدروکسید منیزیم

برای ساخت نانو کامپوزیت‌های تقویت شده با نانو ذرات کامپوزیتی سیلیکا (به صورت ذره) و هیدروکسید منیزیم (به صورت پوسته)، پس از افزودن آغازگر کبات، باتوجه به هر درصد وزنی (0.25%، 0.5% و 0.75%)، نانو ذرات به محلول اضافه شده و به مدت 40 دقیقه با سرعت 1000 دور بر دقیقه، همگن سازی محلول و پراکندگی نانو ذرات صورت گرفت. این مخلوط به مدت 30 دقیقه در دمای محیط و به جهت حباب زدایی نگه داشته شد. همچنین به منظور پراکندگی مطلوب نانو ذرات و عدم انباشت آنها، مجدداً به مدت 15 دقیقه با توان 150 وات و پالس‌های سه ثانیه‌ای، با استفاده از سونیکاتور Hielscher UP400S تحت آوادهی قرار گرفت. پس از فرایند آوادهی و قبل از افزودن سخت کننده، مخلوط جهت حباب زدایی به مدت 60 دقیقه در دمای اتاق نگه داشته شد (شکل 1-ج). لازم به ذکر است که سایر مراحل ساخت و آماده‌سازی نمونه‌ها، مطابق با نکات یاد شده در ساخت نمونه‌های مرجع پیگیری شد.

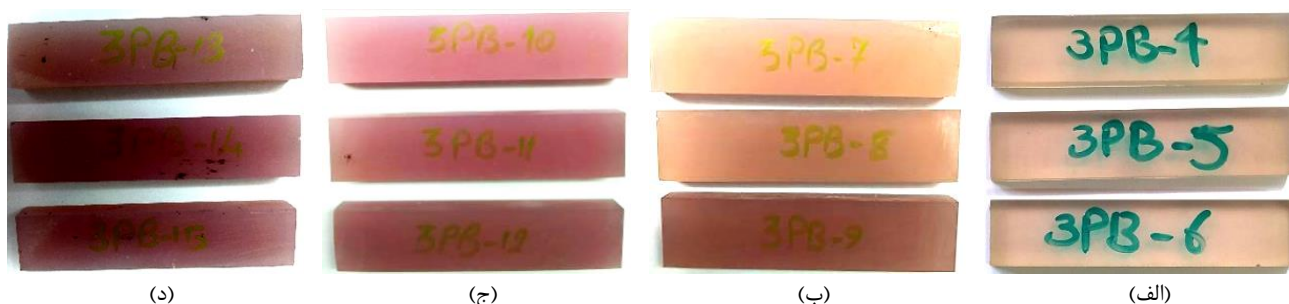


شکل ۱ مراحل آماده سازی نمونه‌ها؛ الف) محلول کبات-پلی استر، ب) ترکیب محلول کبات، پلی استر و اسید با همزن مکانیکی و ج) محلول پلی استر، کبات، اسید و نانو ذرات

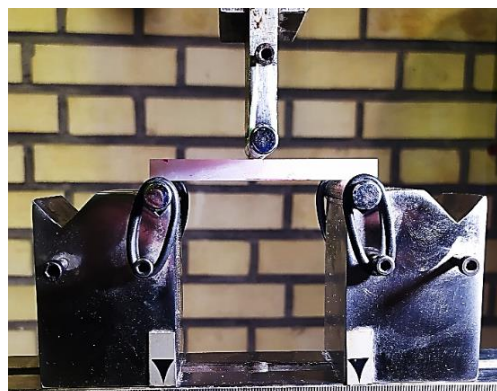
### ۲-۳- آزمایش خمش

برای رسیدن به ابعاد مناسب و رعایت دقت ابعادی ۰.۱ میلی‌متر در تمام جهات، تمامی نمونه‌ها با سمباده‌ی نرم و به آرامی پرداخت شدند (شکل ۲). پیکره‌بندی آزمایش خمش در شکل ۳-الف قابل مشاهده می‌باشد؛ که در آن ابعاد نمونه بر طبق استاندارد ASTM D790 [۵۲]، به ترتیب ۸۸، ۲۰ و ۱۰ میلی‌متر در طول، پهنا و ضخامت بوده است.

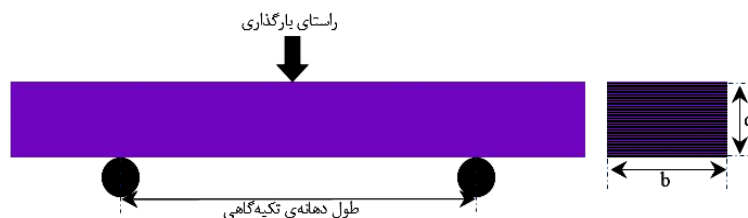
آزمایش‌های خمش سه-نقطه و استخراج داده‌های بار-جابجایی؛ توسط دستگاه سنتام (STM-250) و با لودسل دقت بالایی به ظرفیت ۲۰۰۰ کیلوگرم نیرو، انجام شد. همچنین طول دهانه‌ی تکیه‌گاهی و نرخ بارگذاری برای این آزمایش، به ترتیب ۷۰ میلی‌متر و ۳ میلی‌متر بر دقیقه تعیین شدند (شکل ۳-ب).



شکل ۲ نمونه‌های آزمایش خمش سه-نقطه؛ الف) نمونه‌ی مرجع (بدون نانوذرات) و نمونه‌های تقویت شده به نانو ذرات با درصد‌های وزنی؛ ب) ۰.۲۵٪، ج) ۰.۵٪ و د) ۰.۷۵٪



(ب)



(الف)

شکل ۳ آزمایش خمش سه-نقطه؛ الف) شماتیک و پیکره‌بندی آزمایش و ب) تجهیزات آزمایش

باتوجه به استاندارد ASTM D790، تنش خمشی سطوح خارجی در نقطه‌ی مرکزی تیر ( $\sigma_f$ )، پس از استخراج داده‌ها و نمودارهای بار-جاب‌جایی آزمون خمش، از رابطه‌ی ۱ محاسبه می‌شود؛

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (1)$$

که در آن، P بیشترین نیروی بحرانی بدست آمده از نمودار بار-جاب‌جایی تا نقطه‌ی شکست و L، b و d به ترتیب معرف طول دهانه‌ی تکیه‌گاهی، پهنا و ضخامت نمونه‌ها می‌باشند.

همچنین به منظور محاسبه‌ی کرنش خمشی ( $\epsilon_f$ ) و مدول خمشی ( $E_f$ ) که دو پارامتر مهم در زمینه‌ی ارزیابی خواص خمشی تیرها می‌باشند؛ به ترتیب از روابط ۲ و ۳ مطابق با استاندارد استفاده شده است؛

$$\epsilon_f = \frac{6Dd}{L^2} \quad (2)$$

$$E_f = \frac{L^3m}{4bd^3} \quad (3)$$

که در آن، D بیانگر بیشترین جابه‌جایی تا نقطه‌ی شکست و m نیز بیانگر شیب بخش خطی در نمودار بار-جاب‌جایی می‌باشد.

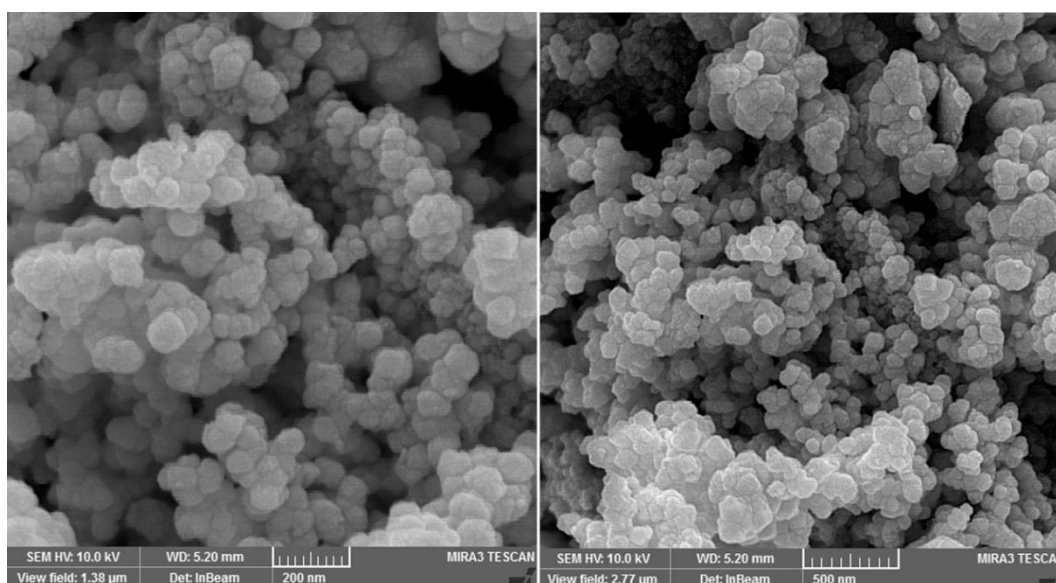
## ۲-۴- بلورنگاری و ریخت شناسی

در مطالعه‌ی حاضر، به منظور ریخت شناسی نانو ذرات مورد استفاده و همچنین تجزیه و تحلیل اطلاعات مربوط به توزیع پذیری آن‌ها در رزین، تصویر برداری به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) – (TESCAN MIRA3) انجام شد. علاوه بر این برای تأیید جنس نانو ذرات و ساختار بلوری آن‌ها، از بلورنگاری و تحلیل و مقایسه‌ی الگوهای پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) بهره گرفته شده است.

## ۳- نتایج و بحث

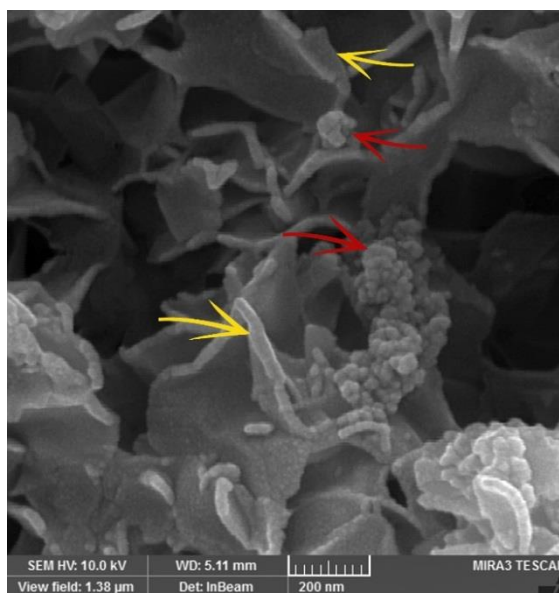
### ۳-۱- نانو ذرات کامپوزیتی سنتز شده به روش سبز

ریخت شناسی نانو ذرات مورد استفاده؛ پس از اعمال روکشی از نقره بر روی نانو ذرات، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی TESCAN MIRA3، صورت گرفت. همچنین لازم به ذکر است که کلیه‌ی نتایج و تصویربرداری‌ها در ولتاژ بالای ۱۰ کیلو ولت، انجام شد. شکل ۴، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانو ذرات سیلیکا را نشان می‌دهد. این نانو ذرات، پس از حذف نمودن پیوندهای کربنی و هیدروکسید از کلوتید سیلیکا، تشکیل شده و به عنوان پایه‌ای برای ساختار نانو ذرات کامپوزیتی مورد استفاده قرار گرفته است.



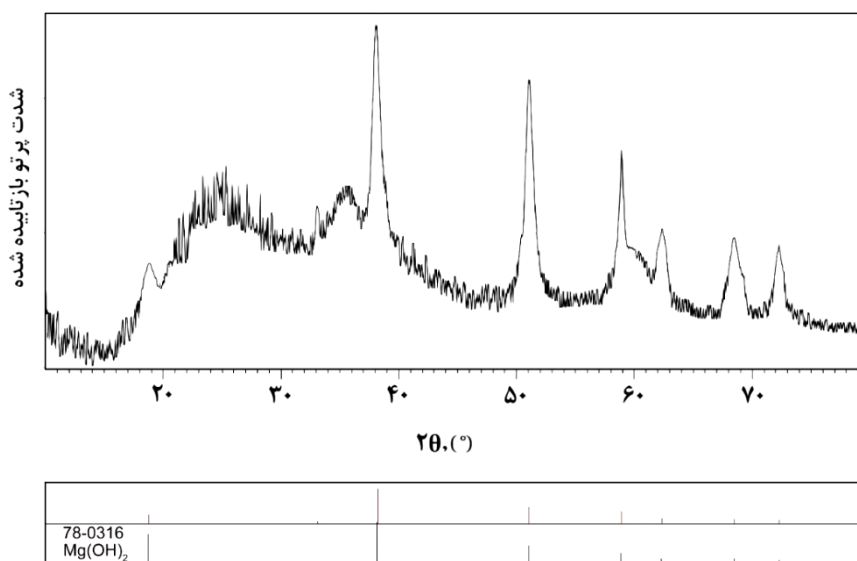
شکل ۴ مورفولوژی نانو ذرات نقطه‌ای و پایه‌ی سیلیکا

شکل ۵ نشان دهنده‌ی مورفولوژی نانو تقویت کننده‌های کامپوزیت شده، متشکل از نانو ذرات سیلیکا و نانو پوسته‌های هیدروکسید منیزیم، می‌باشد. همانطور که از شکل مشخص است نانو پوسته‌های هیدروکسید منیزیم که با فلش‌های زرد رنگ مشخص شده‌اند، به صورت یک پوسته به اطراف نانو ذرات سیلیکا، که با فلش‌های قرمز مشخص شده‌اند، چسبیده است. لازم به ذکر است که این محافظ پوسته‌ای گاه‌ها به صورت یک غشای کامل در اطراف نانو سیلیکا گسترده شده‌اند.



شکل ۵ مورفولوژی نانو ذرات کامپوزیتی متشکل از نانو سیلیکا و نانو پوسته‌های هیدروکسید منیزیم. (فلش‌های قرمز و زرد رنگ به ترتیب بیانگر نانو ذرات سیلیکا و نانو پوسته‌های هیدروکسید منیزیم می‌باشد)

همچنین به منظور بلورنگاری از نانوذرات کامپوزیتی، الگوی پراش اشعه‌ی ایکس این نانو ذرات استخراج شد. همانطور که از شکل ۶ مشخص است، این الگو و قله‌های موجود در آن، مطابق با استاندارد 78-0316 بوده که وجود نانو ذراتی از جنس هیدروکسید منیزیم را تصدیق می‌کند. لازم به ذکر است که وجود قله گسترده در دامنه‌ی ۱۸ الی ۳۰ درجه نیز بر طبق استاندارد JCPDS No. 47-0715، بیانگر استفاده از نانو ذراتی از جنس سیلیکا می‌باشد. لذا به صورت کلی، الگوی پراش ارائه شده از نانو مواد مورد استفاده، وجود ساختاری کامپوزیتی از دو نانو ماده‌ی سیلیکا و هیدروکسید منیزیم را تصدیق می‌کند.

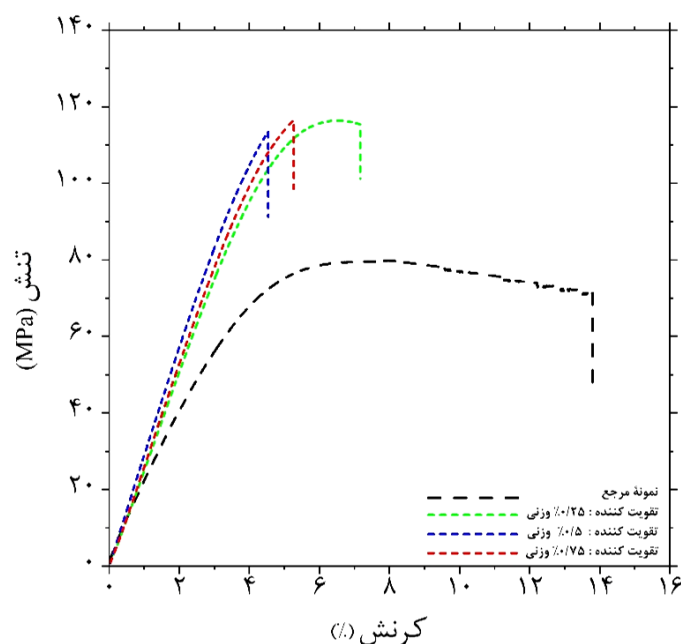


شکل ۶ بلورنگاری و الگوی پراش اشعه‌ی ایکس برای نانو ذرات کامپوزیت شده‌ی سیلیکا/هیدروکسید منیزیم

## ۳-۲- خواص خمشی

با آزمایش خمشی سه نقطه بر روی نمونه‌های مرجع و تقویت شده و همچنین داده‌های بار-جابجایی متناظر با هریک، نمودار تنش- کرنش مشخص شده در شکل ۷، با استفاده از روابط ۱ و ۲ نتیجه شد. لازم به ذکر است که آزمایش تمامی نمونه‌ها حداقل سه بار تکرار شده و سپس مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. با دقت در نمودار و مقایسه‌ی رفتار تنشی هر یک از نمونه‌ها در شکل ۷، چند نکته قابل دریافت می‌باشد. در ابتدای بارگذاری تمامی نمونه‌ها رفتاری خطی از خود نشان می‌دهند که به صورت الاستیک با افزایش مقدار بار وارد شده، استحکام ماده افزایش می‌یابد. این رفتار بیانگر پاسخ خطی و الاستیک تیر نانو کامپوزیتی به بار وارد شده می‌باشد. اما پس از آن روند تحمیلی بار و رفتار خطی در نمونه‌ها، به رفتاری غیر خطی تغییر می‌کند که بیانگر شروع آسیب در نمونه‌های تقویت شده و نمونه‌ی مرجع است. با ادامه‌ی روند بارگذاری و پس از تنش بیشینه، میزان حد تحمیلی با مقدار بار اعمالی رابطه‌ی معکوس پیدا می‌کند. این رویداد مشخص کننده‌ی شکل‌گیری کامل آسیب و گسترش میکرو ترک‌هایی است که در قطعه شروع به رشد کرده‌اند و نهایتاً سفتی ماده و حد تحمیلی بار را کاهش داده‌اند.

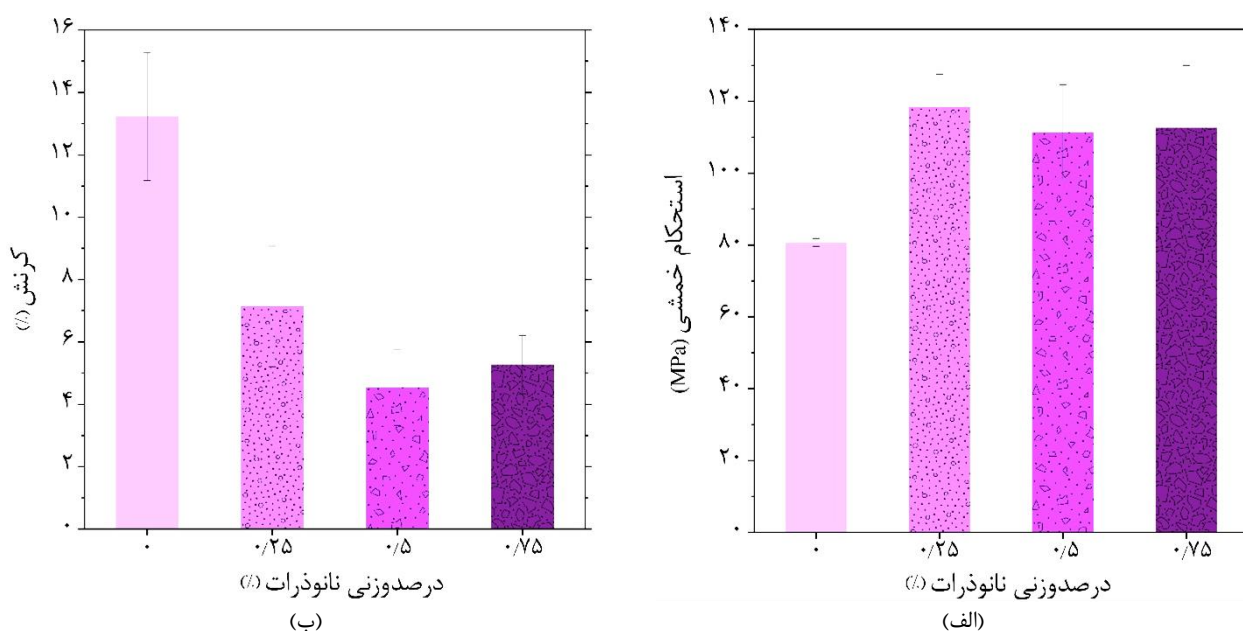
اما نکته‌ی مهم تأثیر نانو ذراتی است که به عنوان تقویت کننده در فاز زمینه‌ی پلیمری اضافه شده‌اند. با افزایش درصد وزنی نانو ذرات تقویت کننده، به دلیل آب‌دوستی چاره ناپذیر نانو ذرات [۳۹]، گرانبوری رزین در مرحله‌ی ساخت افزایش می‌یابد. در نتیجه ایجاد پراکندگی مطلوب در نانو ذرات و پخش مناسب آن‌ها با چالشی به نام انباشت و کلوخگی روبه‌رو خواهد شد. در واقع در این حالت، نانو ذرات میل بیشتری به ایجاد پیوند ثانویه با یکدیگر دارند [۵۳]. لذا برای دستیابی به پراکندگی مطلوب، نیاز به افزایش زمان و شدت آواده‌ی می‌باشد. اما در اینصورت؛ طبق تحقیقات محققان، امکان ایجاد آسیب و صدمه به ساختار نانو ذرات و همچنین پیوندهای عرضی پلیمر، افزایش پیدا می‌یابد که امری نامطلوب بوده و باعث کاهش خواص مکانیکی در نانو کامپوزیت مورد نظر خواهد شد [۵۴]، [۵۵]. لذا همانطور که از نمودار تنش-کرنش نمونه‌های تقویت شده با نانو ذرات در شکل ۷ مشاهده می‌شود؛ با افزایش درصد وزنی نانو ذرات تقویت کننده، میزان استحکام نمونه‌ها به طور جزئی کاهش می‌یابد. این امر متأثر از وجود کلوخگی و انباشت نانو ذرات، ایجاد تمرکز تنش در اطراف آنها و همچنین برهم خوردن پیوندهای عرضی در زنجیره‌ی پلیمری [۵۶]؛ می‌باشد. لذا این موارد به ترتیب منجر به تشکیل میکروتراک‌هایی در اطراف نانو ذرات و کاهش استحکام پلیمر شده که نهایتاً کاهش استحکام نانو کامپوزیت را سبب می‌شوند. لازم به ذکر است که در این مطالعه، به دلیل استفاده از نانو ذرات کامپوزیت شده، پدیده‌ی انباشت نانو ذرات برای درصد‌های وزنی کم، کنترل شد. اما مشخص است که با افزایش درصد ترکیب نانو ذرات، این پدیده امری پذیرفته شده و مؤثر است [۳۹]. همچنین می‌توان این امر را متأثر از خواص ذاتی هیدروکسید منیزیم، قطبیت ساختاری، آب‌دوستی قابل توجه و همچنین سطح ویژه‌ی پوسته‌ای آن‌ها دانست [۵۷، ۵۸].



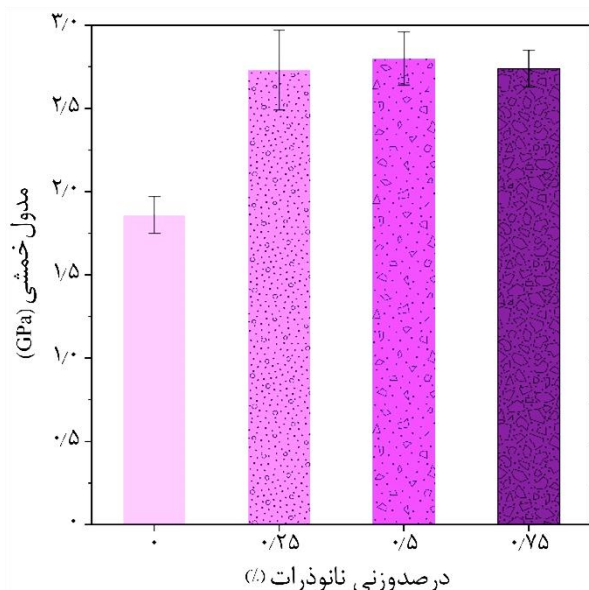
شکل ۷ نمودار تنش مهندسی-کرنش مهندسی به ازای درصد‌های وزنی متفاوتی از نانو ذرات

در نتیجه می‌توان بیان نمود که افزودن نانو ذرات در فاز زمینه تا جایی که مانع از پراکندگی مطلوب آن‌ها نگردد؛ می‌تواند عاملی مناسب جهت افزایش استحکام مواد پلیمری باشد. در این حالت؛ دو عامل در افزایش استحکام و کاهش سرعت پیشروی آسیب در نانو کامپوزیت‌ها، تأثیر دارد. به عبارتی دیگر؛ افزایش سفتی بر طبق قانون اختلاط و همچنین جلوگیری از رشد ترک و تغییر مسیر آن، پس از برخورد به نانو ذرات، دو عامل مهم در استحکام بخشی مواد پلیمری به شمار می‌آیند [۵۹]. نانو ذرات همچون یک سد محکم و پر استحکام در مقابل رشد ترک عمل کرده و با ایجاد مکانیزم قفل‌شدگی ترک و یا تغییر جهت آن، باعث جلوگیری از رشد سریع آن‌ها می‌شوند. لازم به ذکر است که این رویداد در درصدهای وزنی بیشتری از نانو ذرات نیز رخ می‌دهد؛ اما به دلیل انباشت و تجمع نانو ذرات، وجود تمرکز تنش و میکروتُرک‌های متأثر از آن و همچنین برهم خوردن پیوندهای زنجیره‌ای پلیمر؛ این روند مختل شده و نهایتاً کاهش استحکام ماده، نتیجه خواهد شد. یکی از دلایلی که می‌تواند مصداقی از این رویداد باشد، نقطه پایانی بخش خطی در نمودار تنش- کرنش است که با افزایش درصد وزنی نانو ذرات، رابطه‌ای معکوس دارد. همچنین رفتار نمونه‌های تقویت شده در ناحیه‌ی غیر خطی و مقایسه‌ی کرنش شکست نمونه‌ها در شکل ۷؛ مشخص می‌کند که با افزایش درصد وزنی تقویت‌کننده از 0.25% تا 0.75%، میزان تحمل بار پس از حد بیشینه کاهش می‌یابد. این امر می‌تواند نشانه‌ای از یک شکست گسترده، به دلیل انتشار میکرو ترک‌های نشأت گرفته از نانو ذرات، در نمونه‌ها باشد.

برای درک بهتری از بحث‌های بیان شده؛ نتایج بدست آمده، با توجه به درصدهای وزنی متفاوتی از نانو ذرات، در شکل ۸ آورده شده است. با توجه به شکل ۸-الف، مشخص است که با افزودن درصد وزنی مناسبی از نانو ذرات (0.25% وزنی)، میزان استحکام خمشی با افزایشی ۴۸ درصدی همراه است و پس از آن با افزایش درصد وزنی به 0.5% و 0.75%، این افزایش دچار کاهش ناچیزی شده و به صورت تقریبی به 40% تقلیل می‌یابد. به عبارت دیگر، از بین رفتن پیوندهای عرضی پلی استر [۵۶] و همچنین انباشت نانو ذرات، حد تحمل تنشی را در نانو کامپوزیت‌ها کاهش می‌دهد. همچنین در شکل ۸-ب، تأثیر افزودن درصدهای وزنی متفاوتی از نانو ذرات بر روی کرنش خمشی نمونه‌ها در لحظه‌ی شکست، نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل مشخص است، افزودن نانو ذرات منجر به کاهش چشمگیری در کرنش شکست می‌شود که به نوعی بیان‌کننده‌ی شکست ترد و ناگهانی این نمونه‌ها می‌باشد. در شکل ۹، تغییرات مدول خمشی با توجه به درصدهای وزنی متفاوتی از نانو ذرات و با استفاده از رابطه‌ی ۳، قابل مشاهده می‌باشد. نکته‌ی قابل توجه؛ عدم تغییر چشمگیری در مدول خمشی، به ازای درصدهای وزنی متفاوتی از نانو تقویت‌کننده، می‌باشد. از نتایج این شکل مشخص است که با افزودن نانو ذرات تقویت‌کننده به رزین پلی استر، با هر مقدار ترکیبی، مدول خمشی ثابت و دچار افزایش تقریبی 47% می‌شود.



شکل ۸ تغییرات (الف) استحکام خمشی و (ب) کرنش خمشی در لحظه شکست؛ به‌ازای درصدهای وزنی متفاوتی از نانو ذرات تقویت‌کننده



شکل ۹ تأثیر درصد وزنی نانو ذرات تقویت کننده بر روی مدول خمشی نمونه‌های نانو کامپوزیتی

دلیل این امر تأثیرپذیری مطلق مدول خمشی از ناحیه‌ی رفتار الاستیک خطی ماده و قانون اختلاط می‌باشد. در واقع، تا قبل از غیرخطی شدن رفتار تنش‌ی مواد در شکل ۷ و شروع آسیب، هیچگونه میکرو ترکی در قطعه رخ نمی‌دهد و در نتیجه تنها به دلیل وجود نانو ذرات، میزان مقاومت در برابر خمش افزایش می‌یابد.

به صورت خلاصه و با توجه به نتایج ارائه شده، می‌توان بیان نمود که استفاده از ساختار کامپوزیت شده؛ می‌تواند خواصی مشترک از دو نانو ذره را به صورت خاصیتی واحد، ارائه دهد به طوری که این نانو ذرات ویژگی‌های ضد حریق، آنتی باکتریایی و عایق بودن را از نانو پوسته‌های هیدروکسید منیزیم [۵۷] و خواصی همچون استحکام مطلوب، آبریزی و مقاومت به سایش را از نانو ذرات سیلیکا [۶۱، ۶۲]؛ به دست می‌آورند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در مطالعه‌ی حاضر، تأثیر درصدهای وزنی متفاوتی از نانو ذرات کامپوزیتی (0.25%، 0.5% و 0.75%)، بر روی خواص خمشی نانو کامپوزیتی بر پایه‌ی پلی استر؛ مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت. استفاده از این نانو ذرات کامپوزیت شده؛ که متشکل از ذرات سیلیکا در کنار پوسته‌های دو بعدی هیدروکسید منیزیم بود، نوآوری خاصی در جهت تقویت نانو کامپوزیت‌ها به شمار می‌آید. همچنین استفاده از روش سنتز سبز و سنتز مستقیم این نانو ذرات از عصاره‌ی لیمو، دیگر هدف نو ظهوری بود که علاوه بر هزینه‌ی تولیدی ناچیز و کیفیت سنتز بالا، در زمینه‌ی نانو کامپوزیت‌ها بسیار کم مورد توجه قرار گرفته است. بلورنگاری و تحلیل مورفولوژی نانو ذرات کامپوزیتی، به کمک الگوهای پراش اشعه‌ی ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی، ساختار و جنس نانو ذرات مورد استفاده را تأیید نمود. نتایج آزمون خمش نشان داد که بهترین عملکرد در نانو کامپوزیت‌های تقویت شده با 0.25 درصد وزنی از نانو ذرات حاصل می‌شود؛ به طوری که در این حالت، استحکام خمشی و مدول خمشی به ترتیب افزایشی ۴۸ و ۴۷ درصدی را نشان دادند. همچنین برای درصدهای وزنی بیشتری از نانو ذرات؛ مشخص شد که روند افزایشی موجود در استحکام خمشی، به دلیل برهم خوردن پیوندهای عرضی پلیمر و انباشت نانو ذرات با کاهش جزئی به 40% تقلیل می‌یابد.

#### Reference

- [1] Chaurasia A, Suzhu Y, Henry CKF, Mogal VT, Saha S. Properties and Applications of Polymer Nanocomposite. Springer London; 2015.
- [2] Sudirman, Anggaravidya M, Budianto E, Gunawan I. Synthesis and Characterization of Polyester-Based Nanocomposite. Procedia Chemistry. 2012;4:107-13. doi: 10.1016/j.proche.2012.06.016

- [3] Bjorksten J, Tovey H, Harker B, Henning J. Polyesters and their applications. Reinhold Publishing Corporation: Chapman & Hall Limited New York; 1956.
- [4] Rabnawaz M, Wyman I, Auras R, Cheng S. A roadmap towards green packaging: the current status and future outlook for polyesters in the packaging industry. *Green Chemistry*. 2017;19(20):4737-53. doi: [10.1039/C7GC02521A](https://doi.org/10.1039/C7GC02521A)
- [5] Tournier V, Topham CM, Gilles A, David B, Folgoas C, Moya-Leclair E, Kamionka E, Desrousseaux ML, Texier H, Gavalda S, Cot M. An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles. *Nature*. 2020 Apr 9;580(7802):216-9. doi: [10.1038/s41586-020-2149-4](https://doi.org/10.1038/s41586-020-2149-4)
- [6] Harifi T, Montazer M. Application of sonochemical technique for sustainable surface modification of polyester fibers resulting in durable nano-sonofinishing. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017;37:158-68. doi: [10.1016/j.ultsonch.2017.01.006](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.01.006)
- [7] Kausar A. Strategies in polymeric nanoparticles and hybrid polymer nanoparticles. *NanoWorld J*. 2019;5(1):1-5. doi: [10.17756/nwj.2019-063](https://doi.org/10.17756/nwj.2019-063)
- [8] Mahdavi H, Shahalizade T. Preparation, characterization and performance study of cellulose acetate membranes modified by aliphatic hyperbranched polyester. *Journal of Membrane Science*. 2015;473:256-66. doi: [10.1016/j.memsci.2014.09.013](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.013)
- [9] Roy R, Roy RA, Roy DM. Alternative perspectives on "quasi-crystallinity": Non-uniformity and nanocomposites. *Materials Letters*. 1986;4(8):323-8. doi: [10.1016/0167-577X\(86\)90063-7](https://doi.org/10.1016/0167-577X(86)90063-7)
- [10] Camargo PHC, Satyanarayana KG, Wypych F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*. 2009;12:1-39. doi: [10.1590/S1516-14392009000100002](https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000100002)
- [11] Chandrakumara GTD, Dissanayake DMSN, Mantilaka MMMGPG, De Silva RT, Pitawala HMTGA, de Silva KMN. Eco-Friendly, Green Packaging Materials from Akaganeite and Hematite Nanoparticle-Reinforced Chitosan Nanocomposite Films. *Journal of Nanomaterials*. 2019. doi: [10.1155/2019/1049142](https://doi.org/10.1155/2019/1049142)
- [12] Sanghvi MR, Tambare OH, More AP. Performance of various fillers in adhesives applications: a review. *Polymer Bulletin*. 2022;79(12):10491-553. doi: [10.1007/s00289-021-04022-z](https://doi.org/10.1007/s00289-021-04022-z)
- [13] Ayatollahi MR, Shadlou S, Shokrieh MM. Fracture toughness of epoxy/multi-walled carbon nanotube nanocomposites under bending and shear loading conditions. *Materials & Design*. 2011;32(4):2115-24. doi: [10.1016/j.matdes.2010.11.034](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.11.034)
- [14] Bashiri Goodarzi HaYT, M. An experimental study of the effects of carbon nanotube and graphene addition on the impact strength of Epoxy/Basalt fiber composite. *Journal of Science and Technology of Composites*. 2019;6(3):411-8. doi: [10.22068/JSTC.2019.97533.1490](https://doi.org/10.22068/JSTC.2019.97533.1490) [In persian]
- [15] Hamidi E, and Panahizadeh, V. Experimental Analysis of Mechanical Properties of Nanocomposites Based on Poly amide 6/ EPDM /Carbon Nanotubes. *Journal of Science and Technology of Composites*. 2021;8(1):1453-60. doi: [10.22068/JSTC.2021.529756.1723](https://doi.org/10.22068/JSTC.2021.529756.1723) [In persian]
- [16] Heidari FA, M. and Shelesh-Nezhad, K. Study on the mechanical behavior and morphology of ABS/TPU/CNT nanocomposites. *Journal of Science and Technology of Composites*. 2020;7(3):1040-6. doi: [10.22068/JSTC.2020.119515.1621](https://doi.org/10.22068/JSTC.2020.119515.1621) [In persian]
- [17] Mozaffari S, Panahizadeh, V. Experimental analysis of impact strength, tensile strength and elastic modulus of polyamide 6 / polyolefin elastomer / carbon nanotubes / carbon nanotubes. *Journal of Science and Technology of Composites*. 2022;8(3):1668-76. doi: [10.22068/JSTC.2022.544381.1759](https://doi.org/10.22068/JSTC.2022.544381.1759) [In persian]
- [18] Sun L, Warren GL, O'reilly JY, Everett WN, Lee SM, Davis D, Lagoudas D, Sue HJ. Mechanical properties of surface-functionalized SWCNT/epoxy composites. *Carbon*. 2008 Feb 1;46(2):320-8. doi: [10.1016/j.carbon.2007.11.051](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.11.051)
- [19] Dong Y, Cheng Y, Xu G, Cheng H, Huang K, Duan J, Mo D, Zeng J, Bai J, Sun Y, Liu J. Selectively enhanced ion transport in graphene oxide membrane/PET conical nanopore system. *ACS applied materials & interfaces*. 2019 Mar 28;11(16):14960-9. doi: [10.1021/acsami.9b01071](https://doi.org/10.1021/acsami.9b01071)
- [20] Safari M, de Sousa RA, Salamat-Talab M, Joudaki J, Ghanbari D, Bakhtiari A. Mechanical properties of green synthesized graphene nano-composite samples. *Applied Sciences*. 2021;11. doi: [10.3390/app11114846](https://doi.org/10.3390/app11114846)
- [21] Bendaoued A, Zahrouni A, Messaoud M, Harzallah O, Bistac S, Salhi R. Understanding the effect of nanoparticles TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> on damage mechanisms of a polymer composite. *Ceramics International*. 2023;49(3):4160-7. doi: [10.1016/j.ceramint.2022.09.298](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.298)
- [22] Benammar I, Harzallah O, Bistac S, Rached S. Mechanical and thermal properties of a nanocomposite made of a polymer matrix reinforced by a binary nanoparticle TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> produced by sol-gel method. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2023. doi: [10.21203/rs.3.rs-2574529/v1](https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2574529/v1)
- [23] Moorthy SS, Manonmani K. Research on Sliding Wear Behavior of TiO<sub>2</sub> Filled Glass Fiber Reinforced Polymer Composite. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*. 2014;7(16):3356-61. doi: [10.19026/rjaset.7.681](https://doi.org/10.19026/rjaset.7.681)

- [24] Rezaee. B KE, Biniyazan. F, Ejlali. S, Soleimanimehr. H. Effect of SiO<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> nanoparticles on microstructure and wear resistance of electroless nanocomposite Ni-P-SiO<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub> coating. Iranian Journal of Manufacturing Engineering. 2020;7(9):65-71 [In Persian]
- [25] Ribeiro MCS, Sousa SPB, Nóvoa PRO. An Investigation on Fire and Flexural Mechanical Behaviors of Nano and Micro Polyester Composites Filled with SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles. Materials Today: Proceedings. 2015;2(1):8-19. doi: 10.1016/j.matpr.2015.04.002
- [26] Tong L, Pu Z, Chen Z, Huang X, Liu X. Effect of nanosilica on the thermal, mechanical, and dielectric properties of polyarylene ether nitriles terminated with phthalonitrile. Polymer Composites. 2014;35(2):344-50. doi: 10.1002/pc.22667
- [27] Shokrieh MM, Saeedi A, Chitsazzadeh M. Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/polyester nanocomposites. Journal of Nanostructure in Chemistry. 2013;3(1):20. doi: 10.1186/2193-8865-3-20
- [28] Shokrieh MM, Esmkhani M, Haghghatkah AR. Mechanical properties of graphene/epoxy nanocomposites under static and flexural fatigue loadings. Mechanics of Advanced Composite Structures. 2014;1(1):1-7. doi: 10.22075/mac.2014.274
- [29] Shokrieh MM, Ghoreishi SM, Esmkhani M, Zhao Z. Effects of graphene nanoplatelets and graphene nanosheets on fracture toughness of epoxy nanocomposites. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures. 2014;37(10):1116-23. doi: 10.1111/ffe.12191
- [30] Ansari. M. J JB. Manufacture and Comparison of Mechanical Properties of Reinforced Polypropylene Nanocomposite with Carbon Fibers and Calcium Carbonate Nanoparticles. Iranian Journal of Manufacturing Engineering. 2019;6(5):1-12 [In Persian]
- [31] Iler R K. The Chemistry of Silica, Solubility, Polymerization. Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. 1979;866. doi: 10.1002/ange.19800920433
- [32] Rusmirović JD, Radoman T, Džunuzović ES, Džunuzović JV, Markovski J, Spasojević P, Marinković AD. Effect of the modified silica nanofiller on the mechanical properties of unsaturated polyester resins based on recycled polyethylene terephthalate. Polymer Composites. 2017;38(3):538-54. doi: 10.1002/pc.23613
- [33] Zdarta J, Jesionowski T. Silica and Silica-Based Materials for Biotechnology, Polymer Composites, and Environmental Protection. Materials. 2022;15(21). doi: 10.3390/ma15217703
- [34] Naderi. R HHM, Karimi. M, Ahmadi. A. Microstructure and mechanical properties of AA5456/SiO<sub>2</sub>p nanocomposite fabricated by friction stir processing. Iranian Journal of Manufacturing Engineering. 2020;7(4):39-47. [In Persian]
- [35] Pourhaji. M hAH, m n. Optimizing the Mechanical Properties of PVC/NBR/Graphene Nanocomposite for Achieve Maximum Tensile Strength and Elongation at Break. Iranian Journal of Manufacturing Engineering. 2023. [In Persian]
- [36] Zamanian M, Mortezaei M, Salehnia B, Jam JE. Fracture toughness of epoxy polymer modified with nanosilica particles: Particle size effect. Engineering Fracture Mechanics. 2013;97:193-206. doi: 10.1016/j.engfracmech.2012.10.027
- [37] Chen C, Justice RS, Schaefer DW, Baur JW. Highly dispersed nanosilica-epoxy resins with enhanced mechanical properties. Polymer. 2008;49(17):3805-15. doi: 10.1016/j.polymer.2008.06.023
- [38] Hong RY, Fu HP, Zhang YJ, Liu L, Wang J, Li HZ, Zheng Y. Surface-modified silica nanoparticles for reinforcement of PMMA. Journal of Applied Polymer Science. 2007;105(4):2176-84. doi: 10.1002/app.26164
- [39] Lee DW, Yoo BR. Advanced silica/polymer composites: Materials and applications. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2016;38:1-12. doi: 10.1016/j.jiec.2016.04.016
- [40] Casco ME, Grätz S, Wallacher D, Grimm N, Többens DM, Bilo M, Speil N, Fröba M, Borchardt L. Influence of surface wettability on methane hydrate formation in hydrophilic and hydrophobic mesoporous silicas. Chemical Engineering Journal. 2021 Feb 1;405:126955. doi: 10.1016/j.cej.2020.126955
- [41] Rusmirović JD, Bugarski B, Pavlović V, Džunuzović J, Tomić M, Marinković A. High performance unsaturated polyester based nanocomposites: Effect of vinyl modified nanosilica on mechanical properties. Express Polymer Letters. 2016;10(2):139-59. doi: handle/123456789/4132
- [42] Idris A, Man Z, Maulud AS, Bustam MA, Mannan HA, Ahmed I. Investigation on particle properties and extent of functionalization of silica nanoparticles. Applied Surface Science. 2020. doi: j.apsusc.2019.144978
- [43] Zaman I, Phan TT, Kuan HC, Meng Q, La LT, Luong L, Youssf O, Ma J. Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength. Polymer. 2011 Mar 23;52(7):1603-11. doi: 10.1016/j.polymer.2011.02.003
- [44] Das A, Mahanwar P. A brief discussion on advances in polyurethane applications. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. 2020;3(3):93-101. doi: 10.1016/j.aiepr.2020.07.002
- [45] Akamatsu K, Suzuki M, Nakao A, Nakao S-i. Development of hydrogen-selective dimethoxydimethylsilane-derived silica membranes with thin active separation layer by chemical vapor deposition. Journal of Membrane Science. 2019;580:268-74. doi: 10.1016/j.memsci.2019.03.024

- [46] Tomasini P. Thermodynamic Theory of Silicon Chemical Vapor Deposition. *Chemistry of Materials*. 2021;33(6):2147-54. doi: [10.1021/acs.chemmater.0c04901](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04901)
- [47] Wang Y, Zhang L, Hu Y, Li C. In situ Surface Functionalization of Hydrophilic Silica Nanoparticles via Flame Spray Process. *Journal of Materials Science & Technology*. 2015;31(9):901-6. doi: [10.1016/j.jmst.2015.07.001](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.07.001)
- [48] Fujiwara K, Kuwahara Y, Sumida Y, Yamashita H. Synthesis of Ag nanoparticles encapsulated in hollow silica spheres for efficient and selective removal of low-concentrated sulfur compounds. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017;5(48):25431-7. doi: [10.1039/C7TA08918J](https://doi.org/10.1039/C7TA08918J)
- [49] Zanut A, Palomba F, Rossi Scota M, Rebecani S, Marcaccio M, Genovese D, Rampazzo E, Valenti G, Paolucci F, Prodi L. Dye-doped Silica nanoparticles for enhanced ECL-based immunoassay analytical performance. *Angewandte Chemie International Edition*. 2020 Dec 1;59(49):21858-63. doi: [10.1002/anie.202009544](https://doi.org/10.1002/anie.202009544)
- [50] Hao T, Wang Y, Liu Z, Li J, Shan L, Wang W, Liu J, Tang J. Emerging applications of silica nanoparticles as multifunctional modifiers for high performance polyester composites. *Nanomaterials*. 2021 Oct 22;11(11):2810. doi: [10.3390/nano11112810](https://doi.org/10.3390/nano11112810)
- [51] Kumar R, Singh RK, Singh DP. Natural and waste hydrocarbon precursors for the synthesis of carbon based nanomaterials: Graphene and CNTs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016;58:976-1006. doi: [10.1016/j.rser.2015.12.120](https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.120)
- [52] ASTM D5045-14. Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials; 2022.
- [53] Gobi N, Vijayakumar D, Keles O, Erogbogbo F. Infusion of Graphene Quantum Dots to Create Stronger, Tougher, and Brighter Polymer Composites. *ACS Omega*. 2017;2(8):4356-62. doi: [10.1021/acsomega.6b00517](https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00517)
- [54] Chandrasekaran VCS, Advani SG, Santare MH. Role of processing on interlaminar shear strength enhancement of epoxy/glass fiber/multi-walled carbon nanotube hybrid composites. *Carbon*. 2010;48(13):3692-9. doi: [10.1016/j.carbon.2010.06.010](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.06.010)
- [55] Kaynan O, Atescan Y, Ozden-Yenigun E, Cebeci H. Mixed Mode delamination in carbon nanotube/nanofiber interlayered composites. *Composites Part B: Engineering*. 2018;154:186-94. doi: [10.1016/j.compositesb.2018.07.032](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.07.032)
- [56] Jing Q, Liu W, Pan Y, Silberschmidt VV, Li L, Dong Z. Chemical functionalization of graphene oxide for improving mechanical and thermal properties of polyurethane composites. *Materials & Design*. 2015;85:808-14. doi: [10.1016/j.matdes.2015.07.101](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.101)
- [57] Rajabimashhadi Z, Naghizadeh R, Zolriasatein A, Bagheri S, Mele C, Esposito Corcione C. Hydrophobic, Mechanical, and Physical Properties of Polyurethane Nanocomposite: Synergistic Impact of Mg(OH)<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>. *Polymers*. 2023;15(8):1916. doi: [10.3390/polym15081916](https://doi.org/10.3390/polym15081916)
- [58] Song G, Ma S, Tang G, Wang X. Ultrasonic-assisted synthesis of hydrophobic magnesium hydroxide nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010;364(1):99-104. doi: [10.1016/j.colsurfa.2010.04.043](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.04.043)
- [59] Liu H-Y, Wang G, Mai Y-W. Cyclic fatigue crack propagation of nanoparticle modified epoxy. *Composites Science and Technology*. 2012;72(13):1530-8. doi: [10.1016/j.compscitech.2012.05.025](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.05.025)
- [60] Shoaib S, Shahzad Maqsood K, Nafisa G, Waqas A, Muhammad S, Tahir J. A Comprehensive Short Review on Polyurethane Foam. *International Journal of Innovation and Scientific Research*. 2014;12(1):165-9.
- [61] Castellano M, Turturro A, Marsano E, Conzatti L, Vicini S. Hydrophobation of silica surface by silylation with new organo-silanes bearing a polybutadiene oligomer tail. *Polymer Composites*. 2014;35(8):1603-13. doi: [10.1002/pc.22813](https://doi.org/10.1002/pc.22813)
- [62] Mallakpour S, Naghdi M. Polymer/SiO<sub>2</sub> nanocomposites: Production and applications. *Progress in Materials Science*. 2018;97:409-47. doi: [10.1016/j.pmatsci.2018.04.002](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.04.002)