

Epoxy/Layered Silicate Nanocomposites: Factors Influencing Morphology

Elnaz Esmizadeh^{1,2}, Ali Akbar Yousefi¹, Ghasem Naderi¹, Ali Vahidifar²

1. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

2. Bonab University, Bonab, Iran

Received: 27 October 2013, Accepted: 10 June 2014

Abstract

Amongst the thermoset materials, epoxy resins exhibit special chemical characteristics such as the absence of by-products or volatiles during curing reactions, low shrinkage on cure, curability over a wide temperature range and the controllable degree of cross-linking. Due to excellent chemical and heat resistance, high adhesive strength, good impact resistance, high strength and hardness, and high electrical insulation epoxy resins are recognized as versatile materials. Nowadays, incorporation of nano-materials to reinforce polymeric matrix has attracted great interest. Among various nano-reinforcements, nano-layered silicates (nanoclays) are found to be ideal for polymers owing to their high intercalation chemistry, high aspect ratio, ease of availability and low cost. In the last decades, thermoset nanocomposites based on epoxy matrix containing layered silicates have been intensively studied aiming to obtain final products with enhanced physicochemical properties, such as Young modulus, stiffness, fracture toughness, thermal stability, etc. The improved nanocomposite morphology (intercalation/exfoliation of nanoclay in polymer matrix) plays a key role in reinforcing epoxy resin. Therefore, the emphasis of the present work is on parameters influencing the morphology of epoxy/nanoclay composites such as the processing techniques, clay modifier, epoxy structure, curing agents and curing conditions used for the preparation of nanocomposites.

Key Words

epoxy resin,
nanoclay,
morphology,
nanocomposite,
layered silicate

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: a.yousefi@ippi.ac.ir

نانوکامپوزیت‌های اپوکسی - سیلیکات لایه‌ای: عوامل موثر بر شکل‌شناسی

بسپارش

فصلنامه علمی-ترویجی

سال چهارم، شماره ۲.

صفحه ۵۰-۴۱، ۱۳۹۳

ISSN: 2252-0449

الناز اسمی‌زاده^۱، علی‌اکبر یوسفی^{۲*}، قاسم نادری^۱، علی وحیدی‌فر^۲

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۴۹۷۵-۱۱۲

۲- بناب، دانشگاه بناب، کدپستی ۵۵۵۱۷۶۱۱۶۷

دریافت: ۱۳۹۲/۸/۵، پذیرش: ۱۳۹۳/۳/۲۰

در میان مواد گرماسخت، رزین‌های اپوکسی دارای خواص شیمیایی خاصی همچون عدم وجود محصولات جانبی یا مواد فرار در حین واکنش پخت، جمع‌شدگی کم در اثر پخت، پخت در بازه دمایی بسیار گسترده و قابل کنترل بودن درجه شبکه‌ای شدن هستند. رزین‌های اپوکسی به دلیل خواص شیمیایی و گرمایی عالی، قدرت چسبندگی زیاد، استحکام ضربه‌ای خوب، مقاومت، سختی و مقاومت الکتریکی زیاد دارای کاربردهای گسترده‌ای هستند. امروزه، استفاده از مواد تقویت‌کننده در ابعاد نانو در ماتریس‌های پلیمری مورد توجه قرار گرفته است. در میان این مواد، نانوسیلیکات‌های لایه‌ای (نانوآک‌های رس) به دلیل ساختار لایه‌ای، نسبت منظر زیاد، دسترسی آسان و قیمت کم یکی از ایده‌آل‌ترین مواد برای تقویت پلیمرها هستند. در سال‌های اخیر، مطالعات زیادی با هدف تقویت خواص فیزیکی-مکانیکی، همچون مدول یانگ، سختی، چقرمگی شکست و پایداری گرمایی در نانوکامپوزیت‌های گرماسخت بر پایه ماتریس اپوکسی-نانوسیلیکات‌های لایه‌ای انجام شده است. از مهم‌ترین عوامل موثر بر خواص نانوکامپوزیت‌ها، پراکنش مناسب مواد نانو در بستر پلیمری است. در این مقاله، عوامل موثر بر ساختار نانوکامپوزیت‌های بر پایه اپوکسی همچون روش فرایند، نوع رزین اپوکسی، نوع عامل پخت، ماهیت نانوآک رس و یون تبدلی بین‌لایه‌ای و شرایط پخت مرور شده است.

چکیده



الناز اسمی‌زاده



علی‌اکبر یوسفی



قاسم نادری



علی وحیدی‌فر

واژگان کلیدی

رزین اپوکسی،
نانوآک رس،
شکل‌شناسی،
نانوکامپوزیت،
سیلیکات لایه‌ای

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

a.yousefi@ippi.ac.ir

مقدمه

نخستین بار رزین‌های اپوکسی در سال ۱۸۹۱ سنتز شدند، اما پیشرفت آنها از زمان پژوهش‌های انجام شده توسط Castan از سوئد و Greenlee از ایالات متحده آمریکا انجام گرفته است [۱]. مصرف رزین‌های اپوکسی در پنجاه سال اخیر پیشرفت بسیار زیادی داشته است. Hodd تخمین زد، مصرف جهانی رزین‌های اپوکسی و سخت‌کننده‌ها در سال ۱۹۸۵ در حدود یک میلیون تن است، در حالی که تخمین Lavabre برای سال ۱۹۹۱ بیش از ۵۱۶۰۰۰ تن بود. کاربردهای رزین اپوکسی بسیار متنوع است، اما اصلی‌ترین مصرف رزین‌های اپوکسی در پوشش‌های سطح است که بیش از ۵۰٪ رزین اپوکسی تولیدی را در برمی‌گیرد. همچنین، از اپوکسی‌ها برای ساخت چسب‌های رسانای الکتریسیته نیز استفاده می‌شود. این چسب‌ها از ترکیب رزین اپوکسی یا یک رزین پلیمری دیگر و پرکننده‌های رسانای الکتریسیته تشکیل شده‌اند، اما ترکیب و خواص مواد می‌تواند متفاوت باشد [۲]. سایر کاربردهای این رزین شامل صنایع چسب، ابزارآلات، کامپوزیت‌ها و صنایع الکترونیک است [۱].

در سال‌های ۲۰۰۳ تا ۲۰۰۶، مصرف رزین اپوکسی سالانه شاهد ۳/۴٪ رشد بوده است. بین سال‌های ۲۰۰۶ تا ۲۰۰۹، مصرف سالانه رزین اپوکسی به دلیل بحران اقتصادی دچار کاهش ۱۲٪ شد. اما، به دلیل مصارف جدید رزین اپوکسی در کامپوزیت‌های کارآمد مورد نیاز در صنعت هوافضا نرخ رشد سالانه مصرف رزین در ایالات متحده آمریکا در سال‌های ۲۰۰۹ تا ۲۰۱۴ حدود ۹٪ بوده است [۳]. در سال‌های اخیر، ساختارهای نانوکامپوزیت‌های آلی-غیرآلی در محافل علمی و صنعتی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. مواد کامپوزیتی ترکیبی از دو ماده کاملاً غیرمتشابه هستند که خواص کلی آنها، نه تنها تابع خواص تک تک اجزای آن، بلکه تابع مقدار پراکنش و خواص بین‌سطحی است. کامپوزیت هنگامی نانوکامپوزیت خوانده می‌شود که حداقل یکی از اجزای تشکیل دهنده آن در ابعاد نانو باشد. نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با ماتریس‌های دارای پرکننده‌های قدیمی و در ابعاد میکرون خواص بسیار بهتری از خود نشان می‌دهند [۴]. نانوخاک رس‌ها به عنوان یک پرکننده مناسب در کامپوزیت‌های پلیمری شناخته شده‌اند. دلیل آن مساحت و نسبت منظر زیاد نانوخاک رس است که باعث رسیدن به خواص مطلوب در درصدهای کم پرکننده می‌شود [۵]. نانوخاک رس‌ها که به سیلیکات‌های لایه‌ای یا فیلوسیلیکات معروفند، از لایه‌های سیلیکات با ضخامت ۱ nm ساخته شده‌اند که متشکل از ورقه‌های آلومینا یا سیلیکاست. نسبت ورقه‌های سیلیکا و آلومینا متغیر است و

نحوه چیدمان آنها فاصله بین‌لایه‌ای را مشخص می‌کند [۶]. اولین بار گروه Toyota افزایش ۵۵٪ و ۹۰٪ را به ترتیب در مقاومت کششی و مدول کششی پلی‌آمید ۶ با وجود ۴٪ نانوخاک رس گزارش کرد [۷].

در سال ۲۰۱۰، مصرف نانوکامپوزیت‌ها در صنعت در حدود ۱۲۰ هزار تن به ارزش بیش از ۸۰۰ میلیون دلار بود. این مقدار برای سال ۲۰۱۶ در حدود ۳۴۰ هزار تن به ارزش ۲/۵ میلیارد دلار تخمین زده شده است. این ارقام نشان‌دهنده تخمین افزایش وزنی ۱۹ درصدی و افزایش ارزش ۲۱ درصدی محصولات نانوکامپوزیتی تا سال ۲۰۱۶ است. سهم نانوکامپوزیت‌های بر پایه نانوخاک رس در سال ۲۰۱۰ در حدود ۵۰٪ از کل محصولات بود. اما تخمین زده شده است که سهم این نانوکامپوزیت‌ها تا سال ۲۰۱۶ به ۵۸٪ برسد. این ارقام همگی نشان‌دهنده اهمیت نانوکامپوزیت‌های بر پایه نانوخاک رس در صنعت است [۸].

کامپوزیت‌های پلیمر-نانوخاک رس را می‌توان بر اساس نوع ساختار به سه دسته عمده تقسیم کرد:

- ۱- کامپوزیت‌های قدیمی، که در آن نانوخاک رس مثل پرکننده‌های قدیمی عمل می‌کند.
- ۲- نانوکامپوزیت‌های میان‌لایه‌ای که در آن پلیمر به طور معمول بین لایه‌های نانوخاک رس وارد می‌شود.
- ۳- نانوکامپوزیت‌های پراکنشی که در آن لایه‌هایی با ضخامت ۱ nm در ماتریس پراکنده می‌شوند و ساختار یکنواخت ایجاد می‌کنند. ساختار پراکنشی به دلیل بیشینه بودن برهم‌کنش پلیمر-نانوخاک رس بسیار حائز اهمیت است. رسیدن به ساختار پراکنشی باعث افزایش چشمگیر در خواص مکانیکی و فیزیکی نانوکامپوزیت می‌شود [۹].

پس از اولین مطالعه نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-نانوخاک رس توسط گروه Pinnavaia در سال ۱۹۹۴ [۱۰، ۱۱] مطالعات بسیاری در این زمینه انجام شده است. این موضوع به دلیل نسبت منظر و مدول زیاد مواد نانو بود [۱۱]. هدف از این مطالعه، بررسی عوامل موثر بر ساختار نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-نانوخاک رس برای رسیدن به ساختار پراکنشی است.

عوامل موثر بر شکل‌شناسی نانوکامپوزیت اپوکسی-نانوخاک رس

به طور کلی، بر اساس مطالعات انجام شده سازوکارهای پراکنش

لایه‌های نانوخاک رس با افزایش سرعت و مدت اختلاط است. همچنین، پخش مناسب نانوخاک رس در ماتریس اپوکسی و افزایش چشمگیر در چقرمگی شکست نانوکامپوزیت حاصل با استفاده از روش اختلاط فشار زیاد توسط گروه Liu گزارش شده است.

نفوذ

این سازوکار شامل نفوذ مولکول‌های کوچک در بین فضای ورقه‌های نانوخاک رس می‌شود. نفوذ وابسته به عواملی به شرح زیر است:

- فاصله بین لایه‌های نانوخاک رس،
 - تحرک مولکول‌های رزین (که خود به گرانش و دمای مایع بستگی دارد) و
 - نیروهای ترمودینامیکی لایه‌های نانوخاک رس را کنار هم نگه می‌دارد.
- نمایی از این سازوکارها برای پراکنش نانوخاک رس در ماتریس پلیمری و نحوه عملکرد آنها در شکل ۲ به نشان داده شده است. افزون بر موارد بالا در ماتریس‌های اپوکسی نسبت سرعت

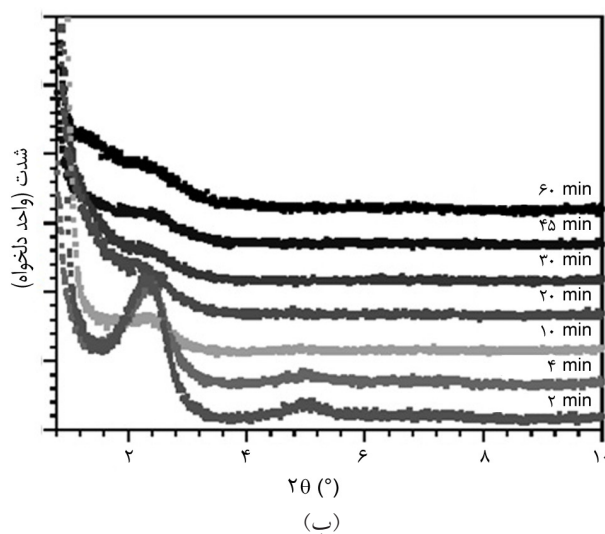
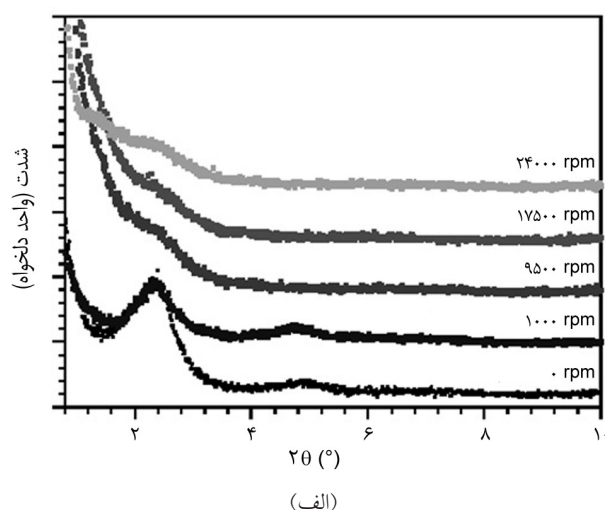


شکل ۲- سازوکارهای پخش نانوخاک رس در ماتریس اپوکسی: (الف) نفوذ ضعیف، (ب) نفوذ قوی، (ج) شکست و نفوذ ضعیف و (د) شکست و نفوذ قوی [۱۲].

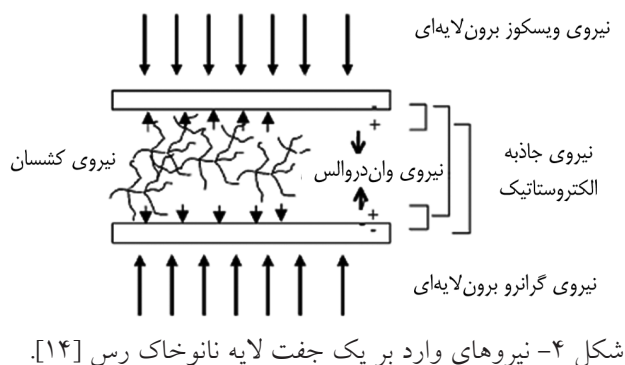
نانوخاک رس در ماتریس‌های پلیمری به دو دسته عمده طبقه‌بندی می‌شود: شکست و نفوذ.

شکست

شکست با استفاده از نیروهای مکانیکی همچون برش یا ضربه انجام می‌شود. Ngo و همکاران اثر سرعت و مدت زمان اختلاط را با یک همزن پرسرعت (همگن‌کننده) روی شکل‌شناسی نانوکامپوزیت اپوکسی- نانوخاک رس مطالعه کردند [۱۲]. از روی طیف پرتو ایکس این نمونه‌ها (شکل ۱) مشخص شد، پیک شاخص نانوخاک رس Cloisite 30B در $2\theta = 4.8^\circ$ که مربوط به فاصله بین‌لایه‌ای 1.85 nm می‌شود، با افزایش سرعت و مدت زمان اختلاط از بین می‌رود. این موضوع نشان‌دهنده پراکنش بهتر و باز شدن بیشتر



شکل ۱- اثر (الف) سرعت همزن و (ب) مدت همزدن روی طیف پرتو ایکس نانوکامپوزیت اپوکسی- نانوخاک رس Cloisite 30B [۱۲].



شکل ۴- نیروهای وارد بر یک جفت لایه نانوخاک رس [۱۴].

اگر نیروی کشسان بر نیروهای جاذبه و نیروی گرانش غلبه کند، پراکنش نانوخاک رس اتفاق می‌افتد. اما در غیر این حالت، ساختار حاصل میان لایه‌ای خواهد شد که در آن مولکول‌های اپوکسی شبکه‌ای شده در سامانه پخت‌شده باقی می‌مانند. در سامانه پخت نشده پراکنش لایه‌های نانوخاک رس مورد انتظار نیست، زیرا اندازه نیروی آنتروپی جداکننده لایه‌های نانوخاک رس، به دلیل کوچک بودن مونومرهای اپوکسی کوچک است [۱۴].

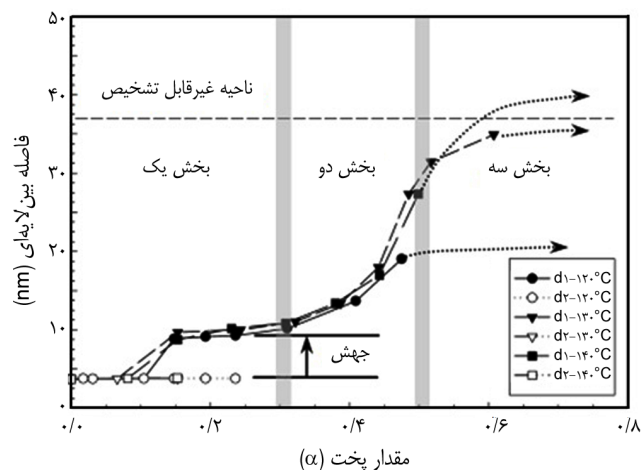
سرعت واکنش بین لایه‌ای و برون لایه‌ای معین‌کننده مقدار باز شدن لایه‌های نانوخاک رس در نانوکامپوزیت اپوکسی است. واکنش سریع‌تر در بین لایه‌های نانوخاک رس باعث افزایش سرعت پراکنش می‌شود، اما سرعت بیشتر پراکنش به معنی مقدار پراکنش بیشتر نیست [۱۴]. عوامل مختلفی روی نوع سازوکار پخش و قدرت هر سازوکار در تهیه نانوکامپوزیت اپوکسی-نانوخاک رس اثرگذار است که مهم‌ترین آنها در ادامه آمده است.

روش‌های ساخت نانوکامپوزیت اپوکسی- نانوخاک رس

برای تهیه نانوکامپوزیت اپوکسی- نانوخاک رس روش‌های متنوعی وجود دارد که شامل پلیمر شدن درجا و روش محلولی است. در ادامه به توضیح مختصر این روش‌ها و اثر آن بر شکل‌شناسی نهایی نانوکامپوزیت پرداخته می‌شود.

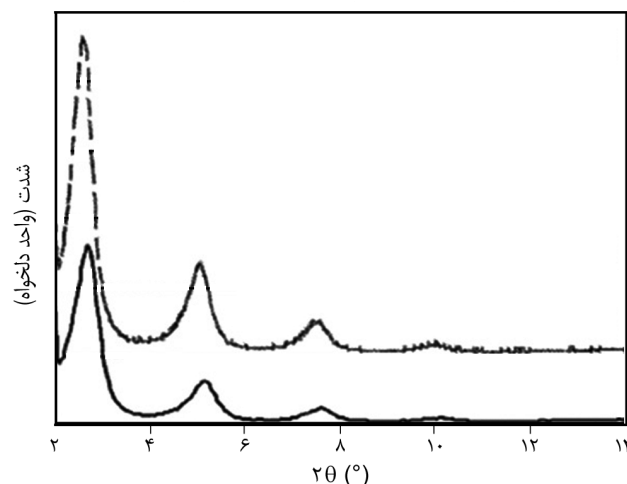
پلیمر شدن درجا

در این روش، مونومرهای مایع یا پیش‌پلیمرها (رزین اپوکسی) در میان لایه‌های نانوخاک رس افزوده شده و در همان بین پلیمر می‌شوند. پلیمر شدن اپوکسی میان لایه‌های نانوخاک رس، باعث ازدیاد فاصله بین لایه‌ای (d-spacing) می‌شود. پلیمر شدن می‌تواند به وسیله گرما یا یک آغازکننده مناسب آغاز شود. بیشتر نانوکامپوزیت‌های پراکنشی اپوکسی-نانوخاک رس با روش پلیمر شدن درجا تهیه می‌شوند، زیرا در این روش امکان انتخاب



شکل ۳- فاصله بین لایه‌ای نانوخاک رس در نانوکامپوزیت اپوکسی پخت شده به طور هم‌دم در سه دمای ۱۲۰، ۱۳۰ و ۱۴۰°C. خطوط نقطه‌چین نشان‌دهنده تصور اولیه از تغییرات فاصله بین لایه‌ها در اثر پخت است [۳۲].

واکنش پخت میان لایه‌ها و خارج لایه‌ها نیز روی شکل‌شناسی نانوکامپوزیت حاصل اثرگذار است [۱۳]. فرایند معمول برای تهیه نانوکامپوزیت اپوکسی پیش‌میان لایه‌ای شدن (pre-intercalation) نانوخاک رس در ماتریس اپوکسی در دمای ۵۰°C تا ۱۰۰°C به مدت یک ساعت است. این فرایند باعث افزایش ناچیز فاصله بین لایه‌های نانوخاک رس می‌شود. افزایش بیشتر این فاصله نیازمند غلبه کردن واکنش پخت رزین- سخت کننده یا هوموپلیمر شدن بر نیروهای جاذبه الکتریکی بین بار منفی لایه‌های سیلیکات و کاتیون‌های موجود در فاصله بین لایه‌هاست. کاهش قطبیت باعث افزایش نفوذ مونومر و واکنش آن در فاصله بین گالری‌های نانوخاک رس می‌شود. همچنین، نیروهای برشی ناشی از هم‌زن در حین واکنش پخت نیز می‌تواند باعث بهبود فرایند پراکنش شود. گروه Kong باز شدن لایه‌های نانوخاک رس را به سه مرحله (شکل ۳) تقسیم می‌کنند. مرحله اول، شامل باز شدن اولیه فاصله بین لایه‌ای ناشی از ورود رزین و سخت کننده به درون لایه‌های سیلیکات است. مرحله دوم جایی است که فاصله بین لایه‌ای به دلیل پلیمر شدن بین گالری به طور پیوسته افزایش می‌یابد. مرحله سوم نیز شامل کاهش سرعت افزایش فاصله بین لایه‌ای ناشی از فرایند ژل شدن است. نیروهای وارد بر دو لایه مجاور نانوخاک رس در شکل ۴ نشان داده شده است. مجموع نیروی گرانش و نیروهای جاذبه ناشی از جاذبه الکتروستاتیک و نیروی واندر والس مخالف پدیده پراکنش است. در حالی که نیروی کشسان ناشی از آنتروپی صورتبندی باعث جدایی لایه‌ها و به تبع آن پراکنش می‌شود.



شکل ۵- طیف پرتو ایکس از نانوکامپوزیت اپوکسی Epon 828 - نانوخاک رس: (---) در مجاورت استون، (—) بدون استون به عنوان کمک فرایند [۱۵].

مزیت این روش امکان ساخت نانوکامپوزیت‌های میان‌لایه‌ای بر پایه پلیمرهای با قطبیت کم یا غیرقطبی است [۴]. اثر استفاده از حلال‌های با دمای جوش کم، همچون استون در اختلاط و فرایند، خواص و شکل‌شناسی نانوکامپوزیت اپوکسی-نانوخاک رس توسط گروه براون بررسی شده است [۱۵]. در این مطالعه مشاهده شد، در مجاورت استون رزین دارای نانوخاک رس به دلیل کم بودن گرانشی در دماهای پایین‌تری قابل اختلاط و فرایند است. اما، استفاده از استون باعث بروز هیچ تغییری در واکنش پخت، شکل‌شناسی نهایی و خواص مکانیکی نمونه نشد. طیف پرتو ایکس نمونه‌های اپوکسی در شکل ۵ آورده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، با استفاده از استون تغییر چندانی در طیف و در نتیجه ساختار نانوکامپوزیت اپوکسی به وجود نمی‌آید.

نوع رزین اپوکسی

خواص نانوکامپوزیت اپوکسی-نانوخاک رس تابع تعداد عاملیت‌های موجود در ساختار اصلی رزین اپوکسی است. گروه Becker ادعا کردند، رزین اپوکسی با عاملیت کم در مقایسه سامانه رزین اپوکسی با عاملیت زیاد به شکل‌شناسی با مقدار پراکنش بیشتر می‌انجامد. در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های بر پایه اپوکسی دوعاملی (diglycidyl bisphenol A, DGEBA)، سه‌عاملی (trifunctional triglycidyl p-aminophenol, TGAP) و چهارعاملی (tetrafunctional tetraglycidyl diaminodiphenyl-methane, TGDDM) در شرایط یکسان و مقدار نانوخاک رس برابر تهیه شد. نتایج XRD و TEM نشان داد (جدول ۱) که مقدار پراکنش با افزایش عاملیت اپوکسی کمتر می‌شود [۱۶]. اما در

واکنشگرهای مناسب برای برهم‌کنش بهتر بین نانوخاک رس و پلیمر وجود دارد.

روش محلولی

در روش محلولی نانوکامپوزیت‌های پلیمر-نانوخاک رس با استفاده از یک حلال مناسب مثل آب، استون و کلروفرم تهیه می‌شود که در آن پلیمر انحلال‌پذیر و رس پراکنش‌پذیر باشد. هنگامی که محلول پلیمر و محلول نانوخاک رس پراکنده شده با هم مخلوط شوند، زنجیرهای پلیمر با مولکول‌های حلال جابه‌جا شده و در بین لایه‌های نانوخاک رس وارد می‌شود. با جدا شدن حلال، زنجیرهای پلیمر بین لایه‌های نانوخاک رس باقی می‌مانند. اصلی‌ترین

جدول ۱- نتایج طیف سنجی پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه‌های نانوکامپوزیتی با اپوکسی‌های مختلف و عاملیت متفاوت [۱۶].

نوع رزین	دمای پخت (°C)	پیک صفحه ۰۰۱	فاصله بین لایه‌ها (Å)	
			TEM	XRD
TGDDM	۱۰۰	عدم وجود پیک	TGDDM	۴۶±۲
TGDDM	۱۶۰	عدم وجود پیک	TGDDM	پراکنشی
TGAP	۱۰۰	عدم وجود پیک	TGAP	۵۰±۲
TGAP	۱۶۰	عدم وجود پیک	TGAP	۵۲±۲
DGEBA	۱۰۰	عدم وجود پیک	DGEBA	پراکنشی
DGEBA	۱۶۰	عدم وجود پیک	DGEBA	پراکنشی

Jeffamine D-230 پس از سه ساعت پخت در دمای 75°C باعث ایجاد ساختار پراکنشی بیشتری نسبت به عوامل پلی‌آمیدی آلیفاتیک حلقوی (3DCM و PACM) می‌شود. این موضوع مؤید وابستگی مقدار پراکنش نانوخاک رس به تحرک مولکولی و یا سرعت نفوذ عامل پخت است، چرا که دی‌آمین آلیفاتیک به دلیل انعطاف‌پذیری زیاد ساختار و تحرک مولکولی زیاد، پراکنش بهتری نسبت به آمین‌های آروماتیک سخت ایجاد می‌کند [۱۹].

ماهیت نانوخاک رس و یون تبادلی بین‌لایه‌ای

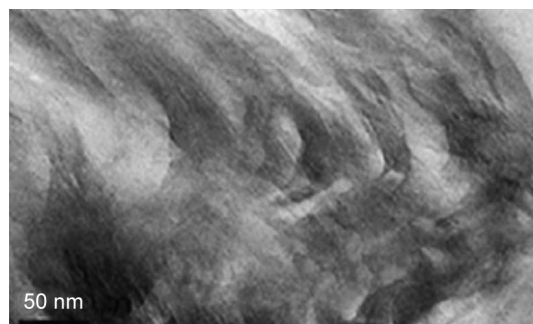
در نانوخاک رس‌های اسمکتیک، چگالی بار نانوخاک رس معین کننده یون‌هایی است که در فاصله بین لایه‌ای می‌توانند تبادل شوند. Kornmann و همکاران شکل‌شناسی نانوکامپوزیت اپوکسی حاصل در مجاورت نانوخاک رس‌های اسمکتیک مختلف را با ظرفیت تبادل یون از $94 \text{ meq}/100 \text{ g}$ در هکتوریت تا $140 \text{ meq}/100 \text{ g}$ در ورمیکولیت مطالعه کردند (meq: mili-equivalent). آنها دریافتند، احتمال وقوع پلیمر شدن بین لایه‌ای در نانوخاک رس‌های با چگالی بار کم، بیشتر از نانوخاک رس‌های با چگالی بار زیاد است که در آنها تعداد یون‌های آمونیوم در فاصله بین لایه‌ای زیاد است. در نتیجه، سیلیکات‌های با چگالی بار کم به پراکنش بیشتر نانوخاک رس در ماتریس اپوکسی می‌انجامد [۲۰].

در نانوخاک رس اصلاح شده به روش آلی (نانوخاک رس آلی) نانوکامپوزیت اپوکسی تهیه شده به روش پلیمر شدن درجا به دو عامل بستگی دارد:

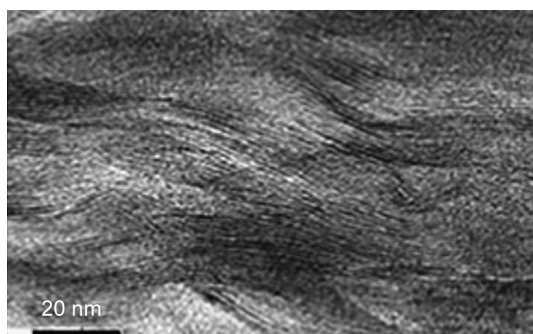
- قابلیت عملکرد یون تبادلی بین‌لایه‌ای به عنوان سازگارکننده و اپوکسی دوست بودن سیلیکات لایه‌ای و
- اثر کاتالیزوری یون تبادلی روی واکنش پلیمر شدن در فاصله بین‌لایه‌ای [۲۱].

تفاوت بین مقدار باز شدن لایه‌های نانوخاک رس به چگالی تعداد یون‌های آلکیل‌آمین موجود در فاصله بین‌لایه‌ای و فضای قابل دسترس برای ورود اپوکسی بستگی دارد.

پراکنش کامل لایه‌های نانوخاک رس هنگامی اتفاق می‌افتد که نسبت مدول برشی ذخیره به گرانروی مختلط (G'/η^*) باید حداقل $1/s - 2 - 4$ باشد. تنها در این حالت است که نیروی کشسان درون فاصله بین لایه‌های نانوخاک رس بر مجموع نیروی گرانروی اعمالی ناشی از اپوکسی موجود در خارج لایه‌ها و نیروی الکتروستاتیکی یون‌های داخل لایه‌ها غلبه می‌کند. نانوخاک رس‌های دارای یون‌های آمونیوم هیدروکسیل‌دار چهارگانه فاقد گروه عاملی به دلیل تسهیل دستیابی به نسبت G'/η^* مطلوب ساختار پراکنشی



(الف)



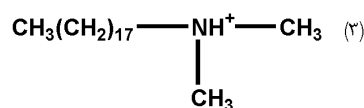
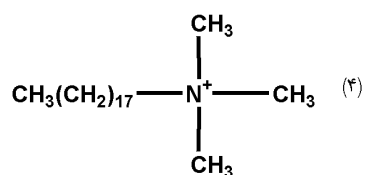
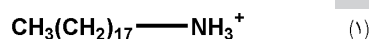
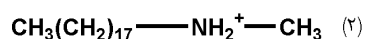
(ب)

شکل ۶- نانوکامپوزیت اپوکسی- نانوخاک رس: (الف) اپوکسی چهارعاملی و (ب) اپوکسی دوعاملی [۱۷].

مطالعه دیگری مشاهده شد، هر دو اپوکسی دوعاملی و چهارعاملی نانوکامپوزیت میان‌لایه‌ای- پراکنشی (شکل ۶) ایجاد می‌کنند [۱۷].

نوع عامل پخت (سخت کننده)

انتخاب یک عامل پخت مناسب نیز روی ساختار پراکنشی سامانه نانوکامپوزیت اپوکسی اثر مستقیم دارد. گروه Jiankun نشان داد، در نانوکامپوزیت برپایه DGEBA و مونت‌موریلونیت اصلاح شده با $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ و $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+$ عامل پخت با گرانروی کم (methyl tetrahydrophthalic anhydride, MTHP) نسبت به عامل پخت با گرانروی زیاد (4,4'-Diaminodiphenyl methane, DDM) راحت‌تر در فواصل بین لایه‌های نانوخاک رس نفوذ می‌کند [۱۸]. کرنمن رابطه بین سرعت نفوذ و واکنش‌پذیری سامانه DGEBA و مقدار پراکنش نانوخاک رس در ماتریس اپوکسی را مطالعه کرد. وی اثبات کرد، تحرک مولکولی و واکنش‌پذیری عامل پخت، عوامل مهمی هستند که روی توازن واکنش درون و برون فاصله لایه‌ای اثرگذار است. در این مطالعه با بررسی اثر عوامل پختی مثل Jeffamine D-230 (پلی‌اکسی پروپیلن-دی‌آمین)، 3DCM (۳-۳-دی‌متیل-۴-۴-دی‌آمینودی‌سیکلوهگزیل متان) و PACM (۴-۴-دی‌آمینودی‌سیکلوهگزیل متان) مشاهده کردند که



شکل ۷- نمونه‌های یون اکتادسیل آمین: (۱) یک‌گانه، (۲) دوگانه، (۳) سه‌گانه و (۴) چهارگانه. یون‌های با خاصیت اسیدی بیشتر (۱ و ۲) باعث پراکنش نانوخاک رس می‌شوند [۲۲].

پراکنش بهتر برای سیلیکات‌های آلی در ماتریس اپوکسی در دماهای بیشتر پخت به دست می‌آید [۲۳-۲۵]. همان‌طور که قبلاً گفته شد، هر عاملی که باعث افزایش تحرک مولکولی و سرعت نفوذ رزین و سخت‌کننده (عامل پخت) به فاصله بین لایه‌های نانوخاک رس شود، باعث توازن بهتر بین واکنش درون و برون‌لایه‌ای و بهبود پراکنش می‌شود. Anderson و همکاران با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) به‌طور کمی و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (شکل ۸) نشان دادند، با افزایش سرعت پخت پراکنش مونت‌موریلونیت اصلاح شده با اکتادسیل آمونیوم در نانوکامپوزیت اپوکسی، پراکنش رس آلی در مدت زمان کوتاه‌تر و با فاصله بین لایه‌های بیشتر اتفاق می‌افتد [۲۶].

سایر روش‌های بهبود پراکنش

امروزه برای بهبود پراکنش، روش‌های جدیدی در اختلاط

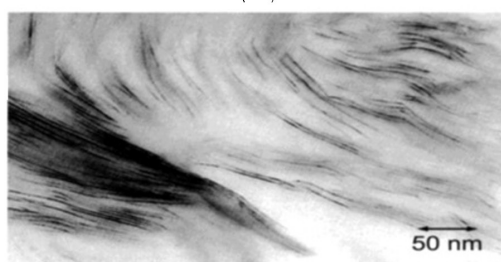
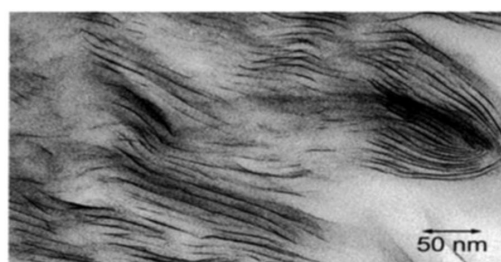
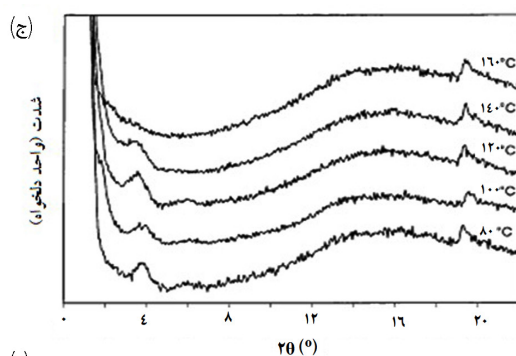
تولید می‌کنند [۱۴].

گروه Wang اثر نانوخاک رس اصلاح شده با یون‌های مختلف یک تا چهارگانه اکتادسیل آمونیوم (شکل ۷) را روی شکل‌شناسی ماتریس اپوکسی مطالعه کردند.

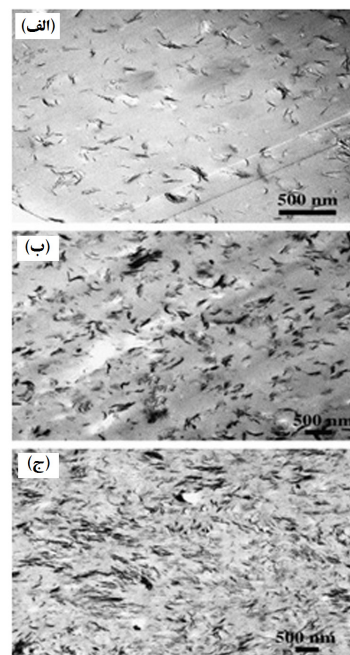
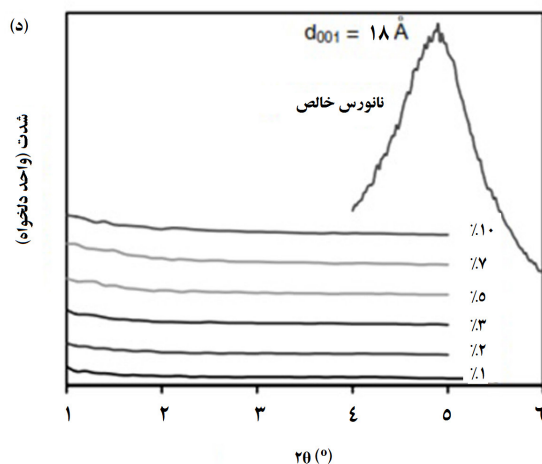
نانوخاک رس اصلاح شده با یون یک‌گانه و دوگانه در ماتریس اپوکسی شکل‌شناسی پراکنشی ایجاد کرد. در حالی که نانوکامپوزیت ساخته شده با نانوخاک رس اصلاح شده با یون سه‌گانه و چهارگانه دارای شکل‌شناسی میان‌لایه‌ای است. علت این امر، قدرت اسیدی بیشتر و اثر کاتالیزوری اسید برونشتد یون‌های آنیوم یک‌گانه و دوگانه روی واکنش پخت اپوکسی در بین لایه‌های نانوخاک رس است [۲۲].

شرایط پخت

اثر دمای پخت بر ساختار نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در مطالعات بسیاری بررسی شده است. در اکثر مطالعات مشاهده شده است،



شکل ۸- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوکامپوزیت اپوکسی پخت شده در: (الف) ۱۰۰°C، (ب) ۱۶۰°C، (ج) طیف پرتو ایکس نمونه‌های پخت شده در دماهای مختلف و (د) نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری و طیف پرتو ایکس [۲۶].



شکل ۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-نانو خاک رس با مقادیر مختلف نانو خاک رس: (الف) ۱، (ب) ۵ و (ج) ۱۰ درصد وزنی و (د) طیف پرتو ایکس نمونه‌ها [۳۱].

نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت اپوکسی سامانه پلیمری به دلیل سبک بودن در صنایع اتومبیل و هوافضا بسیار پرکاربرد است. وجود نانو خاک رس در ماتریس اپوکسی باعث بهبود قابل توجه خواص مکانیکی، خمشی و چقرمگی شکست می‌شود. همچنین، وجود نانو خاک رس باعث مقاومت گرمایی و خاصیت سدگری زیاد در ماتریس اپوکسی می‌شود. در ساخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-نانو خاک رس نکته مهم رسیدن به شکل‌شناسی پراکنشی و لایه لایه شدن نانو خاک رس است. شکل‌شناسی نهایی نانوکامپوزیت تابع روش فرایند، نوع رزین اپوکسی، نوع عامل پخت، ماهیت نانو خاک رس و یون تبدیلی بین لایه‌ای و شرایط پخت است.

نانوکامپوزیت اپوکسی پیشنهاد شده است. روش‌های اختلاط جدید شامل اختلاط در فشار زیاد [۱۲]، اختلاط به وسیله امواج فراصوت [۲۷، ۲۸]، اختلاط شدید برشی [۲۷]، آسیاب گلوله‌ای [۲۹]، آسیاب، گریز از مرکز [۳۰] و غیره است.

Zunjarro نشان داد، اختلاط برشی پرسرعت نسبت به روش فراصوت خواص مکانیکی بهتری ایجاد می‌کند. در حالی که در هر دو روش، شکل‌شناسی پراکنشی به دست می‌آید [۲۷].

Yasmin و همکاران اثبات کرد که استفاده از آسیاب سه‌غلتنکی روشی مناسب برای رسیدن به شکل‌شناسی پراکنشی در زمان اختلاط کوتاه برای نانوکامپوزیت اپوکسی است (شکل ۹) [۳۱].

مراجع

- Hamerton I., *Recent Developments in Epoxy Resins*, 1st ed., iSmithers Rapra, United Kingdom, 1996.
- Gomatam R. and Mittal K.L., *Electrically Conductive Adhesives*, 1st ed., Brill, New York, 2008.
- <http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/epoxy-resins.aspx>.
- Azeez A.A., Rhee K.Y., Park S.J., and Hui D., Epoxy Clay Nanocomposites-Processing, Properties and Applications: A Review, *Compos. Part B: Eng.*, **45**, 308-320, 2013.
- Marouf B. and Bagheri R., Anomalous Fracture Behavior in

- an Epoxy-based Hybrid Composite, *Mater. Sci. Eng. B-ADV.*, **515**, 49-58, 2009.
6. Ke Y. and Stroeve P., *Polymer-layered Silicate and Silica Nanocomposites*, 1st ed., Elsevier, Netherlands, 2005.
7. Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., and Kamigaito O., Characterization and Properties of Nylon 6-Clay Hybrid, *Polym. Prepr.*, **31**, 651-652, 1990.
8. Ray S.S., *Clay-Containing Polymer Nanocomposites: From Fundamentals to Real Applications*, 1st ed., Newnes, Netherlands, 2013.
9. Chen C. and Curliss D., Processing and Morphological Development of Montmorillonite Epoxy Nanocomposites, *Nanotechnology*, **14**, 643-648, 2003.
10. Wang M.S. and Pinnavaia T.J., Clay-polymer Nanocomposites Formed from Acidic Derivatives of Montmorillonite and an Epoxy Resin, *Chem. Mater.*, **6**, 468-474, 1994.
11. Lan T. and Pinnavaia T.J., Clay-reinforced Epoxy Nanocomposites, *Chem. Mater.*, **6**, 2216-2219, 1994.
12. Ngo T.D., Tonthat M.T., Hoa S., and Cole K., Effect of Temperature, Duration and Speed of Pre-mixing on the Dispersion of Clay/epoxy Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 1831-1840, 2009.
13. Becker O., Simon G.P., and Dusek K., *Epoxy Layered Silicate Nanocomposites. Inorganic Polymeric Nanocomposites and Membranes*, 2nd ed., Springer, Germany, 2010.
14. Park J.H. and Jana S.C., Mechanism of Exfoliation of Nanoclay Particles in Epoxy-clay Nanocomposites, *Macromolecules*, **36**, 2758-2768, 2003.
15. Brown J.M., Curliss D., and Vaia R.A., Thermoset-layered Silicate Nanocomposites. Quaternary Ammonium Montmorillonite with Primary Diamine Cured Epoxies, *Chem. Mater.*, **12**, 3376-3384, 2000.
16. Becker C.Y., Varley R.J., and Simon G.P., Layered Silicate Nanocomposites Based on Various High-functionality Epoxy Resins: the Influence of Cure Temperature on Morphology, Mechanical Properties and Free Volume, *Macromolecules*, **36**, 1616-1625, 2003.
17. Katsoulis C., Kandare E., and Kandola B.K., The Effect of Nanoparticles on Structural Morphology, Thermal and Flammability Properties of Two Epoxy Resins with Different Functionalities, *Polym. Degrad. Stabil.*, **96**, 529-540, 2011.
18. Jiankun L., Yucai K., Zongneng Q., and Xiao-Su Y., Study on Intercalation and Exfoliation Behavior of Organoclays in Epoxy Resin, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **39**, 115-120, 2001.
19. Kornmann X., Lindberg H., and Berglund L.A., Synthesis of Epoxy-clay Nanocomposites. Influence of the Nature of the Curing Agent on Structure, *Polymer*, **42**, 4493-4499, 2001.
20. Kornmann X., Lindberg H., and Berglund L.A., Synthesis of Epoxy-clay Nanocomposites: Influence of the Nature of the Clay on Structure, *Polymer*, **42**, 1303-1310, 2001.
21. Beall G.W. and Pinnavaia T.J., *Polymer-Clay Nanocomposites*, 1st ed., Wiley, New York, 2001.
22. Wang Z. and Pinnavaia T.J., Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites: Exfoliation of Magadiite Nanolayers in an Elastomeric Epoxy Polymer, *Chem. Mater.*, **10**, 1820-1826, 1998.
23. Salahuddin N., Moet A., Hiltner A., and Baer E., Nanoscale Highly Filled Epoxy Nanocomposite, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1477-1482, 2002.
24. Zhou Y., Pervin F., Biswas M.A., Rangari V.K., and Jeelani S., Fabrication and Characterization of Montmorillonite Clay-filled SC-15 Epoxy, *Mater. Lett.*, **60**, 869-873, 2006.
25. Kornmann X., Berglund L., Thomann R., Mulhaupt R., and Finter J., High Performance Epoxy-layered Silicate Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1815-1826, 2002.
26. Tolle T.B. and Anderson D.P., Morphology Development in Layered Silicate Thermoset Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **62**, 1033-1041, 2002.
27. Zunjarrao S., Sriraman R., and Singh R., Effect of Processing Parameters and Clay Volume Fraction on the Mechanical Properties of Epoxy-clay Nanocomposites, *J. Mater. Sci.*, **41**, 2219-2228, 2006.
28. Lam C.K., Lau K.T., Cheung H.Y., and Ling H.Y., Effect of Ultrasound Sonication in Nanoclay Clusters of Nanoclay/epoxy Composites, *Mater. Lett.*, **59**, 1369-1372, 2005.
29. Lu H.J., Liang G.Z., Ma X.Y., Zhang B.Y., and Chen X.B., Epoxy/clay Nanocomposites: Further Exfoliation of Newly Modified Clay Induced by Shearing Force of Ball Milling, *Polym. Int.*, **53**, 1545-1553, 2004.
30. Saber-Samandari S., Khatibi A.A., and Basic D., An Experimental Study on Clay/epoxy Nanocomposites Produced in a Centrifuge, *Compos. Part B: Eng.*, **38**, 102-107, 2007.
31. Yasmin A., Abot J.L., and Daniel I.M., Processing of Clay/epoxy Nanocomposites by Shear Mixing, *Scripta. Mater.*, **49**, 81-86, 2003.
32. Kong D., and Park C.E., Real Time Exfoliation Behavior of Clay Layers in Epoxy-clay Nanocomposites, *Chem. Mater.*, **15**, 419-424, 2003.