

Polymerization
Quarterly, 2015
Volume 5, Number 1
Pages 72-88
ISSN: 2252-0449

Nanotechnology in Toughening of Epoxy Resins

Hossein Abdollahi, Ali Salimi*, Samaneh Maghsodian
Adhesive and Resin Department, Polymer Processing Faculty, Iran Polymer and Petrochemical Institute (IPPI), PO Box:14975/112, Tehran, Iran

Received: 13 April 2014, Accepted: 20 May 2014

Abstract

Epoxy resins as one of the most important thermoset materials have shown various applications in production of composites, adhesives and surface coatings. Due to formation of the network structure, the cured epoxy resin shows brittleness and low impact resistance. The mechanical properties in the epoxy resin (especially the fracture toughness) can be modified by adding a softer phase preferably the rubber phase, thermoplastic fillers and even rigid particles. In comparison with other methods, the inclusion of rigid particles into epoxy resin improved the fracture toughness of epoxy resin without sacrificing the other main properties of epoxy resin such as the modulus (E) and glass transmission temperature (T_g). In recent years, the introduction of nanotechnology has shown some possibilities in toughening improvement of nanomaterials. Due to the special properties and different types of nanoparticles, a review study on effective nanoparticles would be useful in utilizing nanomaterials in toughening of the epoxy resin.

Key Words

**epoxy resin,
mechanical properties,
fracture toughness,
nanotechnology,
nanoparticles**

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

فناوری نانو در چermه‌سازی رزین‌های اپوکسی

حسین عبدالالهی، علی سلیمی*، سمانه مقصودیان

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه چسب و رزین، صندوق پستی ۱۴۹۷۵-۱۱۲

دریافت: ۱۳۹۳/۱/۲۴، پذیرش: ۱۳۹۳/۲/۳۰

چکیده

رزین‌های اپوکسی دسته مهمی از مواد گرماسخت بوده که دارای کاربرد گسترده‌ای در زمینه‌های گوناگون از جمله ساخت کامپوزیت‌ها، چسب‌ها و پوشش‌های سطح هستند. رزین‌های اپوکسی پخت شده به خاطر ساختار شبکه‌ای معمولاً شکننده هستند و مقاومت ضعیفی در برابر ایجاد ترک و رشد آن دارند. خواص مکانیکی (بهویژه چermگی شکست) را می‌توان با افزودن فاز لاستیکی، پرکننده‌های گرمانتر و ذرات سخت در رزین اپوکسی اصلاح کرد. مزیت عمدۀ ذرات سخت نسبت به سایر مواد این است که افزون بر افزایش چermگی شکست رزین‌های اپوکسی، سایر خواص آنها را مانند مدول (E) و دمای گذار شیشه‌ای (T_g) نیز بهبود می‌دهند. با پیشرفت علم و فناوری نانو، بررسی اثر چermه‌سازی این مواد هم به ابعاد نانو سوق پیدا کرده است. به خاطر تنوع در نوع نانوذرات و خواص ویژه‌ای که هر کدام از آنها نسبت به دیگری دارند، لازم است تا نانوذرات و اثر آنها بر چermگی شکست رزین‌های اپوکسی مرور شود.



حسین عبدالالهی



علی سلیمی



سمانه مقصودیان

وازگان کلیدی

رزین اپوکسی،
خواص مکانیکی،
چermگی شکست،
فناوری نانو،
نانوذرات

مقدمه

این محصولات به خاطر چگالی زیاد پیوندهای عرضی بسیار شکننده‌اند، بنابراین در معرض شکستن قرار دارند. چقرمگی شکست اپوکسی‌ها معمولاً کمتر از $1 \text{ MPa.m}^{0.5}$ است، در حالی که برای فلزات بیش از $10 \text{ MPa.m}^{0.5}$ است [۲]. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های قابل توجهی برای بهبود چقرمگی انجام شده است. این مطالعات نشان داده‌اند، اصلاح چقرمگی رزین‌های اپوکسی با افزودن پرکننده‌های لاستیکی [۳]، گرمائزما [۴] و ذرات معدنی

هر سال صدها هزار تن رزین اپوکسی و سخت کننده به طور فراگیر در جهان تولید می‌شود. عمدتاً ترین موارد برای مصرف رزین اپوکسی عبارت از پوشش‌های سطح، چسب‌های ساختاری، عایق‌های الکتریکی و ماتریس در کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف است [۱]. دمای سرویس‌دهی رزین‌های پخت شده اغلب زیاد است و خاصیت سایشی بسیار زیادی دارند. به هر حال،

جدول ۱- انواع پرکننده‌ها و قابلیت آنها در اصلاح خواص رزین‌ها [۷].

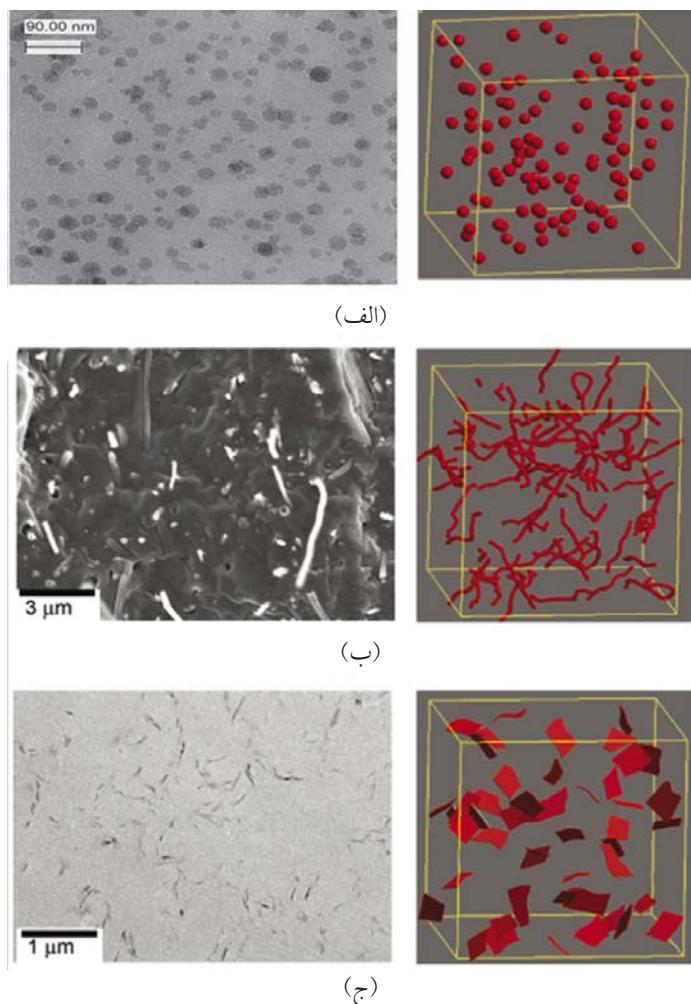
نوع پرکننده	خواص اصلاح شده در رزین‌ها
آلومینا	مقاومت سایشی، مقاومت الکتریکی ویژه، پایداری ابعادی، چقرمگی، رسانندگی گرمایی
آلومینیم	قابلیت تراش، مقاومت به ضربه، رسانندگی گرمایی، خواص مکانیکی، پایداری ابعادی
آلومینیم سیلیکات	بسط‌دهندگی، رنگی شدن، پایداری ابعادی، مقاومت شیمیایی
آلومینیم تری‌اکسید	تاخیراندازی شعله
آرسنیک پنتاکسید	مقاومت گرمایی
باریم سولفات	بسط‌دهندگی
برلیم اکسید	رسانندگی گرمایی
کلسیم کربنات	بسط‌دهندگی، رنگی شدن، پایداری ابعادی، قابلیت تراش، خواص مکانیکی
کلسیم سولفات	بسط‌دهندگی، پایداری ابعادی
کلسیم سیلیکات	خواص مکانیکی
کربن دوده	تقویت کننده‌گی، رنگی شدن، رسانندگی گرمایی، رسانایی الکتریکی، مقاومت گرمایی
مس	رسانایی الکتریکی، رسانندگی گرمایی، خواص مکانیکی، مقاومت گرمایی
سیلیکای کلوئیدی	ژل‌گرایی
الیاف شیشه	استحکام ضربه‌ای
میکروبالن‌های شیشه‌ای	کاهش چگالی
گرافیت	روان کننده‌گی، رنگی شدن، رسانندگی گرمایی، رسانایی الکتریکی، مقاومت سایشی
رس کائولن	بسط‌دهندگی
لیتیم آلومینیم سیلیکات	رسانندگی گرمایی
میکا	مقاومت گرمایی، خواص دی‌الکتریک، مقاومت شیمیایی، چقرمگی، مقاومت به رطوبت، روان کننده‌گی
مولیبدن	روان کننده‌گی
کوارتز	خواص الکتریکی، پایداری ابعادی، بسط‌دهندگی
ماسه	مقاومت سایشی، رسانندگی گرمایی
سیلیکا	مقاومت سایشی، خواص الکتریکی، پاسط‌دهندگی
نقره	رسانایی الکتریکی، رسانندگی گرمایی
تالک	بسط‌دهندگی
تیتانیم دی‌اکسید	رنگی شدن، خواص دی‌الکتریک، بسط‌دهندگی
سیلیکات زیرکونیم	مقاومت به قوس الکتریکی

متغیر، از جمله ماهیت پرکننده‌ها، اندازه ذرات و نحوه بارگذاری آنها متفاوت است. در جدول ۱ انواع ذرات معدنی به همراه خواص اصلاح شده رزین‌ها آورده شده است.

گرماسخت‌های بر پایه اپوکسی به طور متواتر با پرکننده‌های با بعد میکرو تقویت شده‌اند. توسعه فنون فراورش طی بیست سال گذشته، اندازه ذرات را به بعد نانو متمایل ساخته است. در این الگو، ذرات نانو به عنوان ذرهای تعریف می‌شود که حداقل یکی از بعد آن در محدوده $1\text{--}100\text{ nm}$ باشد. در پیشتر موارد، ضربی تقویت پرکننده در کامپوزیت‌ها با اندازه ذرات نسبت عکس و با نسبت مساحت سطح در حجم پرکننده رابطه مستقیم دارد. آزمایش‌ها نشان می‌دهد، در مقایسه با میکروذرات، نانوذرات برخی ویژگی‌های خاص را به کامپوزیت پلیمری القا می‌کند [۸]. یکی از این ویژگی‌ها به مساحت بین‌سطحی میان ماتریس و

صلب [۵] به عنوان فاز دوم در ماتریس اپوکسی قابل انجام است. متدائل‌ترین روش برای چقرمه‌سازی رزین اپوکسی، استفاده از فاز دوم لاستیک‌هاست.

هنگامی که از ذرات لاستیک برای چقرمه کردن اپوکسی‌ها استفاده می‌شود، نتایج خوبی در چقرمگی شکست به دست می‌آید. اما، سفتی و استحکام اپوکسی کاهش می‌یابد. در مقابل، ذرات معدنی سخت که اخیراً برای چقرمه کردن اپوکسی استفاده شده است، بهبود ملایمی را در چقرمگی شکست فراهم می‌کنند. برخلاف اپوکسی چقرمه شده با لاستیک‌ها، استفاده از پرکننده‌های معدنی سخت، موجب بهبود چقرمگی اپوکسی بدون کاهش مقدار مدول (به خاطر مدول زیاد این ذرات) می‌شود [۶]. با توجه به اینکه بهبود چقرمگی با افزایش انرژی شکست از راه سازوکارهای اتنا لاستیکی همراه است، بنابراین سازوکار چقرمه‌سازی با چند انرژی مختلفی همراه است، بنابراین سازوکار چقرمه‌سازی با چند



شکل ۱- تصاویر شکل‌شناسی پخش نانوذرات کروی (بی‌بعد)، میله‌ای (تک‌بعدی) و صفحه‌ای (دو‌بعدی) در نانوکامپوزیت‌های پلیمری: (الف) نانوذرات سیلیکا در رزین اپوکسی [۱۱]، (ب) نانوالیاف کربنی در پلی‌پورتان [۱۲] و (ج) ذرات نانوخاک رس در رزین اپوکسی [۱۳].

انحراف مسیر انتشار ترک‌ها و پل زدن ذرات هستند. به هر حال، احتمال وقوع این سازوکارها در اپوکسی تقویت شده با نانوذرات سیلیکا، به خاطر اندازه بسیار کوچک ذرات پرکننده، کم است. چراکه این ذرات از وقوع برخی از سازوکارها (مانند سازوکار انحراف ترک‌ها) جلوگیری می‌کنند [۱۶].

Zhang و همکاران [۱۷] در راستای مطالعه اثر ذرات سیلیکا با ابعاد نانومتر، تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) از سطح شکست رزین اپوکسی شامل نانوذرات سیلیکا (بیش از ۱۰٪ حجمی) را منتشر کردند. مطابق این تصاویر، تشکیل فورفتگی‌های کوچک (dimples) عامل اصلی در سازوکار اتلاف انرژی و چقرمگی است. یک سازوکار چقرمگی توسط Johnsen و همکاران [۱۸] ارائه شده است. آنها مشاهده کردند، در سطح شکست نمونه نانوذرات از ماتریس اپوکسی جدا شده و حفره‌هایی را ایجاد کردند. در مطالعات مشابه دیگری نیز پیشنهاد شده است که بهبود چقرمگی در اپوکسی پرشده با نانوذرات را می‌توان از مدل رشد فضای خالی پلاستیک پیش‌بینی کرد.

Pearson و Liang [۱۹] شواهدی مبنی بر تشکیل نوار برشی ماتریس به عنوان سازوکار چقرمگی در اپوکسی‌های تقویت شده با نانوذرات سیلیکا یافته‌اند. این سازوکار اتلاف انرژی در حقیقت به مشارکت و رشد فضای خالی برای افزایش کلی چقرمگی شکست اشاره دارد.

بعدها Hsieh و همکاران مدل رشد فضای خالی پلاستیک حاصل از مطالعات Johnsen را اصلاح کردند. آنها به طور تجربی مشاهده کردند، فقط کسر کوچکی از نانوذرات قابلیت جدا شدن و شروع رشد فضای خالی پلاستیک را دارند [۶]. مدل پیشنهادی Hsieh و همکاران، ترکیب مشترکی از هر دو سازوکار نوار برشی و رشد فضای خالی پلاستیک است، به گونه‌ای که جدایش و رشد فضای خالی پلاستیک روی نواهای برشی انجام می‌شود. سازوکارهای مربوط را می‌توان در شکل ۲ مشاهده کرد. به هر حال، این مدل هم نمی‌تواند به طور کامل سازوکار چقرمگی مسلط بر رزین‌های اپوکسی تقویت شده با نانوذرات سیلیکا را به خوبی معلوم کند. به عبارت دیگر، تعیین دقیق سازوکار چقرمگی در سامانه‌های اپوکسی تقویت شده با نانوذرات سیلیکا هنوز نیاز به بررسی و روشن‌سازی بیشتری دارد.

در یک پژوهش توسط Pearson و همکاران [۱۶] اثر اندازه نانوذرات سیلیکا (۲۲، ۷۴ و ۱۷۰ nm) روی چقرمگی و سازوکار چقرمگی رزین اپوکسی مطالعه و بررسی شد. ملاحظه شد، افزودن نانوذرات سیلیکا (صرف نظر از اندازه نانوذرات)

پرکننده مربوط می‌شود. برخی نواحی به دلیل برهم‌کش پلیمر-ذره خواص متفاوتی نسبت به توده ماتریس دارد. مقدار این ناحیه در ماتریس پلیمری حاوی ذرات با ابعاد نانومتر در مقایسه با نمونه حاوی پرکننده‌های با ابعاد میکرو بسیار زیاد است. در نتیجه آن، تنش پیش‌رونده از ماتریس پلیمری به نانوذرات منتقل شده و سبب افزایش استحکام و سفتی کامپوزیت می‌شود [۹]. در یک نگاه کلی براساس شکل و ابعاد ذرات، سه دسته نانوذرات سیلیکا و کربنات کلسیم، پرکننده‌های میله‌ای یا تک‌بعدی (مانند نانولوله‌های کربن) و پرکننده صفحه‌ای یا دو بعدی (مانند ذرات نانوخاک رس و گرافن) هستند. پلیمرهای پرشده با نانوذرات کروی به علت تشکیل ساختارهای همگون نسبت به پلیمرهای پر شده با ذرات صفحه‌ای یا میله‌ای، از خواص نهایی متفاوتی برخوردارند. در شکل ۱ وضعیت نهایی قرارگیری سه دسته نانوذرات در بستر پلیمری نشان داده شده است که به عنوان عامل مهمی در تعیین خواص نهایی نانوکامپوزیت عمل می‌کند [۱۰].

به طور ساده‌تر می‌توان گفت، سازوکارهای چقرمگی اصلی که از راه نانوذرات به ماتریس پلیمری القا می‌شود عبارتند از:

۱- تغییر شکل غیرکشسان متمرکز در ماتریس و هسته‌زایی فضای خالی (void nucleation)

۲- جدایش ذره- ماتریس،

۳- انحراف ترک،

۴- الحق ترک‌ها (crack pinning) و

۵- کند شدن نوک ترک (crack tip blunting). [۱۴]

این سازوکارها مستقل از شکل نانوذرات‌اند که به دلیل ابعاد رخداد در سطح شکسته شده، آنها را سازوکارهای چقرمگی میکرومکانیکی (micro-mechanical toughening mechanisms) می‌نامند. افرون بر این، سازوکارهای نانومکانیکی که مربوط به نانوذرات‌اند، نیز در افزایش چقرمگی شکست رزین اپوکسی با نانوذرات، مانند سازوکار پل زدن ذرات مشارکت دارند [۱۵]. در ادامه به بررسی اثر انواع متداول و نوین نانوذرات بر چقرمگی رزین‌های اپوکسی و سازوکار آنها پرداخته می‌شود.

نانوذرات کروی سیلیکا و کلسیم کربنات

(SiO₂)

سازوکارهای چقرمه‌سازی مختلفی برای توضیح بهبود چقرمگی اپوکسی‌های شامل ذرات معدنی با ابعاد میکرو پیشنهاد شده است. این سازوکارها شامل الحق و خم شدن نوک ترک‌ها،

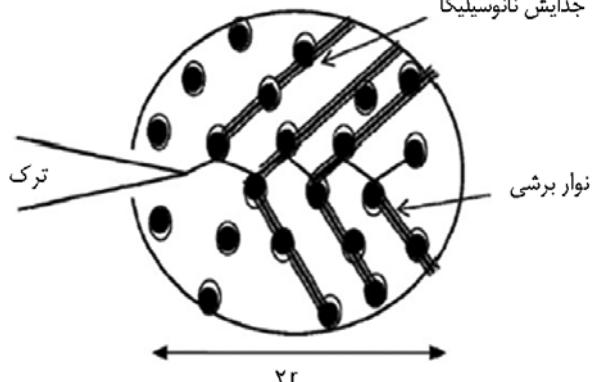


ترتیب به بیش از $5/5 \text{ GPa}$ و $2/5 \text{ MPa.m}^{0.5}$ هم رسیده است. این در حالی است که تفاوت اندازه ذرات هیچ اثری بر مدول یانگ، انرژی شکست و چقرومگی شکست نداشته است.

مطالعه چقرومگی با SEM مربوط به سطح شکست نمونه‌های اصلاح شده، شواهدی از وقوع سازوکارهای جدایش نانوذرات سیلیکا، رشد فضای خالی ماتریس و نوار برشی ماتریس را نشان داد. در شکل ۳ ریزنگارهای TEM مربوط به نمونه‌های شامل نانوذرات سیلیکا و همچنین ریزنگارهای SEM مربوط به سطح شکست همان نمونه‌ها آورده شده است. در این بررسی، سازوکار نوار برشی از درجه اهمیت بیشتر و سازوکارهای جدایش نانوذرات و رشد فضای خالی پلاستیک از درجه ضعیفتر برخوردار بودند. Cho و همکاران [۲۰] در مطالعه‌ای به بررسی اثر نانوذرات سیلیکا روی اپوکسی تقویت شده با میکروذرات سیلیکا پرداخته‌اند. در این مطالعه، چقرومگی شکست یک ترکیب اپوکسی در محدوده‌ای از دما با افروden کسر جزئی از نانوذرات سیلیکا در ترکیب اپوکسی (برپایه بی‌فنیل) تقویت شده با میکروذرات سیلیکا بهبود داده شد.

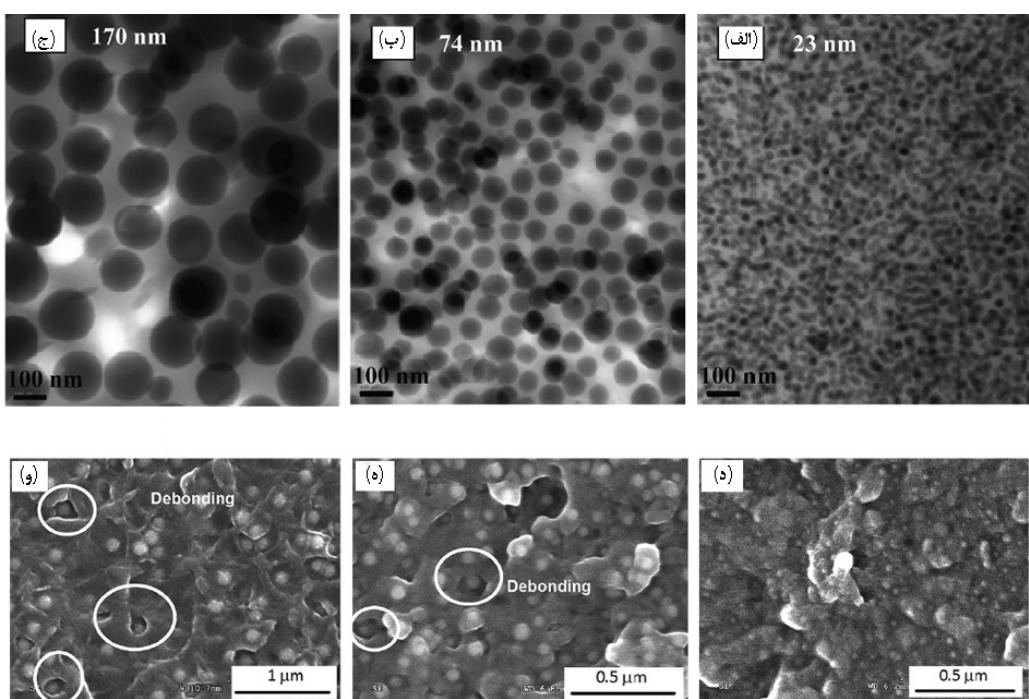
براساس بررسی‌های انجام شده، استفاده از نانوذرات سبب القای انحراف ترک ماکروسکوپی و تغییر شکل پلاستیک در قسمت

جدایش نانوسیلیکا

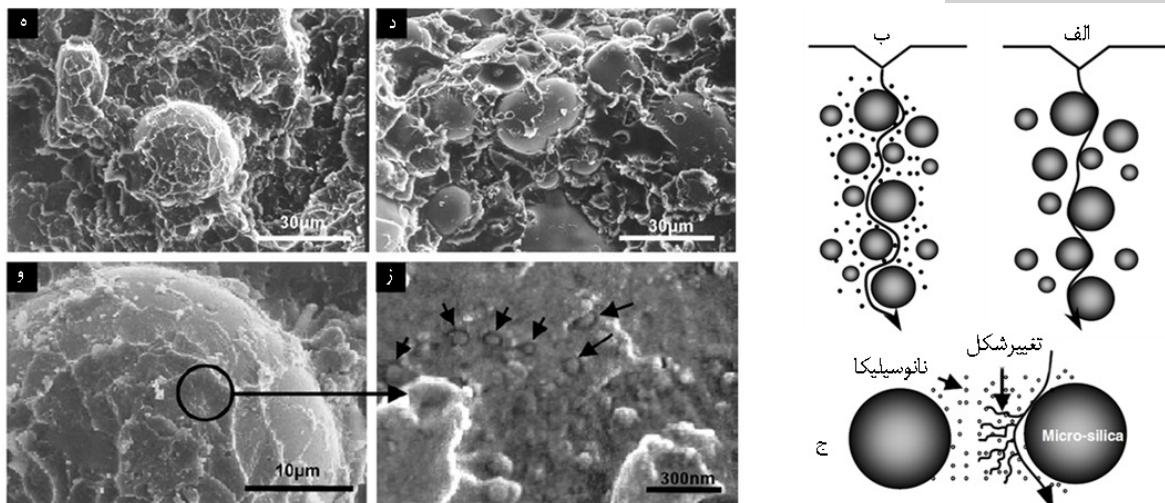


شکل ۲- نمایی از سطح شکست اپوکسی تقویت شده با نانوسیلیکا که نشان‌دهنده سازوکار نوار برشی ماتریس، رشد فضای خالی پلاستیک و جدایش نانوذرات از ماتریس است ($2r$ اندازه قطر ناحیه پلاستیکی است) [۱۶].

اثر قابل توجهی روی T_g نانوکامپوزیت اپوکسی (در حدود 80°C) ندارد. این در حالی است که اضافه شدن ۱۰٪ حجمی نانوذرات سیلیکا به سامانه اپوکسی دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A (DGEBA) سبب افزایش مقدار مدول یانگ از $3/5 \text{ GPa}$ به حدود $4/2 \text{ GPa}$ و چقرومگی شکست از $1/11 \text{ MPa.m}^{0.5}$ به حدود $2 \text{ MPa.m}^{0.5}$ شده است. با ازدیاد مقدار پرکننده به ۳۰٪ حجمی این خواص به



شکل ۳- ریزنگارهای میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوذرات سیلیکا با ابعاد: (الف) 23 nm ، (ب) 74 nm و (ج) 170 nm در روزین اپوکسی و ریزنگارهای میکروسکوپ الکترونی پویشی از سطح شکست نمونه‌های شامل نانوذرات سیلیکا با ابعاد: (د) 23 nm ، (ه) 74 nm و (و) 170 nm [۱۶].



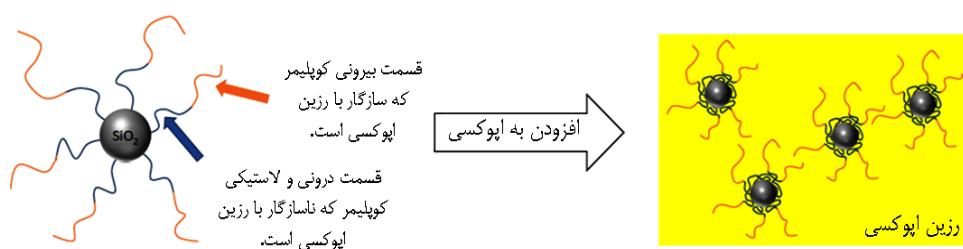
شکل ۴- نمایی از نحوه انتشار ترک در نمونه: (الف) بدون نانوذرات سیلیکا و (ب و ج) شامل نانوذرات سیلیکا و ریزنگارهای SEM مربوط به سطح شکست نمونه (د) بدون نانوذرات سیلیکا و (ه تا ز) شامل نانوذرات سیلیکا با پیکان نشان داده شده‌اند [۲۰].

در چقرمه‌سازی سامانه یادشده است. امروزه با توجه به مزایای استفاده از ذرات لاستیکی و نانوذرات سیلیکا، پژوهشگران به بررسی بهبود چقزمگی روزین اپوکسی با ترکیبی از هر دو روش (روش هیبریدی) روی آوردند. تاکنون سازوکارهای چقزمگی در نانوکامپوزیت‌های هیبریدی به خوبی مشخص نشده‌اند. دلیل این کار، پیچیدگی ترکیب این کامپوزیت‌ها و برهم‌کنش عوامل چقرمه‌کننده مختلف است. بر همین اساس، در یکی از جدیدترین مطالعات Gao و همکاران [۲] سطح نانوذرات سیلیکا را با کوپلیمر دسته‌ای با بخش داخلی پلی‌هگزیل متاکریلات (PHMA) به طول $5\text{--}20\text{ nm}$ و بخش بیرونی پلی‌گلیسیدیل متاکریلات (PGMA) به طول 30 nm اصلاح کردند. آنها نانوذرات اصلاح شده را برای چقرمه کردن روزین اپوکسی DGEBA پخت شده با اندیرد استفاده کردند. در شکل ۵ نمایی از این روش نشان داده شده است.

در پژوهش به عمل آمده، نمونه‌های حاوی سیلیکای اصلاح نشده بهبود چقزمگی قابل توجهی در مقایسه با سایر نمونه‌ها نشان

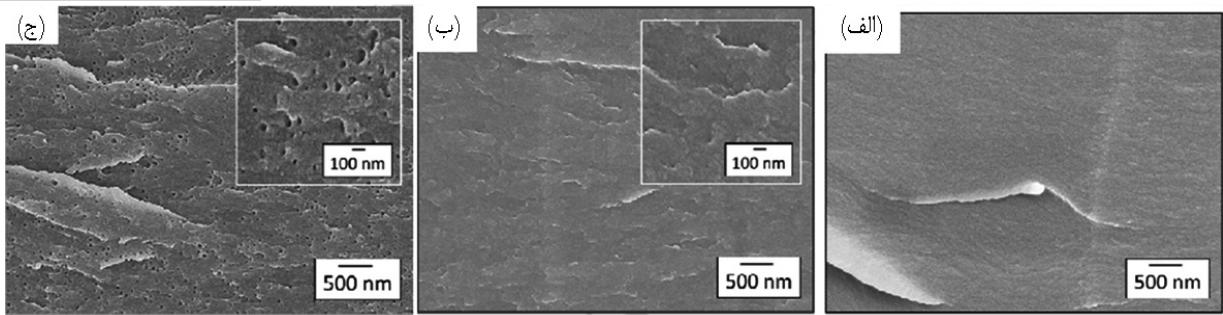
جلویی نوک ترک شده است. ارزیابی انرژی شکست (G_c) این مواد به کمک آزمون خم خم سه نقطه‌ای نمونه شکافدار در محدوده دمایی 23°C - 25°C انجام شده است. بررسی سطح شکست نشان داد، میکروذرات سیلیکا با ماتریس تغییرشکل یافته احاطه شده‌اند. احاطه شدن این ذرات با ماتریس اپوکسی چنین القا می‌کند که نانوذرات سیلیکا سبب حرکت ترک در سطح میان ماتریس و میکروذرات سیلیکا می‌شود که در شکل ۴-الف نشان داده شده است.

در شکل ۴-ب ریزنگارهای SEM تهیه شده از نمونه‌ها نشان می‌دهد، نانوذرات به عنوان اصلاح کننده سطح میکروذرات عمل کرده و سبب انحراف ترک و تغییرشکل پلاستیکی شده است که نتیجه آن بقایای روزین اپوکسی در سطح میکروذرات است. این پدیده سبب شده است تا انرژی شکست در دمای معمولی از 1 kJ/m^2 برای $2/2\text{ kJ/m}^2$ اپوکسی تقویت شده با میکروذرات سیلیکا، به حدود برای همان ترکیب شامل 3% وزنی نانوذرات سیلیکا افزایش پیدا کرده است. این نتایج نشان‌دهنده نقش بسیار مهم نانوذرات سیلیکا



شکل ۵- اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا با کوپلیمر PHMA-*b*-PGMA و نحوه پراکنش ذرات در ماتریس اپوکسی [۲].

دیاگست فنی



شکل ۶- تصاویر SEM از سطح شکست: (الف) اپوکسی ساده و نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با سیلیکای اصلاح شده با [۲] PHMA-*b*-PGMA (ب) و (ج) PGMA.

نانوذرات کلسیم کربنات (CaCO_3)

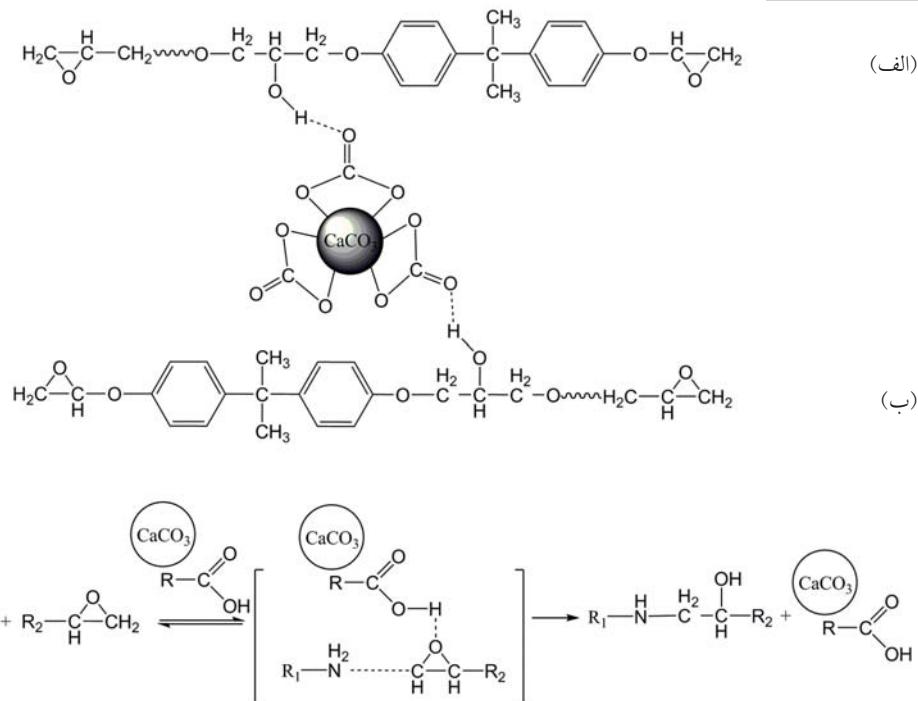
نانوذرات کلسیم کربنات، در اشکال مختلف ذرات معدنی نرم آهک، گچ سفید و سنگ آهک از جمله ارزان‌ترین نانوذرات‌اند که به طور تجاری در دسترس قرار دارند [۲۱]. این نانوذرات عمدتاً نقش بهبوددهنده ضریبه‌پذیری در پلیمرهای گرمانترم، عامل هسته‌زا در پلیمرشدن امولسیونی و افزودنی کتول جریان پودری را دارند [۲۲]. سطح این ذرات دارای گروه‌های عاملی کربونیل و هیدروکسیل هستند و می‌توانند با زنجبیر پلیمری رزین اپوکسی برهم‌کنش (پیوند هیدروژنی) داشته باشند [۲۳]. شکل ۷-الف برهم‌کنش بین نانوذرات کلسیم کربنات و رزین اپوکسی را نشان می‌دهد.

از سوی دیگر، نانوذرات کلسیم کربنات نسبت منظر کم و مساحت سطح ویژه زیادی دارند. کم بودن نسبت منظر و بزرگ بودن مساحت سطح ویژه نانوذرات کلسیم کربنات می‌تواند سبب برهم‌کنش بین سطحی قوی بین ذرات و ماتریس پلیمری شود. سطح عامل‌دار و فعال این ذرات سبب کلوخه شدن آنها می‌شود. به همین دلیل در بیشتر کاربردها از روش پلیمرشدن درجا یا اصلاح سطح ذرات برای پخت یکنواخت آنها استفاده می‌شود. عموماً سطح نانوذرات کلسیم کربنات با ترکیبات آلی (نظیر استئاریک اسید) اصلاح می‌شود تا سبب آسانی پراکنش آنها در ماتریس پلیمری شود [۲۴]. شکل ۷-ب نشان می‌دهد، نانوذرات کلسیم کربنات اصلاح شده نیز می‌توانند سبب سریع‌تر شدن واکنش پخت رزین اپوکسی شوند.

طبق مدل مرسوم در کامپوزیت‌های حاوی ذرات سخت، این ذرات نیز در ماتریس پلیمری می‌توانند موجب اثر القایی شده و در نتیجه مقادیر زیادی ترکچه ایجاد می‌شوند. همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده شده است، ترکچه شکاف سه‌گوشه فاصله‌دار پرشده‌ای از تارچه‌های مویی است. مقدار انرژی کششی عمدتاً به شکستن

ندادند. دلیل این را می‌توان به استحکام کم برهم‌کنش میان ذرات و ماتریس اپوکسی نسبت داد. بنابراین، هنگامی که Gao و همکاران رزین اپوکسی را با ۱٪ حجمی نانوسیلیکای پیوند یافته با ۶۳٪ PGMA اصلاح کردند، چقرمگی اپوکسی از $1/1 \text{ MPa.m}^{0.5}$ به $4/4 \text{ MPa.m}^{0.5}$ بهبود یافت. دلیل این موضوع، استحکام بین فازی زیاد میان ذرات و ماتریس اپوکسی است. با این حال، با توجه به چقرمگی به دست آمده، سیلیکای اصلاح شده با کوپلیمر PHMA-*b*-PGMA دارای بیشترین اثر در بهبود چقرمگی هستند. این نتایج نشان می‌دهد، قسمت PHMA این کوپلیمر متصل به سیلیکا در بهبود چقرمگی رزین اپوکسی موثر است. هنگامی که وزن مولکولی PHMA کم و چگالی شاخه‌دار شدن روی سطح ذرات زیاد باشد، مقدار این اثر بیشتر است. بدین ترتیب، استفاده از ۰/۸٪ حجمی نانوسیلیکای اصلاح شده با $3/4\%$ PHMA و $1/7\%$ PGMA از افزایش چقرمگی شکست از $1/1 \text{ MPa.m}^{0.5}$ تا $4/4 \text{ MPa.m}^{0.5}$ یعنی در حدود ۴۰۰٪ نسبت به اپوکسی خالص شده است.

در شکل ۶ تصاویر SEM سطح شکست اپوکسی و نیز نانوکامپوزیت‌های تقویت شده در دو حالت سیلیکای اصلاح شده با PHMA-*b*-PGMA مقایسه شده‌اند. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، سطح شکست در نمونه تقویت شده نسبت به اپوکسی خالص زیتر است که بیانگر تغییر شکل پلاستیکی موضعی است. افزون براین، انحراف ترک هم می‌تواند سبب زبری سطح شود، اما نمی‌تواند سازوکار اصلی در سامانه یاد شده باشد، چرا که مقدار پرکننده کم و اندازه ذرات کوچک‌اند. همچنین، در سطح شکست نمونه شامل سیلیکای اصلاح شده با PHMA-*b*-PGMA فضاهای خالی مشاهده شده است که در سایر نمونه‌ها دیده نشده است. بنابراین، رشد فضای خالی پلاستیک سازوکار مهمی در چقرمه‌سازی با این ذرات است.



شکل ۷- طرح: (الف) برهم‌کنش نانوذرات کلسیم کربنات با رزین اپوکسی [۲۵] و (ب) نقش شتابدهندگی نانوذرات کلسیم کربنات در سازوکار واکنش پخت اپوکسی [۲۱].

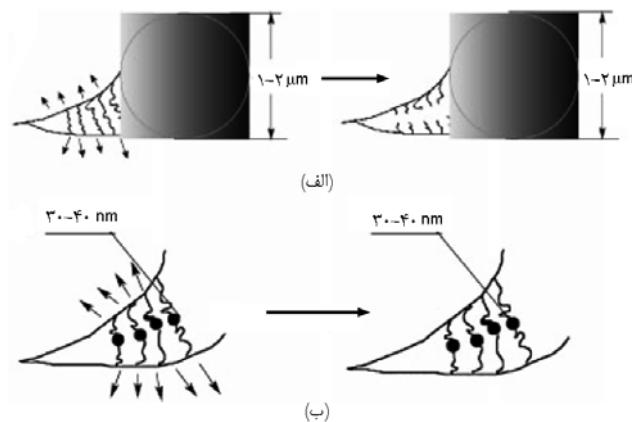
بررسی کردند. آنها مشاهده کردند، چقرومگی شکست رزین اپوکسی سه‌عاملی فاقد نانوذرات با مقدار $0.5 \text{ MPa.m}^{0.5}$ شکستنده است. ولی در حالت تقویت شدن با ۶٪ وزنی نانوذرات، مقدار این خاصیت به اندازه ۴۰٪ بهبود یافته و به مقدار $0.7 \text{ MPa.m}^{0.5}$ رسیده است. افزودن نانوذرات در ماتریس اپوکسی سبب برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی میان گروه‌های کربونیل یا هیدروکسیل سطح نانوذرات کلسیم کربنات و گروه‌های هیدروکسیل ماتریس پلیمری شده و در نتیجه باعث تشکیل پیوندهای هیدروژنی

این تارچه‌ها ربط داده می‌شود. به همین دلیل، بهبود چقرومگی غالباً از دو جنبه به وقوع می‌پوندد:

۱- تعداد ترکچه‌ها و

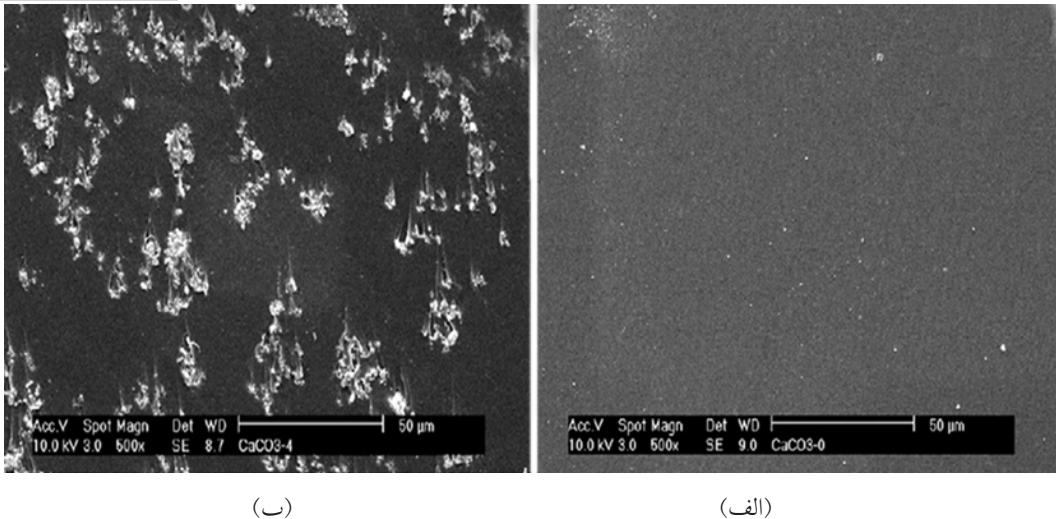
۲- مقدار انرژی جذب شده به‌وسیله هر یک از ترکچه‌ها.

در این فرایند، انرژی کششی عمده‌تا به انرژی لازم برای غلبه بر نیروی اتصال زنجیرهای پلیمر و در نتیجه گسترش تارچه‌های موجود در ترک‌ها فرض شده است. هنگامی که نانوذرات به طور موثری در کامپوزیت پخش می‌شود، هر دو جنبه بهبود دهنده چقرومگی اتفاق می‌افتد. به علت اندازه بسیار کوچک ذرات، حتی ترکچه‌های بیشتری نیز تشکیل شده و انرژی کششی بیشتری هم جذب می‌شود. افزون بر این، پهنه‌ای ترکچه‌ها معمولاً $50\text{--}500 \text{ nm}$ اندازه‌گیری شده و نانوذرات که فعالیت سطحی زیادی دارند، می‌توانند نیروی اتصال‌دهنده مازادی را ایجاد کنند. بنابراین، نانوذرات پرشده در ترکچه‌ها می‌توانند سبب القای اثر اتصالی بین دو لبه ترک نسبت به یکدیگر شوند (شکل ۸-ب). به همین دلیل، نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با نانوذرات کلسیم کربنات چقرومگی چشمگیری را در مقایسه با کامپوزیت‌های معمولی تقویت شده با میکروذرات از خود نشان می‌دهند.



شکل ۸- تصویر ترکچه‌ها در: (الف) کامپوزیت‌های معمولی و (ب) نانوکامپوزیت‌ها [۲۵].

Park و همکاران [۲۳] مقادیر چقرومگی شکست (K_{Ic}) نمونه‌های نانوکامپوزیتی را بر حسب مقادیر مختلف نانوذرات کلسیم کربنات

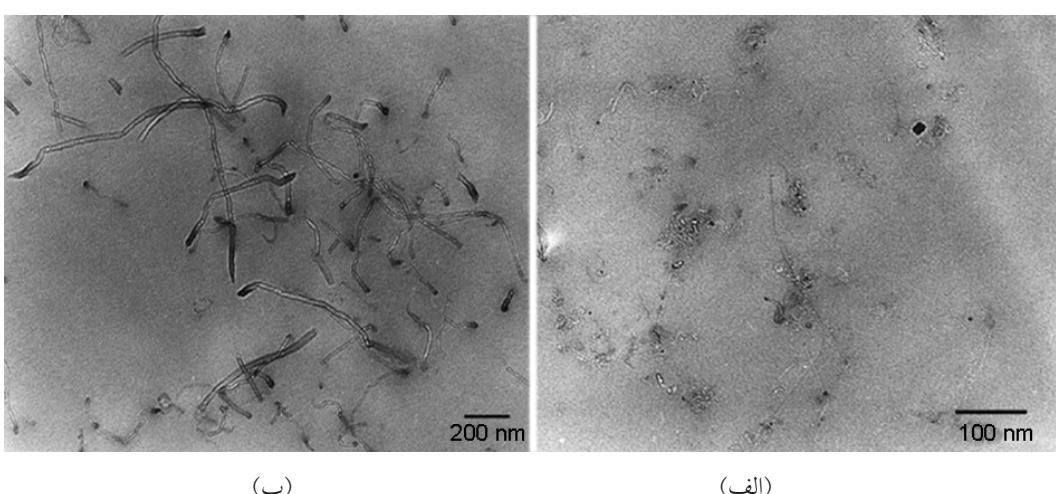


شکل ۹- ریزنگار میکروسکوپ الکترونی پویشی از سطح شکست رزین اپوکسی: (الف) بدون نانوذرات و (ب) دارای نانوذرات کلسیم کربنات [۲۳].

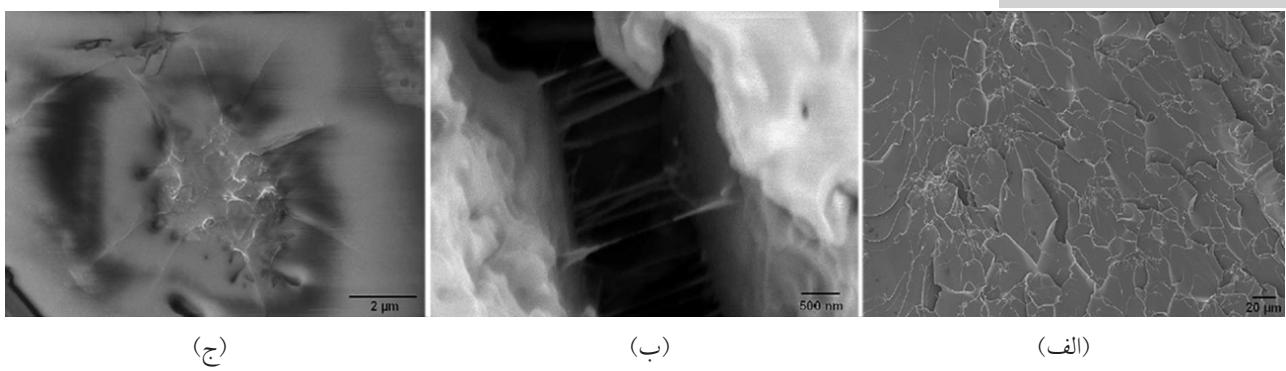
نانوذرات میله‌ای (نانولوله‌های کربن) نانولوله‌های کربن (CNT)

با توجه به اینکه نانولوله‌های کربن دارای ساختارهای متنوع تک‌دیواره و چنددیواره هستند، چنین به نظر می‌رسد که سازوکار چقrame‌سازی و مقدار تغییر خواص متفاوتی در رزین‌های اپوکسی داشته باشند. Schulte و همکاران [۱۵] به اثر نانولوله‌های مختلف کربن MWCNT، DWCNT و نیز SWCNT بر چقرمگی رزین اپوکسی پرداختند. آنها برای پخش نانولوله‌های کربن از روش غلتک‌زنی کوچک (mini-calandering) استفاده کردند. چرا که روش‌های مرسوم برای پخش ذرات، مانند فن فراصوت دهی

در نانوکامپوزیت می‌شود [۲۳]. در شکل ۹ سطح شکسته شده نانوکامپوزیت نشان داده شده است. در شکل ۹-الف برای سامانه اپوکسی فاقد نانوذرات، سطح شکست یک سطح تک‌فاز و صافی را ایجاد کرده که نشان‌دهنده شکننده بودن این نمونه است. در حالی که سطح شکست نانوکامپوزیت نشان می‌دهد، نانوذرات به خوبی در ماتریس پراکنده شده و برهم‌کنش‌هایی با ماتریس پلیمری ایجاد کرده است. بنابراین، وقتی در نانوکامپوزیت ترک ایجاد می‌شود، نانوذرات کلسیم کربنات از راه جدایش اپوکسی و ذرات سبب افزایش مقاومت تغییرشکل و انتشار ترک شده و باعث جذب مقدار زیادی انرژی می‌شود که نتیجه آن بهبود چقرمگی شکست است.



شکل ۱۰- ریزنگارهای TEM مربوط به: (الف) MWCNT و (ب) SWCNT در رزین اپوکسی [۱۵].



شکل ۱۱- ریزنگارهای SEM مربوط به رزین اپوکسی [۱۵].

تشکیل نوار برشی را در اطراف این تجمع نشان می‌دهد. وجود نوار برشی بیانگر تغییر شکل پلاستیکی ماتریس و حفره‌زایی در رزین اپوکسی تقویت شده با این ذرات است (شکل ۱۱-ج). بنابراین علاوه بر سازوکارهای میکرومکانیکی، سازوکارهای نانومکانیکی مربوط به شکل نانولوله‌های کربن نیز در افزایش چرمگی شکست رزین اپوکسی مشارکت دارند. استفاده از ۰/۵٪ وزنی DWCNT سبب افزایش چرمگی شکست از $0/65 \text{ MPa.m}^{0.5}$ به $0/85 \text{ MPa.m}^{0.5}$ شده است.

در شکل ۱۲ طرح‌واره مربوط به سازوکارهای احتمالی نانولوله‌های کربن نشان داده شده است. در وضعیت ابتدایی و ایده‌آل نانولوله کربن به‌طور مجزا در ماتریس اپوکسی جاسازی شده است (شکل ۱۲-الف). وقتی ترک ایجاد می‌شود، چند حالت (ب تا ه) ممکن است اتفاق بیفتد که وابسته به مقدار چسبندگی بین سطحی و خواص مکانیکی نانولوله‌های کربن است. اگر اتصال بین سطحی ضعیف باشد، بیرون‌زدگی کامل نانولوله کربن از ماتریس اتفاق می‌افتد (ب). در شرایط برعکس، اگر اتصال قوی بین ماتریس و نانولوله وجود داشته باشد، شکست کامل نانولوله رخ می‌دهد (ج) یا شکستن دیواره بیرونی سبب بیرون‌زدگی تلسکوپی لوله درونی ایجاد می‌شود (د). در حالی که پیوند خاصی به‌وسیله گروه‌های فعال در بین سطح ماتریس و نانولوله وجود داشته باشد، جدایش ناقص رخ می‌دهد. اما این‌کار، سبب تشکیل پل در ترک می‌شود که از انتشار آن جلوگیری می‌کند. در نهایت با افزایش بار اعمالی گسترش نانولوله اتفاق می‌افتد.

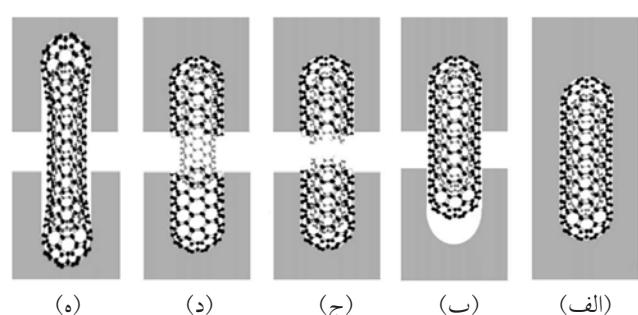
نانوذرات صفحه‌ای (گرافن‌ها و نانوخاک رس‌ها)

گرافن‌ها

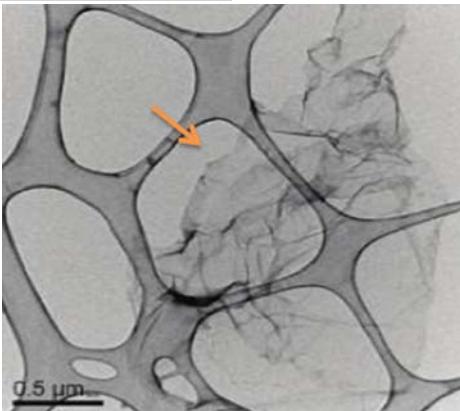
گرافن‌ها به عنوان نانوذرات کربنی با ساختار دوبعدی و با ضخامتی به اندازه یک اتم هستند. این نانوذرات همانند هم‌خانواده خود

با توجه به ساختار نانولوله‌ها مطلوب نیستند و طی آن ساختار نانولوله‌ها تخریب می‌شود که در نتیجه طول موثر آنها کاهش می‌یابد. در شکل ۱۰ ریزنگارهای TEM مربوط به نمونه‌های نانوکامپوزیتی شامل MWCNT و SWCNT نشان داده شده است. همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌شود، نانولوله‌های MWCNT به دلیل کمبودن مساحت سطح ویژه در ماتریس رزین اپوکسی به خوبی پراکنده شده‌اند. در حالی که نانولوله‌های SWCNT، که دارای مساحت سطح ویژه زیادی هستند، نسبت به MWCNT از پراکنش مناسبی برخوردار نیستند.

ریزنگارهای SEM تهیه شده از سطح شکست رزین اپوکسی DGEBA تقویت شده با DWCNT در شکل ۱۱ نشان داده شده‌اند. مقایسه تصاویر به دست آمده نشان می‌دهد، نمونه تقویت شده با نانولوله‌ها زبرتر از نمونه بدون ذرات است (شکل ۱۱-الف). همچنین ریزنگارهای SEM به دست آمده نشان می‌دهند، نانولوله‌های کربن با ایجاد پل در برابر شکست ماتریس اپوکسی مقاومت می‌کنند. این رفتار نشان دهنده آن است که سازوکار پل زدن ترک‌ها، از سازوکارهای موثر در بهبود چرمگی این نانوذرات است (شکل ۱۱-ب). افزون براین، ریزنگار SEM سطح، شکست نمونه در برخی نقاط که تجمع کوچکی از ذرات در آنها وجود دارد،



شکل ۱۲- طرح‌واره مربوط به سازوکارهای احتمالی شکست نانولوله‌های کربن در ماتریس پلیمری [۱۵].

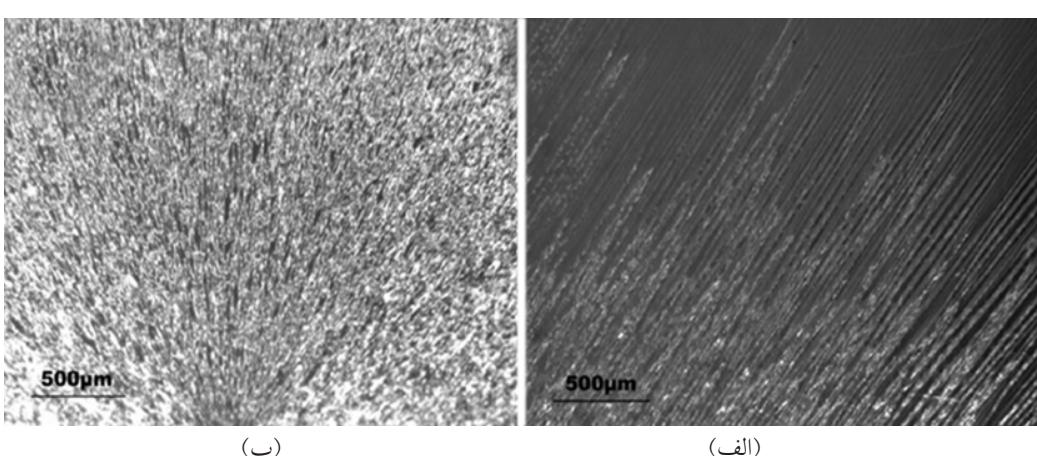


شکل ۱۳- ریزنگار میکروسکوپ الکترونی عبوری از صفحات گرافن [۲۷].

تشکیل پل در ترک است. هنگامی که ترک گسترش می‌یابد، انرژی با بیرون‌زدگی اصطکاکی (frictional pull-out) نانولوله‌های موجود در پل از ماتریس اپوکسی تلف می‌شود. این کار، سبب کاهش سرعت رشد ترک می‌شود. اما برای سامانه شامل نانوذرات گرافن، در حقیقت چنین رفتاری مشاهده نشده است. این موضوع بیانگر تفاوت سازوکار بهبود چرمگی در این سامانه نسبت به سامانه شامل نانولوله‌های کربن است. برخلاف نانولوله‌ها، بیرون‌زدگی اصطکاکی از ماتریس با توجه به چسبندگی قوی بین گرافن و ماتریس اپوکسی منطقی به نظر نمی‌رسد. سازوکار چرمگی ممکن است برای سامانه شامل نانوذرات گرافن سازوکار انحراف ترک باشد. طی آن، هنگامی که یک ترک اولیه با ذرات سخت رو به رو می‌شود، دچار پیچش و کج شکلی خواهد شد. این موضوع سبب افزایش مساحت سطح شکست کل شده که در نهایت منجر به جذب انرژی بیشتری نسبت به سامانه فاقد

(نانولوله‌های کربن) دارد خواص الکتریکی، گرمایی و مکانیکی ویژه هستند. از جمله خواص مختلف گرافن می‌توان به مدول یانگ زیاد (1 TPa)، قابلیت حرکت زیاد الکترون در دمای معمولی ($250000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$)، قابلیت رسانندگی رمایی استثنایی (5000 W/mK)، مقاومت زیاد در برابر شکست (125 GPa) و مساحت سطح ویژه زیاد ($2620 \text{ m}^2/\text{g}$) اشاره کرد [۲۶]. شکل ۱۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری صفحات گرافن (۰.۵ $\mu\text{m} \times ۰.۵ \mu\text{m}$) را نشان می‌دهد. سطح چروکیده و چین دار صفحات گرافن نقش اساسی در افزایش درهم‌گیری مکانیکی و انتقال بار به ماتریس ایفا می‌کند. این عامل سبب بیشتر بودن مدول تجربی به دست آمده نسبت به مقدار محاسبه شده با مدل هالپین-تسای (Halpin-Tsai model) شده است.

در پژوهشی Koratkar و همکاران [۲۷] چقزمگی شکست رزین اپوکسی (بر پایه بیس‌فنول A) اصلاح شده با صفحات گرافن و نانولوله‌های کربنی چنددیواره و نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره به مقدار 0.1% وزنی را با هم مقایسه کردند. آنها دریافتند، مقدار چقزمگی شکست نانوکامپوزیت اپوکسی-نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره 14% ، نانوکامپوزیت اپوکسی-نانولوله‌های کربنی چنددیواره 20% و نانوکامپوزیت اپوکسی-گرافن 53% نسبت به رزین اپوکسی خالص، با چقزمگی شکست کمتر از $1 \text{ MPa.m}^{0.5}$ افزایش یافته است. همین طور مقادیر انرژی شکست نیز در نانوکامپوزیت اپوکسی-نانولوله‌های کربن تک‌دیواره 45% ، در نانوکامپوزیت اپوکسی-نانولوله‌های کربن چنددیواره 66% و در نانوکامپوزیت اپوکسی-گرافن 126% نسبت به رزین اولیه بهبود یافته است. برای نانولوله‌ها مشاهده شد، که سازوکار غالب،



شکل ۱۴- ریزنگارهای میکروسکوپ نوری از سطح شکست مربوط به نمونه‌های رزین اپوکسی: (الف) شکل بدون نانوذرات گرافن و (ب) با نانوذرات گرافن [۲۸].

نانوخاک رس در زمینه‌های مختلف، موجب بررسی‌های جامع آن شده‌اند. نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-نانوخاک رس، بهبود خواص گرمایانیکی، مدول، استحکام، مقاومت گرمایی، نفوذناپذیری به گاز و نیز کاهش ضریب انبساط گرمایی و اشتعال‌پذیری را نشان می‌دهند. دلیل اصلی بروز این خواص، ایجاد برهمنش بین سطحی بین ماتریس و نانوخاک رس و همچنین نسبت منظر زیاد ذرات نانوخاک رس پخش شده در رزین اپوکسی است [۵].

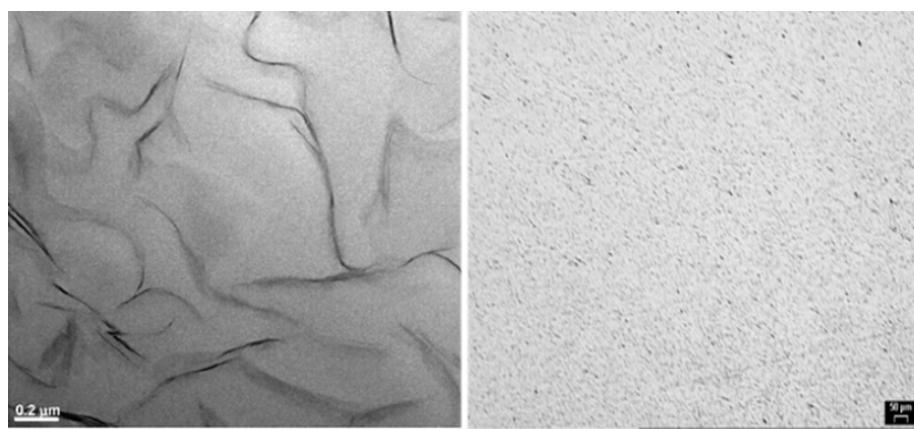
He و همکاران [۳۲] نانوکامپوزیت اپوکسی-نانوخاک رس را با ساختار لایه لایه از راه فرایند آمیزه‌سازی دوغابی تهیه کردند. آنها سازوکار چقرومگی رزین اپوکسی DGEBA را با ذرات نانوخاک رس بررسی کردند. ریزاساختارهای نانوکامپوزیت اپوکسی-نانوخاک رس را با استفاده از میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی عبوری مطالعه کردند که در شکل ۱۵ نشان داده شده است. پخش یکنواخت و تصادفی ذرات نانوخاک رس در رزین اپوکسی تهیه شده نشان می‌دهد، روش آمیزه‌سازی دوغابی هم برای لایه لایه ساختن و هم برای پراکنش ذرات نانوخاک رس در رزین اپوکسی روشی موثر است. بررسی‌های رفتار مکانیکی نمونه‌ها نشان داد، مدول یانگ با افزایش مقدار نانوخاک رس به طور یکنواخت افزایش و در مقدار ۵٪ وزنی از ذرات نانوخاک رس، مدول یانگ از $1/۹۶$ GPa تا $2/۷۴$ GPa افزایش یافته است. ولی، مقدار چقرومگی و انرژی شکست در ۲/۵٪ وزنی به بیشینه مقدار خود رسیده و موجب بهبود این خواص به ترتیب از 2632 J/m^{۰.۵} و $0/۷۰$ MPa.m^{۰.۵} به 2216 J/m و $1/۲۶$ MPa.m^{۰.۵} شده است. تغییر شکل و سازوکار شکست با ریزنگارهای

نانوذرات گرافن می‌شود. دلیل این کار به هندسه سطح (دوبعدی) و نسبت منظر زیاد آنها مربوط می‌شود [۲۷]. در شکل ۱۴ تصاویر میکروسکوپ نوری سطح شکست نمونه شامل نانوذرات گرافن با رزین اپوکسی اصلاح نشده مقایسه شده است که در آن سازوکار انحراف ترک کاملاً مشهود است. در نهایت، Koratkar و همکاران بهبود چقرومگی شکست اپوکسی به‌وسیله نانوذرات را با گرافن مقایسه کردند. آنها دریافتند، با افزودن ۱۲۵٪ وزنی گرافن به اپوکسی، چقرومگی شکست ۶۵٪ افزایش می‌یابد. در حالی که برای رسیدن به همین مقدار بهبود به ۱۴/۸٪ SiO_2 نیاز است که این مقدار ۱۲۰ برابر بیشتر از جزء وزنی گرافن است. همچنین، برای رسیدن به ۶۵٪ بهبود در چقرومگی شکست به ۵٪ حجمی Al_2O_3 و ۱۰٪ حجمی TiO_2 در اپوکسی نیاز است که این مقدار ۳۰ تا ۶۰ برابر گرافن است. همچنین، مقدار نانولوله‌های کربن مورد نیاز برای چنین عملکردی ۴ برابر بیشتر از گرافن است [۲۶].

با وجود آغاز مطالعات درباره گرافن و اثر آن بر چقرومگی رزین‌های اپوکسی در چند سال اخیر، اما هنوز پژوهشگران به نظر جامعی در باره علت دقیق تر این موضوع هستند. افزون بر دانشمندان در حال بررسی دقیق تر این مطالعه نانوذرات گرافن [۲۹] یا اثر هم افزایی ترکیب سایر نانوذرات با این ذرات برای چقرومگی رزین اپوکسی [۳۰، ۳۱] در مجلات متشر شده است.

نانوخاک رس

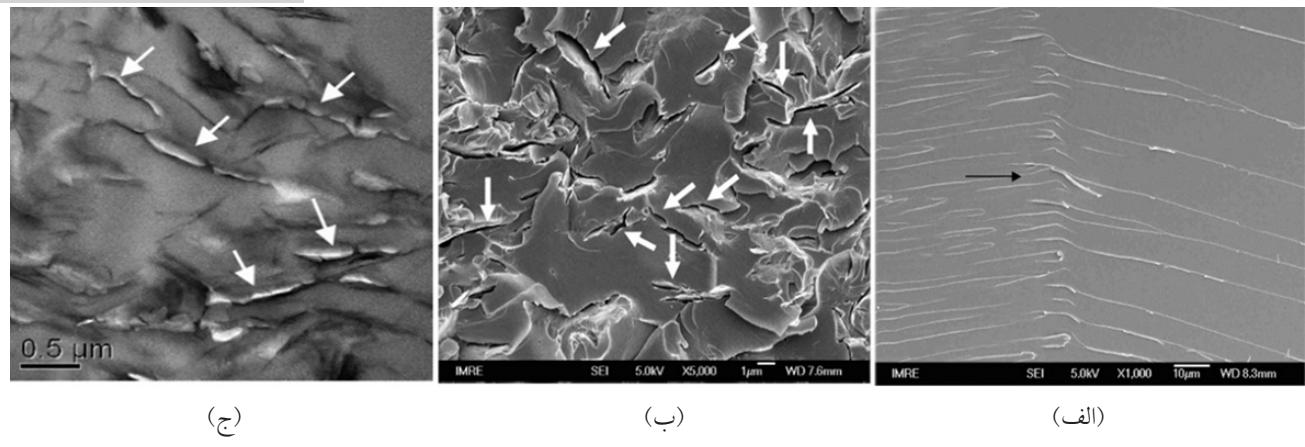
فراورش آسان و کاربردهای فرآگیر نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-



(ب)

(الف)

شکل ۱۵- ریزنگار نانوکامپوزیت نانوخاک رس-اپوکسی تهیه شده با: (الف) میکروسکوپ نوری و (ب) میکروسکوپ الکترونی عبوری [۳۲].



شکل ۱۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از سطح شکست رزین اپوکسی: (الف) بدون پرکننده، (ب) تقویت شده با ۲/۵٪ وزنی نانوچاک رس و (ج) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از رزین اپوکسی تقویت شده با ۲/۵٪ وزنی ذرات نانوچاک رس [۳۲].

در این شکل، مراحل شکست را در چند مرحله اصلی می‌توان تعریف کرد:

الف- زمانی که ماده زیر بار قرار دارد، تعدادی ریزترک در نواحی بین لایه‌ای با اتصال ضعیف شروع می‌شود.

ب و ج- بر اثر اعمال بار بیشتر، این ریزترک‌ها در ماتریس توسعه و امتداد پیدا می‌کند.

د و ه- ترک‌ها تمایل دارند تا در ماتریس نفوذ کرده و به یکدیگر ملحق شوند.

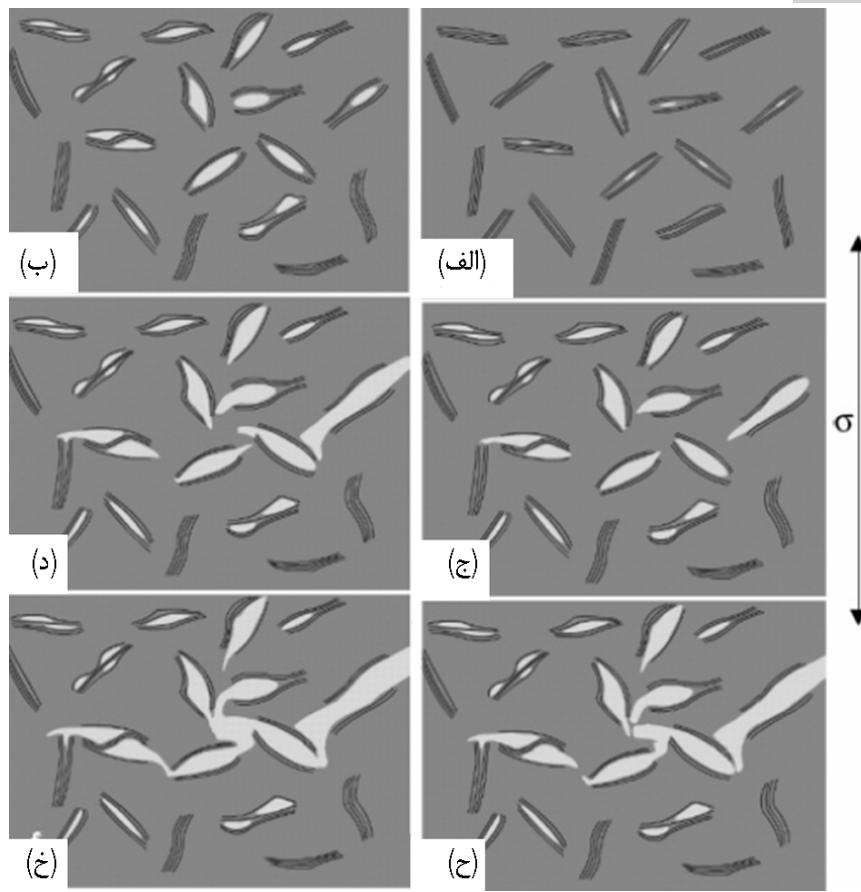
و- به خاطر جهت‌گیری‌های تصادفی و پراکنش خوب لایه‌های ذرات نانوچاک رس، ریزترک‌ها هم صفحه نیستند.

ترک‌های بزرگ‌تر که از خط سیر ریزترک‌ها تشکیل می‌شوند، کاملاً پرپیچ و خم بوده و دارای شاخه‌های جانبی بسیار و کاملاً ناهموارند که این ترک‌ها بر ترک اصلی عمود هستند. به عبارت دیگر، پس از تشکیل ترک‌های بزرگ‌تر، ریزترک‌های به وجود آمده در سطح شکست زیرین احتمال دارد، حالت خود را حفظ کرده و در نتیجه مانند ترک‌های مجاور گسترش نمی‌یابند. این مسئله به آزاد شدن انرژی کرنش و افت کشش سه‌محوری کمک می‌کند. تداوم بار اعمال شده سبب انتشار ترک‌های بزرگ در مسیر پرپیچ و خم می‌شود. سرانجام، هنگامی که ترک‌ها به حد بحرانی و خارج از تحمل نانوکامپوزیت برستند، شکست نهایی نمونه اتفاق می‌افتد.

و همکاران [۳۲] در مطالعه‌ای ثابت کردند، در سامانه اپوکسی- He نانوچاک رس هیچ یک از سازوکارهای تغییرشکل پلاستیکی و الحاق ترک‌ها موثر واقع نشدند. بنابراین، تشکیل ریزترک‌های انبوه و افزایش مساحت سطح شکست ناشی از انحراف ترک سازوکار اصلی چقمرمگی در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-نانوچاک رس است.

میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری و پویشی ناحیه نوک ترک و منطقه آسیب دیدگی بررسی شدند. تصاویر TEM و SEM سطح شکست نمونه نانوکامپوزیت با ۲/۵٪ وزنی نانوچاک رس در شکل ۱۶ آورده شده است. دیده می‌شود، سطح شکست در مقایسه با نمونه رزین اپوکسی فاقد نانوذرات به طرز قابل توجهی زبر، ناهموار و هموار با بخش‌های فلس مانند است. رخداد مزبور بیانگر این حقیقت است که وجود لایه‌های نانوچاک رس سبب هدایت ترک برای انتشار در طول مسیر پرپیچ و خم شده است. در شکل ۱۶ ریزترک‌های بسیاری در محل بین بخش‌های فلس مانند مشاهده می‌شود که بر سطح شکست عمود است (در شکل ۱۶-ب با پیکان نشان داده شده است). وجود این ترک‌ها به معنی عمل کردن نانوچاک رس به عنوان نقاط تمرکز تنش است که سبب به وجود آمدن تعداد زیادی ریزترک (یا میکروترک) تحت اعمال بار شده است. همچنین، ریزنگار TEM تهیه شده از ناحیه نزدیک مقابل نوک ترک در شکل ۱۶-ج نشان می‌دهد، ترک‌های اولیه شامل چند حفره ناپیوسته‌اند که این حفره‌ها هموار با لایه‌ها هستند (در شکل با پیکان نشان داده شده‌اند). این ریزترک‌ها هم در طول ناحیه بین سطحی ماتریس-خاک رس و هم درون صفحات کوچک از راه لایه‌ای شدگی تشکیل شده است. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت، تغییر شکل تعداد زیادی از ریزترک‌ها و افزایش در مساحت سطح شکست ناشی از انحراف ترک، سازوکار اصلی در بهبود چقمرمگی اپوکسی-نانوچاک است.

سازوکار ریزتغییرشکل‌ها در نانوکامپوزیت اپوکسی-نانوچاک رس که پراکنش ذرات به خوبی در آن انجام گرفته باشد، در شکل ۱۷ نشان داده شده است.



شکل ۱۷- طرحی از فرایند شروع و انتشار ترک در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-نانوخاک رس: (الف) تعدادی ریزترک در نواحی بین لایه‌ای با اتصال ضعیف شروع می‌شود، (ب و ج) بر اثر اعمال بار بیشتر، این ریزترک‌ها در ماتریس توسعه و امتداد پیدا می‌کند، (د و ه) ترک‌ها تمایل دارند تا در ماتریس نفوذ کرده و به یکدیگر ملحق شوند و (و) انتشار ترک [۳۲].

که این مقدار ۱۲۰ برابر بیشتر از جزء وزنی گرافن است. این کار علاوه بر ماهیت پرکننده به شکل نانوذرات هم مربوط می‌شود. با توجه به مطالب ارائه شده سازوکارهای چرمه‌سازی وابسته به شکل نانوذرات هستند. نانوذرات بدون بعد (کروی) اغلب با سه سازوکار نوار برشی ماتریس، رشد فضای خالی پلاستیکی و جدایش نانوذرات از ماتریس موجب بهبود چermگی شکست می‌شوند. این در حالی است که نانوذرات تکبعدی (میله‌ای) با سازوکار پل زدن ترک و نانوذرات دوبعدی (صفحه‌ای) با سازوکار انحراف ترک، موجب چنین تغییری در رزین اپوکسی می‌شوند. به طور کلی مقدار بهبود چermگی شکست به وسیله اغلب ذرات معدنی در مقایسه با اصلاح کننده‌های لاستیکی کمتر است. به همین دلیل، امروزه به استفاده هم زمان از بهبود دهنده‌های لاستیکی و معدنی (روش‌های هیریدی) روی آورده شده است. چنین حالتی نه تنها موجب افزایش چشمگیر در مقدار چermگی شکست می‌شود، بلکه افت مدول و دمای گذار شیشه‌ای را هم در پی ندارد. به عنوان مثال،

نتیجه‌گیری

ماهیت شکننده رزین اپوکسی مانع از به کارگیری آن در بسیاری از زمینه‌ها می‌شود. با وجود استفاده بسیار از لاستیک‌ها و مزایای استفاده از آنها، به دلیل برخی معایب و محدودیت‌ها (مانند کاهش T_g ، مدول و سفتی نمونه) چرمه‌سازی اپوکسی‌ها به سمت به کارگیری ذرات سخت معدنی (به دلیل مدول زیاد) سوق پیدا کرده است. ذرات معدنی با توجه به اندازه، نوع و شکل رفتارهای مختلفی را در چرمه‌سازی رزین‌های اپوکسی نشان می‌دهند. مثلاً ذرات معدنی سیلیکا با ابعاد میکرو و نانو از راه سازوکارهای متفاوت عمل کرده و در نتیجه مقدار بهبود خواص رزین اپوکسی مختلفی را نشان می‌دهند. علاوه بر این، نوع پرکننده هم در مقدار بهبود چermگی شکست معین کننده است. مثلاً با اضافه کردن ۱۲۵٪ SiO_2 وزنی گرافن به اپوکسی چermگی شکست ۶۵٪ افزایش می‌یابد. در حالی که برای رسیدن به همین مقدار بهبود به ۱۴٪ SiO_2 نیاز است

با ۳/۴٪ حجمی PHMA و ۱/۷٪ حجمی PGMA، سبب افزایش چقرمگی شکست از $1/1 \text{ MPa.m}^{0.5}$ تا $4/4 \text{ MPa.m}^{0.5}$ و بدون افت سایر خواص می‌شود.

نانوذرات سیلیکا تا مقادیر ۸٪ حجمی افزایش قابل توجهی را در چقرمگی شکست رزین اپوکسی DGEBA پخت شده با ایندرید ایجاد نمی‌کند در حالی که ۰/۸٪ حجمی نانوسیلیکای اصلاح شده

مراجع

- Ratna D., *Handbook of Thermoset Resins*, 1st ed., iSmithers Rapra, United Kingdom, 2009.
- Gao J., Li J., Zhao S., Benicewicz B.C., Hillborg H., and Schadler L.S., Effect of Graft Density and Molecular Weight on Mechanical Properties of Rubbery Block Copolymer Grafted SiO_2 Nanoparticle Toughened Epoxy, *Polymer*, **54**, 3961–3973, 2013.
- Kinloch A., Toughening Epoxy Adhesives to Meet Today's Challenges, *MRS Bull. Res. Soc.*, **28**, 445–448, 2003.
- Brooker R.D., Kinloch A.J., and Taylor A.C., The Morphology and Fracture Properties of Thermoplastic-Toughened Epoxy Polymers, *J. Adhes.*, **86**, 726–741, 2010.
- 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.
- Hsieh T.H., Kinloch A.J., Masania K., Taylor A.C., and Sprenger S., The Mechanisms and Mechanics of the Toughening of Epoxy Polymers Modified with Silica Nanoparticles, *Polymer*, **51**, 6284–6294, 2010.
- Hamerton I., *Recent Development in Epoxy Resins*, iSmithers Rapra, United Kingdom, 1996.
- Ruiz-Pérez L., Royston G.J., Fairclough J.P.A., and Ryan A.J., Toughening by Nanostructure, *Polymer*, **49**, 4475–4488, 2008.
- Zhang H., Zhang Z., Friedrich K., and Eger C., Property Improvements of In Situ Epoxy Nanocomposites with Reduced Interparticle Distance at High Nanosilica Content, *Acta Mater.*, **54**, 1833–1842, 2006.
- Vaia R.A. and Maguire J.F., Polymer Nanocomposites with Prescribed Morphology: Going beyond Nanoparticle-Filled Polymers, *Chem. Mater.*, **19**, 2736–2751, 2007.
- Rosso P., Ye L., Friedrich K., and Sprenger S., A Toughened Epoxy Resin by Silica Nanoparticle Reinforcement, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 1849–1855, 2006.
- Koerner H., Liu W., Alexander M., Mirau P., Dowty H., and Vaia R.A., Deformation–Morphology Correlations in Electrically Conductive Carbon Nanotube-Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites, *Polymer*, **46**, 4405–4420, 2005.
- Koerner H., Misra D., Tan A., Drummy L., Mirau P., and Vaia R., Montmorillonite-Thermoset Nanocomposites via Cryo-compounding, *Polymer*, **47**, 3426–3435, 2006.
- Fiedler B., Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Nolte M.C.M., and Schulte K., Fundamental Aspects of Nano-reinforced Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 3115–3125, 2006.
- Gojny F., Wichmann M., Fiedler B., and Schulte K., Influence of Different Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties of Epoxy Matrix Composites—A Comparative Study, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 2300–2313, 2005.
- Dittanet P. and Pearson R.A., Effect of Silica Nanoparticle Size on Toughening Mechanisms of Filled Epoxy, *Polymer*, **53**, 1890–1905, 2012.
- Zhang H., Tang L.C., Zhang Z., Friedrich K., and Sprenger S., Fracture Behaviours of In Situ Silica Nanoparticle-filled Epoxy at Different Temperatures, *Polymer*, **49**, 3816–3825, 2008.
- Johnsen B.B., Kinloch A.J., Mohammed R.D., Taylor A.C., and Sprenger S., Toughening Mechanisms of Nanoparticle-modified Epoxy Polymers, *Polymer*, **48**, 530–541, 2007.
- Liang Y.L. and Pearson R.A., Toughening Mechanisms in Epoxy–Silica Nanocomposites (ESNs), *Polymer*, **50**, 4895–4905, 2009.
- Han J.T. and Cho K., Nanoparticle-induced Enhancement in Fracture Toughness of Highly Loaded Epoxy Composites over a Wide Temperature Range, *J. Mater. Sci.*, **41**, 4239–4245, 2006.
- Jin F. L. and Park S.J., Thermal Stability of Trifunctional Epoxy Resins Modified with Nanosized Calcium Carbonate, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **30**, 334–338, 2009.
- Mohd Zulfli N.H., Abu Bakar A., and Chow W.S., Mechanical and Thermal Properties Improvement of Nano Calcium Carbonate-filled Epoxy/Glass Fiber Composite Laminates, *High*



- Perform. Polym.*, **26**, 223–229, 2013.
23. Jin F.L. and Park S.J., Interfacial Toughness Properties of Tri-functional Epoxy Resins/Calcium Carbonate Nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. A*, **475**, 190–193, 2008.
 24. Li G., Mai K.C., Feng K.C., and Huang Y.P., Preparation and Characterization of Nano-CaCO₃ Encapsulated by Copolymerization of Styrene and Maleic Anhydride, *Polym. Int.*, **55**, 891–897, 2006.
 25. Shi Q., Wang L., Yu H., Jiang S., Zhao Z., and Dong X., A Novel Epoxy Resin/CaCO₃ Nanocomposite and its Mechanism of Toughness Improvement, *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 53–58, 2006.
 26. Geim A.K., Graphene: Status and Prospects, *Science*, **324**, 1530–1534, 2009.
 27. Rafiee M.A., Rafiee J., Wang Z., Song H., Yu Z., and Koratkar N., Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content, *ACS Nano*, **3**, 3884–90, 2009.
 28. Wang X., Jin J. and Song M., An Investigation of the Mechanism of Graphene Toughening Epoxy, *Carbon*, **65**, 324–333, 2013.
 29. Li Z., Wang R., Young R.J., Deng L., Yang F., Hao L., et al., Control of the Functionality of Graphene Oxide for Its Application in Epoxy Nanocomposites, *Polymer*, **54**, 6437–6446, 2013.
 30. Li Y., Umer R., Isakovic A., Samad Y.A., Zheng L., and Liao K., Synergistic Toughening of Epoxy with Carbon Nanotubes and Graphene Oxide for Improved Long-term Performance, *RSC Adv.*, **3**, 8849–8856, 2013.
 31. Zhang X., Alloul O., He Q., Zhu J., Joseph M., Li Y., et al., Strengthened Magnetic Epoxy Nanocomposites with Protruding Nanoparticles on the Graphene Nanosheets, *Polymer*, **54**, 3594–3604, 2013.
 32. Wang K., Chen L., Wu J., Toh M.L., He C., and Yee A.F., Epoxy Nanocomposites with Highly Exfoliated Clay: Mechanical Properties and Fracture Mechanisms, *Macromolecules*, **38**, 788–800, 2005.