

واژه‌های کلیدی:

چسب اپوکسی
سازوکار شکست رزین
چقرمگی
نانوذرات

اثر نانوذرات بر چقرمه‌سازی اپوکسی

نریمان رجبی فر*، رضا جهانمردی

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ

چکیده ...

رزین اپوکسی دسته‌ای از مواد پلیمری گرماسخت است که علاوه بر کاربردهای متنوع آن در زمینه‌هایی از جمله ساخت کامپوزیت‌ها، رنگ و نیز پوشش سطوح، به دلیل مقاومت بسیار خوب در برابر خوردگی و مواد شیمیایی استفاده می‌شود. صنایع مختلف نظیر خودروسازی، هوافضا، ساختمان‌سازی و تولید قطعات الکترونیکی از چسب اپوکسی به عنوان اتصال دهنده‌های غیرمکانیکی استفاده می‌کنند. با وجود خواص مناسبی که از رزین اپوکسی انتظار می‌رود، به دلیل چگالی زیاد اتصالات عرضی در حالت پخت شده مقاومت ضعیفی در مقابل رشد ترک داشته و معمولاً شکننده است. بنابراین افزایش خواص مکانیکی چسب‌های اپوکسی یکی از زمینه‌های مورد توجه محققان است. از جمله راه‌هایی که برای دستیابی به این خواص استفاده شده می‌توان به استفاده از نانوذرات، پرکننده‌های لاستیکی و اضافه کردن پلیمرهای گرمانرم اشاره کرد.

هریک از روش‌های بیان شده که به منظور چقرمه‌سازی چسب‌های اپوکسی مورد استفاده قرار می‌گیرد، می‌تواند بر روی میزان چسبندگی، مقاومت شیمیایی، خواص مکانیکی و همچنین مقاومت گرمایی تأثیر گذار باشد که لازم است برای دستیابی به خواص مطلوب، نسبت به نحوه سازوکار آن‌ها آگاهی داشت.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

nariman.rf@aut.ac.ir

۱ مقدمه

میزان بار و دما نیز ارتباط دارد. به طور کلی می توان عامل اصلی شکست را وجود نقص هایی در چسب از جمله شکاف، حفره، پخش نامطلوب نانوذرات یا پرکننده ها و همچنین ترکچه های ریز معرفی کرد. برای برطرف کردن سازوکارهای شکستگی در اتصالات چسب، اهمیت بحث انرژی که از نظریه گریفیت به دست آمده، مورد توجه است.

نظریه گریفیت بیان می دارد که باید به منظور ایجاد سطح شکست جدید، به همان میزانی که برای ایجاد ترک، انرژی مصرف شده است، انرژی وجود داشته باشد تا سطوح شکسته شده توانایی رشد پیدا کنند که تولید آن از طریق انرژی پتانسیل ناشی از انرژی داخلی سامانه میسر خواهد بود. بنابراین سازوکار شکست به صورت ارزیابی مقدار انرژی آزاد شده از تغییر شکل بیان می شود که به عنوان G_c مشهور بوده و از طریق رابطه (۱) قابل محاسبه است:

$$\frac{1}{b} \frac{\partial (W_d - U)}{\partial a} \geq G_c \quad (1)$$

که در آن W_d کار انجام شده با نیروی خارجی، U انرژی الاستیک ذخیره شده در نمونه، ∂a افزایش رشد ترک و b ضخامت نمونه است. G_c شامل انرژی پراکنده شده در اطراف ترک است. شایان ذکر است این معادله بر پایه فرض مکانیک شکستگی الاستیک خطی (LEFM) است؛ اما ثابت شده که رابطه فوق برای توضیح رفتار الاستیک غیرخطی و برگشت پذیر هم معتبر است. علاوه بر این کین لک پیشنهاد کرده که این معادله برای مواد لاستیکی که مقدار زیادی اتلاف انرژی در داخل و خارج از ناحیه ترک دارند، کاربرد دارد [۱]. همچنین می توان میزان آزادسازی انرژی را به بار اعمال شده هم مرتبط دانست. بنابراین رابطه فوق به این شکل بیان می شود:

$$\frac{F_c^2}{2b} \frac{\partial c}{\partial a} = G_c \quad (2)$$

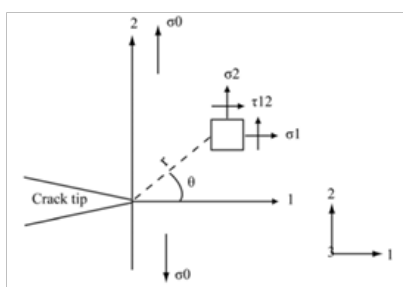
که F_c نیروی حاصل از رشد ترک و c ثابت انطباق سامانه است که به عنوان پارامتر متناظر منحنی بار جابه جایی تعریف شده است. از این معادله می توان میزان رهاسازی انرژی در آزمایش را اندازه گیری کرد. مثلاً بر طبق نظریه ساده میله (Beam)، مقدار انرژی آزاد شده از مدل ۱ و مدل ۲ می تواند از آزمون میله دو پایه و انتهای خم سوراخ شده به دست بیاید. برخی محققان میزان آزادسازی انرژی بحرانی را یکی از خاصیت های ذاتی مواد و مستقل از هندسه و عوامل بیرونی می دانند؛ در حالی که عده ای دیگر بر این باورند که G_c ترکیبی از انرژی شکست داخلی (G_i) و اتلاف انرژی (G_e) ناشی از کار بیرونی است [۲].

امروزه استفاده از پلیمرها برای ساخت قطعات گوناگون بسیار رواج یافته است. پلیمرهای گرمانرم و گرماسخت به دلیل ویژگی های مکانیکی قابل بهبود برای استفاده در شرایطی که عواملی چون وزن، ایمنی و قیمت در اولویت هستند، انتخاب بسیار مناسبی خواهند بود. گروهی از این مواد پلیمری، چسب ها هستند. از وسایل نقلیه موتوری گرفته تا خودروهای ورزشی و حتی کامیون های سنگین، همگی از چسب های متفاوتی برای اتصال قطعات خود استفاده می کنند؛ چرا که همواره اتصال دهنده مکانیکی به عنوان بهترین راه حل شناخته نمی شود. در مقایسه با سایر روش های اتصال مانند پرچ کردن قطعات یا اتصال با پیچ، بهره مندی از چسب ها باعث افزایش مقاومت خستگی، توزیع بار در منطقه وسیع تر و نیز ایجاد مقاومت بسیار مطلوب در برابر خوردگی در محیط های مختلف می شود؛ ضمن آنکه جرم چسب در مقایسه با کل ساختار بسیار اندک است.

چسب های ساختاری نقش بسیار مهمی در صنعت دارند و چسب مبتنی بر اپوکسی، بیش تر در کاربردهای پیوند ساختاری مشهور است. اگرچه طیف وسیعی از چسب ها با ساختارهای متفاوت به لحاظ شیمیایی وجود دارد که در زمینه های متنوع مورد استفاده قرار می گیرد، اما چسب های پایه اپوکسی به دلیل تحمل بار و سهولت فرایند پذیری، شهرت بسیاری کسب کرده است. با این حال، چسب اپوکسی به دلیل شکننده بودن ساختار در معرض ترک خوردگی و در نتیجه افت خواص مکانیکی است. چقرمگی شکست اپوکسی ها پایین تر از $1 \text{ MPa.m}^{0.5}$ است که در مقایسه با $10 \text{ MPa.m}^{0.5}$ برای فلزات می تواند بر روی پایداری استحکام ضربه در زمان مصرف، اثر مخرب داشته باشد. محققان در سال های اخیر بر روی افزایش چقرمگی چسب های اپوکسی مطالعات گسترده ای انجام داده و دریافته اند که برای افزایش خاصیت ضدضربه سازی این ماده می توان از نانوذرات، پلیمرهای گرمانرم و پرکننده های لاستیکی استفاده کرد. همچنین می توان با مخلوط کردن رزین اپوکسی با سایر رزین ها، انتخاب عامل پخت مناسب و افزودن اصلاح کننده ها، خواص این گونه چسب ها را برای کاربردهای مختلف بهبود داد. پیش از بررسی روش های چقرمه سازی در ابتدا لازم است به طور مختصر درباره سازوکار ایجاد شکست در چسب های اپوکسی توضیحاتی ارائه شود.

۲ سازوکارهای شکست در چسب های اپوکسی

به طور عملی، شکست در اتصالات ضمن آن که به خود مواد وابسته است، به هندسه اتصالات و نیز شرایط آزمایش مانند



شکل ۱ ترک شدید در نمونه یکدست تحت بار یکنواخت.

سبب متعادل شدن مدول یانگ و چقرمگی شود. آن‌ها از رزین اپوکسی بر پایه DGEBA به عنوان ماتریس چسب و تری اتیلن تترامین به عنوان عامل شبکه‌ای کننده استفاده کردند؛ همچنین از پرکننده‌های پودر لاستیک ضایعاتی و سیلیکا با قطر ذرات ۲۰ میکرومتر استفاده شد. نتایج حاصل نشان داد که ذرات لاستیکی سبب کاهش تنش‌های هیدرواستاتیکی شده، همچنین سیلیکا با سازوکار جلوگیری از رشد ترک و انحراف مسیر رشد ترک، چقرمگی را افزایش می‌دهد [۵].

در این پژوهش نتایج به دست آمده از آزمون‌های استحکام کششی و مدول نیز قابل توجه بوده است. بر اساس جدول ۱ با اضافه کردن جزء غیرلاستیکی، استحکام کششی افزایش می‌یابد. دلیل این افزایش تشکیل پیوندهای هیدروژنی میان زنجیرهای رزین اپوکسی از طریق گروه عاملی OH با سطح ذرات سیلیکا است که سبب تقویت چسبندگی این ذرات به ماتریس چسب اپوکسی و در نهایت تشکیل شبکه سه بعدی می‌شود. اگر درصد سیلیکا افزایش یابد، مدول هم زیاد خواهد شد؛ به این ترتیب که ذرات سیلیکا با قرارگیری در فضای خالی بین زنجیرهای پلیمری، سبب کاهش تحرک آن‌ها می‌شوند.

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) از سطح شکست نمونه‌های شماره ۹ و ۴ است که به ترتیب بالاترین و پایین‌ترین خواص را نسبت به اپوکسی خالص دارند. ذرات پخش شده لاستیک در سطح ماتریس چسب به عنوان نقاط تمرکز تنش عمل کرده، تحت نیروهای قوی‌تر، این ذرات شروع به حفره‌زایی در اطراف خود می‌کنند که با رشد پلاستیک حفره‌ها، نوارهای برشی در ماتریس ایجاد می‌شود و شکست، سریع‌تر اتفاق می‌افتد. در این زمان، ذرات سیلیکا با سازوکار بستن نوک ترک و انحراف مسیر ترک، چقرمگی را افزایش می‌دهند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که حضور ذرات معدنی سیلیکا در کنار پودر لاستیک، می‌تواند تأثیر هم‌افزایی بر سازوکار چقرمگی چسب اپوکسی داشته باشد. سازوکار بهبود چقرمگی برای مواد لاستیکی توسط نظریه

به این ترتیب معادله زیر بیان خواهد شد:

$$G_c = G_1 + G_2 \quad (3)$$

بنابراین می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که انرژی شکست داخلی، مبین خاصیت ذاتی مواد بوده، اتلاف انرژی شکست خارجی، ناشی از تغییر شکل پلاستیک و در اطراف ترک است. ضمناً اتلاف انرژی از شکست خارجی، که عامل اصلی اتلاف انرژی بحرانی بوده، بدیهی است که به میزان بار و دما وابسته باشد. با این حال رفتار اتلاف انرژی خارجی باید به میزان رهاسازی انرژی ذاتی مرتبط باشد. از دیگر سازوکارهای بسیار مفید در بررسی شکستگی، عامل شدت تنش است که ایزوین با پارامتر K معرفی کرده است [۳].

ایزوین متوجه شد که درباره ترک شدید در مواد الاستیک خطی، تنش در اطراف ترک با معیاری بیان می‌شود که همان اندازه‌گیری مقاومت به شکست بوده، شکست به عنوان مقداری طبق پارامتر K ، از مقدار بحرانی فراتر می‌رود. در آزمایش، شکست متداول در چسب در حقیقت ترکیبی از حالت‌های مختلف است؛ یعنی حالت بازشدن، حالت برشی درون صفحه و همچنین حالت برشی بیرون از صفحه یا عرضی. در نتیجه عامل شدت تنش K ، عموماً دارای سه شکل برای بیان تنش است که طبق شکل ۱، وضعیت اطراف ترک شدید ترسیم شده است.

۳ روش‌های چقرمه سازی

۳-۱ پودر لاستیک

یکی از رایج‌ترین روش‌های چقرمه سازی چسب اپوکسی، استفاده از پودر لاستیک ضایعاتی است. به علت مشکلات زیست محیطی و اقتصادی، استفاده از لاستیک‌های مستعمل می‌تواند انتخابی مناسب برای افزایش خواص ضربه‌پذیری در چسب اپوکسی باشد. اگرچه می‌توان با افزودن لاستیک، خواص مکانیکی مناسبی به اپوکسی بخشید اما همچون دیگر چقرمه‌کننده‌ها، پودر لاستیک باعث کاهش دمای انتقال شیشه‌ای و نیز استحکام می‌شود. بنابراین لازم است تا از یک جزء غیر لاستیکی هم استفاده شود.

در تحقیق انجام شده توسط آکووالی و همکارانش مشخص شد با اضافه کردن ۵ درصد حجمی از پودر لاستیک ضایعاتی به ماتریس اپوکسی، چقرمگی شکست تا ۵۰ درصد بهبود داده می‌شود. اگر از یک نوع پرکننده دیگر در کنار قسمت لاستیکی استفاده شود، علاوه بر خاصیت چقرمگی، استحکام نیز افزایش می‌یابد [۴].

در پژوهشی دیگر توسط وانگ و همکارانش مشاهده شد که وجود هر دو ذره لاستیک و سیلیکا در ماتریس اپوکسی می‌تواند

جدول ۱ اطلاعات آزمون استحکام کششی اپوکسی و نانوکامپوزیت چسب اپوکسی.

آزمایش	استحکام کششی (MPa)	مدول یانگ (MPa)	ازدیاد طول تا شکست (%)	چقرمگی (kJ.m^3)
اپوکسی	۱/۹۰	۴۰/۳۳	۴/۲۴	۴۰/۱۰
۱	۰/۷۷	۲۲/۲۳	۶/۳۳	۳۲/۰۱
۲	۱/۳۸	۳۳/۷۵	۴/۲۰	۳۲/۰۱
۳	۱/۱۷	۲۶/۵۹	۳/۵۲	۱۹/۱۱
۴	۰/۸۵	۲۳/۳۳	۳/۵۴	۱۵/۷۴
۵	۱/۲۰	۳۷/۷۴	۳/۲۷	۲۰/۰۰
۶	۱/۶۰	۴۲/۷۸	۴/۲۱	۲۹/۱۰
۷	۱/۰۳	۲۹/۸۶	۲/۷۱	۱۲/۱۴
۸	۱/۱۴	۲۹/۷۲	۴/۱۱	۲۵/۲۰
۹	۱/۸۰	۴۵/۲۳	۴/۳۰	۳۵/۳۲

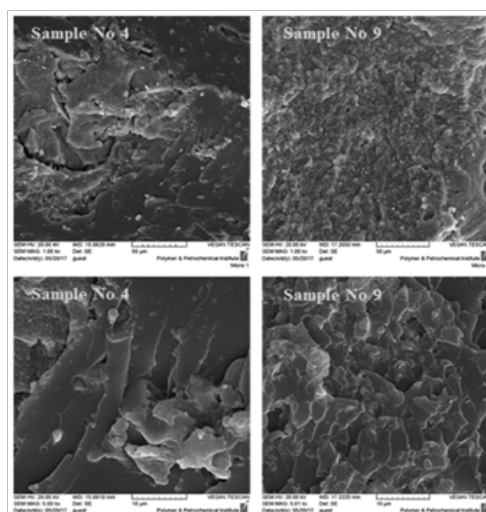
به عنوان ماده چقرمه کننده را تولید کشش سه محوری در ماتریس دانست؛ به طوری که منجر به افزایش حجم آزاد و در نتیجه نقطه تسلیم برشی شود.

به گفته دونالد و کرامر، نقش فاز لاستیکی پخش شده در اپوکسی، ایجاد نوارهای میکرو برشی در زاویه ۶۴-۵۵ درجه نسبت به جهت تنش اعمال شده است. قسمت جالب این نظریه آن است که ارتباط بین مقاومت و تغییر غیرشکل پلاستیک موجود در سطوح شکستگی را پیش بینی می کند. مشخص شده است که ذرات لاستیک، تغییر شکل پلاستیک در ماتریس را افزایش داده، توزیع تنش در اطراف ذرات لاستیک در مجاورت نوک ترک صورت می گیرد و اهمیت پیدا می کند. ایجاد تنش سه محوری باعث اتساع ماتریس شده، شرایط لازم را برای پدیده حفره ذرات فراهم می کند. مناطق تغییر شکل عملکرد برشی در ماتریس به دلیل افزایش تمرکز تنش در اطراف ذرات لاستیک در هنگام بارگذاری افزایش می یابد [۶].

۲-۳ نانوذرات سیلیکا (SiO_2)

دو دهه قبل، زمانی که برای نخستین بار نانوذرات سیلیکا به رزین های اپوکسی افزوده شدند، هدف محققان این بود که این ذرات بر گرانروی اپوکسی تأثیر نگذارند؛ چرا که پرکننده های مرسوم در مقیاس ماکرو، گرانروی اپوکسی را به میزان قابل توجهی افزایش می دادند که سبب جلوگیری استفاده از آن ها در بسیاری از فرمول بندی ها می شد. کوچک بودن اندازه ذرات سیلیکا با نور مرئی تداخل نمی کند و شفاف به نظر

بازده برشی که توسط نیومن و استرلا مطرح شده قابل توجه است. پیشنهاد اصلی نظریه این است که تغییر شکل به صورت نوارهای برشی در حال وقوع است که در شرایط تمرکز تنش به دلیل حضور ذرات لاستیک ایجاد می شود. این پدیده به عنوان پایه اصلی جذب انرژی عمل کرده، بهبود مقاومت در برابر ضربه را سبب می شود. می توان هدف استفاده از ذرات لاستیک



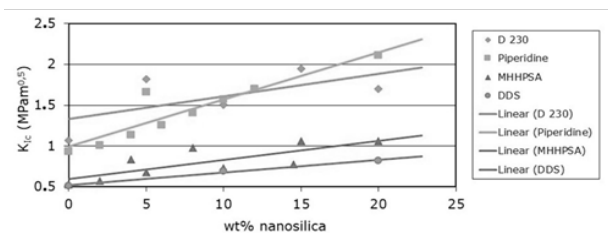
شکل ۲ تصاویر SEM از بدترین سطح شکست (نمونه ۴) و بهترین سطح شکست (نمونه ۹) در چسب اپوکسی تقویتی با ذرات لاستیک ضایعاتی و سیلیکا. (دو تصویر بالا مربوط به تصویربرداری از کناره و دو تصویر پایین در حالت بزرگ نمایی نزدیک است).

ماتریس اپوکسی ندارد؛ در حالی که افزودن ۱۰ درصد حجمی نانوذرات سیلیکا سبب افزایش مقدار مدول از ۳/۵ GPa به حدود ۴/۲ GPa و چقرمگی شکست از $1/11 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ به حدود $2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ شده است [۱۰].

در شکل ۳، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مربوط به نمونه‌های حاوی نانوذرات سیلیکا و همچنین SEM سطح شکست همان نمونه‌ها آورده شده است. در این بررسی سازوکار نوار برشی از اهمیت بیش تر و سازوکار رشد فضای خالی پلاستیک از اهمیت کم تری برخوردار است.

طبق بررسی‌های انجام شده، استفاده از نانوذرات، باعث القای انحراف ترک ماکروسکوپی و تغییر شکل پلاستیک در بخش جلویی نوک ترک شده است. ارزیابی انرژی شکست (G_{IC}) این مواد به کمک آزمون خمش سه نقطه‌ای نمونه شکاف دار در محدوده دمایی ۲۵ الی ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد انجام شده است. این بررسی حاکی از آن است که نانوذرات سیلیکا با ماتریس تغییر شکل یافته احاطه شده است. این احاطه شدن با ماتریس اپوکسی به گونه‌ای است که نانوذرات سیلیکا سبب حرکت ترک در سطح بین ماتریس و نانوذرات سیلیکا شده است.

شکل (۴) افزایش مدول را به عنوان تابعی از درصد نانوذرات سیلیکا برای رزین اپوکسی استاندارد DGEBA نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار مشخص شده، عامل پخت برای هر نمونه متفاوت است. دی‌آمینودی فنیل سولفون (DDS) بالاترین مقدار را ارائه می‌دهد و به دنبال آن متیل‌هگزا هیدروفتالیک اسیدانیدرید (MHHPA)، پلی‌اترآمین (D230) و پپیریدین قرار دارد. افزایش بیش تر مدول رزین پخت شده با افزایش میزان افزودن نانوذرات سیلیکا به صورت خطی است [۱۱]. ژانگ و همکاران، بهبود استحکام را در این آزمایش‌ها به دلیل توزیع یکنواخت ذرات سیلیکا در رزین نسبت داده که ممکن است تمرکز تنش را که عاملی برای تخریب است، کاهش دهد. احتمالاً به دلیل کاهش برهم‌کنش میان نانوذرات و ماتریس رزین اپوکسی، بهبود چقرمگی در کرنش‌های پایین تر بیش تر

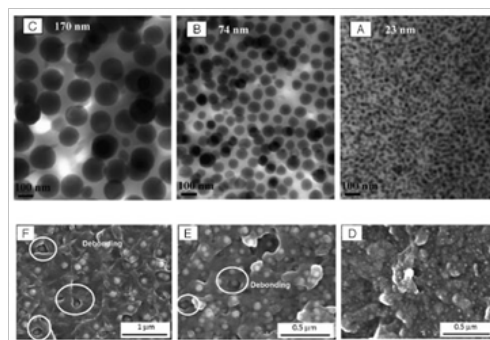


شکل ۴ مقاومت به شکست رزین اپوکسی DGEBA با استفاده از فاکتور شدت تنش به عنوان تابعی از نانوذرات سیلیکا برای عوامل پخت مختلف.

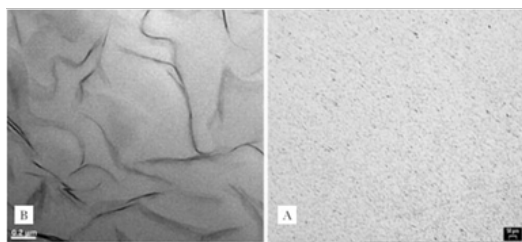
می‌رسد. این مورد برای سامانه‌های پخت با استفاده از اشعه بسیار مهم است؛ همچون رزین‌های اپوکسی سیکلو آلیفاتیک که در استریولیتوگرافی استفاده می‌شود.

طی آزمایشی توسط ژانگ و همکاران برای بررسی تأثیر نانوذرات سیلیکا، تصاویری از سطح شکست رزین اپوکسی بر پایه دی‌گلیسیدیل اتر بیسفنول‌آ (DGEBA) حاوی نانوذرات سیلیکا با درصد حجمی ۱۰ درصد به کمک SEM تهیه شد. این تصاویر نشان می‌دهد که فرورفتگی‌های کوچک عامل اصلی در سازوکار اتلاف انرژی و چقرمگی است. آن‌ها دریافتند که در سطح شکست، نانوذرات از ماتریس اپوکسی جدا شده، حفره‌هایی را ایجاد کرده‌اند [۷].

در مطالعات دیگری پیشنهاد شده که افزایش چقرمگی در چسب تقویت شده با نانوذرات را می‌توان با مدل رشد فضای خالی پلاستیک توجیه کرد [۸]. دیدگاه اخیر که حاصل بررسی‌های جانسون است، کمی بعد توسط هسی و همکاران اصلاح شد. آن‌ها به طور تجربی مشاهده کردند که تنها حجم کوچکی از نانوذرات قادر به جدا شدن و شروع رشد در فضای خالی پلاستیک هستند [۹]. طبق آزمایش‌های مشابهی که انجام شده این نتیجه قابل‌دستیابی است که تعیین دقیق سازوکار ضربه‌پذیری در سامانه‌های اپوکسی تقویت شده با نانوذرات سیلیکا همچنان نیاز به بررسی بیش تری دارد؛ چرا که هیچ یک از مدل‌ها به تنهایی گویای چگونگی ضربه‌پذیری رزین‌های اپوکسی پر شده با ذرات سیلیکا نیستند. در پژوهش پیرسون و همکارانش، تأثیر اندازه ذرات سیلیکا بر روی چقرمگی چسب‌های اپوکسی بررسی شد. این نانوذرات در اندازه‌های ۲۳، ۷۴ و ۱۷۰ نانومتر بودند. ملاحظه شد که اضافه کردن ذرات سیلیکا با هر اندازه‌ای، تأثیر زیادی بر روی دمای انتقال شیشه‌ای



شکل ۳ تصاویر TEM از نانوذرات سیلیکا با ابعاد ۲۳ نانومتر (A)، ۷۴ نانومتر (B) و ۱۷۰ نانومتر (C) در چسب اپوکسی و تصاویر SEM از سطح شکست نمونه‌های حاوی نانوذرات سیلیکا با ابعاد ۲۳ نانومتر (D)، ۷۴ نانومتر (E) و ۱۷۰ نانومتر (F).



شکل ۵ تصاویر SEM از سطح شکست چسب اپوکسی بدون نانوذرات (A) و شامل نانوذرات (B).

هیدروکسیل ماتریس پلیمری و در نتیجه سبب تشکیل پیوندهای هیدروژنی در سامانه می شود.

در شکل ۵ سطح شکست نشان داده شده است. در شکل (A) برای اپوکسی فاقد نانوذره، سطح شکست تک فاز و صافی را ایجاد کرده که نشان دهنده شکننده بودن این نمونه است. در شکل (B) نانوذرات به خوبی در سطح ماتریس پخش شده و برهم کنش های مناسبی را با ماتریس پلیمری ایجاد کرده است. بنابراین زمانی که در سامانه ترکی ایجاد می شود، نانوذرات کلسیم کربنات از مسیر جدا شدن اپوکسی و نانوذرات باعث افزایش انتشار ترک شده و مقدار زیادی انرژی جذب می شود که نهایتاً چقرمگی شکست بهبود می یابد.

در تحقیق دیگری، لی و همکاران تأثیر نانوذرات کلسیم کربنات را بر روی خصوصیات مکانیکی رزین اپوکسی، بررسی کردند [۱۳]. آن ها دریافتند زمانی که ۶ درصد وزنی نانوکلسیم کربنات به اپوکسی افزوده شود، مقاومت در برابر ضربه و مدول خمشی کامپوزیت به طور چشمگیری افزایش می یابد. نتیجه ای مشابه از پژوهش های هی و همکارانش به دست آمد. در مطالعات او مقدار کمی کلسیم کربنات (بین ۲ الی ۶ درصد وزنی) توانست علاوه بر ثبات حرارتی، چقرمگی را به میزان قابل توجهی بهبود دهد. در ادامه، لی متوجه شد ریزساختار، اندازه و میزان نانوذره به طور مستقیم بر روی اندرکنش سطحی میان ماتریس پلیمری و نیز تقویت کننده تأثیر می گذارد.

تا به امروز تحقیقات زیادی بر روی کامپوزیت های اپوکسی حاوی نانوذرات کلسیم کربنات و سایر افزودنی های معدنی انجام شده است؛ اما به ندرت اثر ریزساختار نانوذرات بر خواص مکانیکی اپوکسی ها مورد توجه قرار گرفته است. علاوه بر این، توزیع نانوذرات با ریز ساختارهای گوناگون (نظیر کروی، الیافی، لایه ای و غیره) در ماتریس متفاوت است. زوتی و همکاران، سامانه اپوکسی را با استفاده از کلسیم کربنات میله ای و مکعب مانند مورد بررسی قرار دادند. شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ SEM را از کامپوزیت های اپوکسی نشان می دهد.

بوده است و در سرعت کرنش های بالاتر، میزان کمتری داشته است. مشابه همین آزمایش را دیمیتریف و همکاران او نیز با هدف مدل سازی رفتار فشاری اپوکسی تکرار کردند؛ اما این بار از DGEBA با تراکم اتصالات عرضی کم تر استفاده شد. مدل سازی دیمیتریف با نتایج تجربی به طور خوبی هماهنگ بود و آن ها نیز افزایش چقرمگی را به اتصالات مناسب میان نانوذرات و اپوکسی نسبت دادند.

ذرات لاستیکی به میزان ۲ الی ۴ برابر می توانند ضربه پذیری اپوکسی را بهبود بخشند؛ این در حالی است که مقاومت به دست آمده از نانوذرات سیلیکا با ۱۰ درصد وزنی، ۵۰ درصد افزایش یافته است. رین و همکاران او گزارش کرده اند که انرژی شکست مخلوط پخت شده با انیدرید DGEBA و دی گلیسیدیل هگزان دیول (HDDGE) با افزودن ۲۴ درصد وزنی سیلیکا، دو برابر می شود.

۳-۳ نانوذرات کلسیم کربنات (CaCO₃)

نانوذرات کلسیم کربنات به عنوان یکی از ارزان ترین مواد پرکننده غیرآلی در شکل های مختلف معدنی نرم آهک، گچ سفید و سنگ آهک، به طور تجاری مورد استفاده قرار می گیرند. کلسیم کربنات به دلیل سمیت کم و اثرات زیست محیطی اندک در مواد پلیمری، مورد استفاده قرار می گیرد و نقش آن ها به عنوان بهبوددهنده ضربه پذیری در پلیمرهای گرمانرم، عامل هسته زایی در پلیمر شدن امولسیون و پودر افزودنی برای کنترل جریان است. نانوذرات کلسیم-کربنات دارای نسبت منظر کم و مساحت سطح ویژه زیادی هستند. این پدیده سبب برهم کنش قوی بین سطحی میان ذرات و ماتریس پلیمری می شود. سطح عامل دار و فعال این ذرات باعث کلوخه شدن آن ها می شود؛ بنابراین در بیش تر کاربردها از روش پلیمر شدن آبی یا اصلاح سطح ذرات برای بهبود پخش آن ها استفاده می شود. برای اصلاح سطح نانوذرات کلسیم کربنات، عموماً از ترکیبات آلی چون استئاریک اسید استفاده می شود.

در پژوهشی توسط پارک و همکاران، مقادیر چقرمگی شکست (K_{IC}) نمونه هایی بر حسب مقادیر مختلف نانوذرات کلسیم کربنات بررسی شد [۱۲]. آن ها دریافتند که چقرمگی شکست رزین اپوکسی سه عاملی فاقد نانوذرات با مقدار $0.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ شکننده است اما در حالت تقویت شده با ۶ درصد وزنی از این نانوذره، این خاصیت تا ۴۰ درصد بهبود یافته و به مقدار $0.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ رسیده است. اضافه شدن نانوذرات در ماتریس اپوکسی باعث برهم کنش بین مولکولی میان گروه های کربونیل یا هیدروکسیل موجود در سطح نانوذره و گروه های

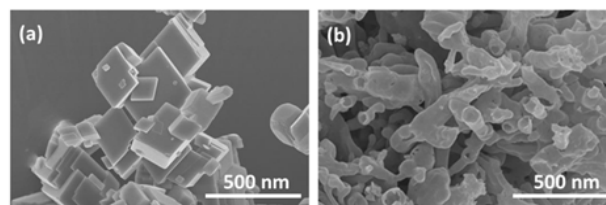
در پژوهشی دیگر، کیم و همکاران اثر نانوذرات رس و دوده را بر چقرمگی رزین اپوکسی در دمای اتاق بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که به دلیل مقاومت نانوذرات در برابر تنش وارد شده به سامانه و سازوکار پوسته پوسته شدن ذرات، ۲۰ و ۵۰ درصد بهبود در چقرمگی اپوکسی تنها با افزودن ۰/۵ و ۳ درصد وزنی از خاک رس حاصل می‌شود.

پژوهشگرانی از جمله هی و همکاران، نانوکامپوزیت اپوکسی-نانو خاک رس را با ساختار لایه لایه و طی فرایند دوغابی آماده کردند [۱۴]. در این آزمایش سازوکار چقرمه سازی رزین اپوکسی DGEBA به کمک نانوذرات خاک رس بررسی شد. در شکل ۷ ریزساختارهای این سامانه با استفاده از میکروسکوپ نوری و الکترونی عبوری مطالعه شده که پخش یکنواخت و تصادفی ذرات نانو در رزین اپوکسی را نشان می‌دهد. البته روش آمیزه کردن دوغابی برای لایه لایه سازی و همچنین پراکنش ذرات خاک رس موثر بوده است.

بررسی‌های حاصل از این پژوهش نشان داد که اضافه کردن نانوذرات خاک رس به طور یکنواخت و در مقدار ۵ درصد وزنی، سبب افزایش مدول یانگ از ۱/۹۶ GPa به ۲/۷۴ GPa شده است؛ اما مقدار انرژی شکست و چقرمگی در ۲/۵ درصد وزنی به حداکثر مقدار خود رسیده، سبب بهبود این خواص از مقدار ۰/۷ MPa.m^{0.5} و ۲۲۱۶ J.m⁻¹ به ۱/۲۶ MPa.m^{0.5} و ۱۱۲۶۰ J.m⁻¹ می‌باشد.

جدول ۲ مقادیر چقرمگی شکست نانوکامپوزیت اپوکسی-رس بر اساس میزان نانوذره.

محقق	نوع کامپوزیت	مقدار رس (بر ۱۰۰ واحد)	K _{IC} (MPa.m ^{0.5})
		۰	۰/۵۲
لیو و همکاران	اپوکسی - نانو رس	۱	۰/۷۵
		۲	۰/۷۹
		۴	۰/۸۸
		۰	۰/۷۵
		۰/۵	۰/۹
		۱	۱
کیم و همکاران	اپوکسی - نانو رس	۱/۵	۱/۸۸
		۲	۱/۸۷
		۲/۵	۱/۹
		۳	۱/۱



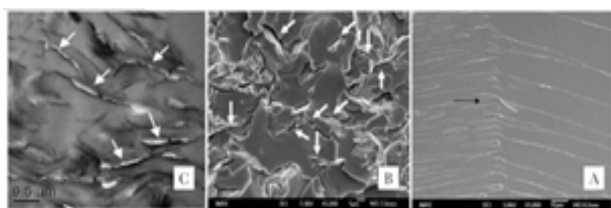
شکل ۶ تصاویر SEM از نانوذرات کلسیم کربنات مکعبی (a) و میله‌ای (b).

ذرات حاضر در شکل a مکعب‌هایی با طول ضلع حدود ۴۰۰ نانومتر هستند؛ در حالی که ذرات شکل b میله‌هایی با قطر ۵۰-۱۰۰ نانومتر و طول تقریبی ۵۰۰ نانومتر هستند. در مقایسه با نانوذرات کلسیم کربنات مکعبی، پخش نانوذرات میله‌ای بهتر است؛ همچنین ارتباط میان نانوذرات بهبود یافته، پدیده تجمع ذرات مشاهده نمی‌شود. پخش خوب به این معنی است که ذرات نانو به طور یکنواخت در ماتریس رزین اپوکسی پراکنده می‌شوند؛ در نتیجه کامپوزیت هنگام قرار گرفتن در معرض ضربه، میکرو ترک‌ها و تغییر شکل پلاستیک بیش تری ایجاد می‌کند و انرژی، ضربه بیش تری را برای شکست نیاز خواهد داشت. بنابراین مقاومت ضربه کل سامانه بهبود پیدا می‌کند.

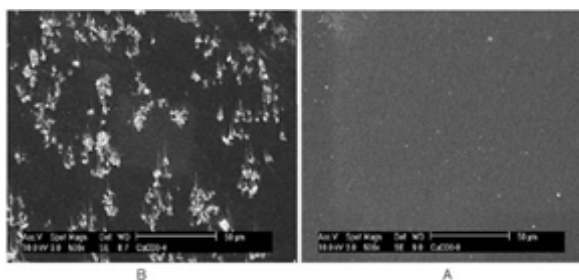
۳-۴ نانوذرات خاک رس (Nano Clay)

استفاده از ذرات خاک رس به دلیل سهولت فرآوری و کاربردهای گسترده در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-نانو خاک رس، مورد توجه محققان واقع شده است. طی آزمایش‌های انجام شده، استفاده از نانوذرات خاک رس باعث بهبود خواصی نظیر مدول، مقاومت گرمایی، استحکام، ناتراوایی گاز و البته کاهش ضریب انبساط حرارتی و اشتعال پذیری می‌شود. می‌توان عامل اصلی این پدیده‌ها را در برهم کنش بین سطحی قوی بین ماتریس اپوکسی و نانوذرات خاک رس جستجو کرد.

لیو و همکاران، کامپوزیت‌های حاوی ذرات خاک رس و اپوکسی را تهیه کرده، با استفاده از میکروسکوپ TEM و SEM، ترکیب و پخش لایه‌های رس را مطالعه کردند. بررسی‌های DMA افزایش مدول ذخیره و کاهش دمای انتقال شیشه‌ای را به علت حضور نانوذرات رس تأیید کرد. طبق نتایجی که در جدول ۲ گزارش شده، افزایش مقاومت به شکست و فاکتور شدت تنش K_{IC}، اثر چقرمگی ذرات رس را نشان می‌دهد. تغییرات بسیار زیاد از سطح شکست صاف به سطح زبر یا خشن به دلیل افزودن نانوذرات خاک رس، با تصاویر SEM مشاهده شده است و تغییر شکل پلاستیک را ثابت می‌کند. این نانوذرات دویعدی به عنوان مانع عمل کرده، مسیری پر پیچ و خم را برای رشد ترک ایجاد می‌کند و می‌تواند سبب مهار شکست در توده اپوکسی شود.



شکل ۸ تصاویر SEM از سطح شکست چسب اپوکسی: بدون پرکننده (A)، تقویت شده با ۲/۵ درصد وزنی نانو خاک رس (B) و تصویر TEM از اپوکسی تقویت شده حاوی ۲/۵ درصد وزنی نانو خاک رس (C).



شکل ۷ تصاویری از نانوکامپوزیت خاک رس و اپوکسی تهیه شده با میکروسکوپ نوری (A) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (B).

متفاوتی داشته باشند. در پژوهشی توسط گود و همکاران، از چسب اپوکسی بر پایه دی گلیسیدیل اتریسیفنول آ (DGEBA) با ۱۷۸ اکی والان گرم گروه اپوکسید به همراه عامل پخت ۴-۴ دی آمینودی فنیل متان استفاده شد [۱۵]. علاوه بر آن‌ها، از نانولوله‌های کربن و همچنین نانوالیاف کربن به منظور تقویت سازی اپوکسی نیز استفاده شده است. رفتار سطح لایه‌ها بر طبق روشی معروف به پخش سنگ ریزه (Grit Blasting) و همچنین اتمسفر پلاسما (Atmospheric Plasma) بررسی شد. در روش پخش سنگ ریزه (GB) از دستگاه پخش ذرات Guyson به صورت خشک استفاده شده است. برای روش پلاسما نیز از نازل چرخان استفاده شد؛ به این ترتیب که فاصله بین سطح لایه و نازل پلاسما ۷ میلی متر بود.

بر اساس شکل ۹ میزان انرژی شکست بر حسب طول ترک برای اپوکسی خالص، اپوکسی تقویت شده با نانوالیاف و نیز اپوکسی تقویت شده با نانولوله‌های کربن به دست آمد. دو نوع شکست قابل مشاهده است: گسترش پایدار و لغزش شکست. چسب تقویت شده با CNF یا CNT مقدار G_{IC} بالاتری را نشان می دهد. متوسط مقادیر رشد G_{IC} در جدول ۳ نشان داده شده است.

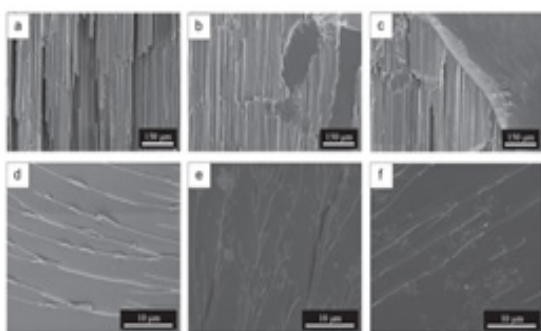
در اتصالات این چسب، تأثیر نانوالیاف و نانولوله‌ها مشابه است و انرژی شکست را ۲۴ الی ۲۶ درصد افزایش داده است. برای توضیح این بهبود باید سطح شکست را مشخصه یابی کرد. در مقیاس میکروسکوپی چسب تقویت شده با نانولوله‌های کربن، نوع شکست، ترکیب ۵۰ درصدی از چسبندگی و لایه لایه‌ای شدن است. در چسب تقویت شده با CNF، شکست تقریباً ۲۵ درصد از نوع چسبندگی و ۷۵ درصد لایه لایه‌ای شدن است. برخی از نانوالیاف کربنی و نانولوله‌های کربنی به صورت منفرد وجود دارند، اما بیشتر آن‌ها کلوخه‌هایی با اندازه متغیر هستند که به طور همگن در چسب اپوکسی توزیع می شوند. افزودن نانوالیاف کربن باعث افزایش تناسب لایه لایه شدن شکست در

2632 J.m^{-1} شده است. تغییر شکل و نیز سازوکار شکست با کمک میکروسکوپ‌های SEM و TEM ناحیه نوک ترک و منطقه آسیب دیدگی بررسی شده‌اند.

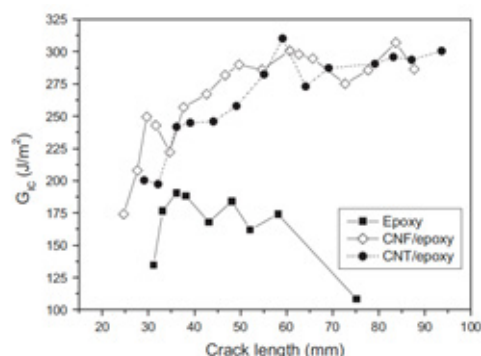
همان طور که دیده می شود، سطح شکست چسب در مقایسه با نمونه فاقد پرکننده، به طور قابل توجهی ناهموارتر و همراه با بخش‌های فلسی شکل است. این پدیده به دلیل هدایت ترک برای انتشار در طول مسیر پر پیچ و خم از طریق لایه‌های نانو خاک رس است. در شکل ۸ ترک‌های بسیاری در محل بین بخش‌های فلسی شکل مشاهده می شود که با پیکان سفید مشخص شده است (شکل B). وجود این، ترک‌ها بیان کننده رفتار تمرکز تنش از سوی نانو ذرات است که باعث به وجود آمدن تعداد زیادی ترکچه‌های ریز تحت بار اعمال شده است. همچنین طبق شکل ۸ (C)، ترک‌های اولیه شامل چندین حفره ناپیوسته است که این حفره‌ها با لایه‌هایی همراه هستند. این ریزترک‌ها هم در طول ناحیه بین سطحی ماتریس و خاک رس و هم درون صفحات کوچک از راه لایه لایه شدگی تشکیل شده است. بنابراین می توان چنین برداشت کرد که تغییر شکل تعداد زیادی از ریزترک‌ها و افزایش در مساحت سطح شکست ناشی از انحراف ترک، سازوکار اصلی در بهبود ضربه پذیری چسب اپوکسی با نانو ذرات خاک رس است. هی و همکاران او در این مطالعه ثابت کردند که در سامانه‌های اپوکسی-نانو خاک رس، هیچ یک از سازوکارهای تغییر شکل پلاستیکی و الحاق ترک‌ها موثر نبوده‌اند. در نتیجه تشکیل ریزترک‌های زیاد و نیز افزایش مساحت سطح شکست، ناشی از انحراف ترک، سازوکار اصلی در نانوکامپوزیت‌های اشاره شده است.

۳-۵ نانولوله‌های کربن (CNT)

نانولوله‌های کربنی دارای ساختارهای متنوع تک و چنددیواره هستند؛ بنابراین می توان انتظار داشت در سازوکار چقرمه سازی و همچنین مقدار تغییر خواص چسب‌های اپوکسی، تأثیر



شکل ۱۰ تصاویر SEM از اپوکسی تقویت شده با الیاف کربن.



شکل ۹ میزان انرژی شکست بر حسب طول ترک.

مختلف را نشان می‌دهد. این کلوخه‌ها تأثیر مخرب بر رفتار مکانیکی چسب تقویت شده اپوکسی با نانوالیاف کربن دارد. با وجود چنین پیشامدی، انرژی شکست اندازه‌گیری شده از این چسب نسبت به چسب بدون نانو مقدار بالاتری را نشان می‌دهد. این پیشرفت به فعال شدن میکروسازوکارهای بیرون کشیدگی و تشکیل الیاف مشاهده شده در سطح شکست چسب تقویت شده با نانوالیاف نسبت داده می‌شود. درباره چسب تقویت شده با نانولوله‌های کربنی، هیچ تفاوتی در حالت شکست ماکروسکوپی در مقایسه با چسب بدون نانو وجود ندارد. این گزارش حاکی از آن است که افزایش G_{IC} به دلیل ایجاد سازوکارهای جدید اتلاف انرژی هنگام انتشار ترک از طریق چسب است. در بزرگ‌نمایی بیش‌تر در سطح شکست، نانولوله‌های بیرون زده از سطح وجود دارد (شکل ۱۰c). این نشان می‌دهد که در طول آزمایش اتصالات چسب با این تقویت کننده نانو، سازوکار بیرون زدگی ناشی از انرژی اتلاف‌های

چسب فاقد نانوذره می‌شود که به معنای بهبود چقرمگی چسب است. نانولیف‌های کربنی به دلیل مدول بالا، مانع پیش‌روی ترک خواهد شد که برای این فرایند (ایجاد ترک) نیاز به انرژی بالاتری است.

در شکل a ۱۰، نانوالیاف با قطرهای مختلف که از سطح بیرون زده‌اند مشاهده می‌شود. در این مورد بیرون آمدن، کامل شده؛ همچنین سوراخ‌های دایره‌ای وجود دارد که مربوط به نانوالیاف کشیده شده است. از هم‌گسیختگی بین این نانوالیاف و چسب اپوکسی نشان می‌دهد که چسبندگی میان این دو جزء خیلی خوب نبوده است. رشد آغاز شده حفره پلاستیک در ماتریس اپوکسی به وسیله از هم‌گسیختگی میان نانوالیاف کربن و رزین، سازوکار دیگری از اتلاف انرژی است. در واقع این امر، سازوکار اصلی برای بهبود ضربه‌پذیری از رزین‌های اپوکسی تقویت شده با نانوذره است. شکل b ۱۰، کلوخه‌های تشکیل شده از نانوالیاف با اندازه‌های

جدول ۳ اطلاعات مربوط به متوسط مقادیر رشد G_{IC} بر حسب طول ترک.

رفتار سطح	چسب		
	اپوکسی	اپوکسی/نانو الیاف کربن	اپوکسی/نانو لوله کربن
پخش سنگریزه	۷۱۲/۸±۴۴/۳	۵۷۲/۵±۹/۱	۲۷۰/۱±۱۱/۰
	۵۰ درصد چسبندگی	۲۵ درصد چسبندگی	۵۰ درصد چسبندگی
پلاσμα	۱۶۶/۱±۱۸/۴	۱۷۳/۹±۳۶/۱	۲۳۱/۱±۳۰/۴
	۹۵ درصد چسبندگی	۹۰ درصد چسبندگی	۵۰ درصد چسبندگی
	۵ درصد لایه لایه‌ای شدن	۱۰ درصد لایه لایه‌ای شدن	۵۰ درصد لایه لایه‌ای شدن

است [۱۹]. باتوجه به خواص بسیار خوب نانوصفحات گرافن، پخش آن‌ها با درصدوزنی‌های خیلی کم سبب افزایش خواص ماتریس پلیمری خواهد شد؛ به همین دلیل عامل افزایش نیافتن استحکام برشی در کسر وزنی‌های بالاتر از ۱ درصد نانوصفحات گرافن را می‌توان در تجمع نانوصفحات گرافن جستجو کرد که سبب تمرکز تنش می‌شوند. در نتیجه می‌توان انتظار داشت که توده‌های صفحات گرافن به‌طور معمول در رزین‌های اپوکسی، در کسر وزنی بالاتر از ۱ درصد تشکیل می‌شود [۲۰].

در تحقیقی که کوراتکار و همکارانش انجام دادند، چقرمگی یک نمونه رزین اپوکسی بر پایه بیس فنول آ (DGEBA) تقویت شده با ذرات گرافن مورد بررسی قرار گرفت [۲۱]. میزان انرژی ضربه‌پذیری در این نمونه در حدود ۵۳ درصد نسبت به حالت خالص رزین اپوکسی که چقرمگی کم‌تر از $1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ دارد، به‌دست آمد. آن‌ها همین آزمایش را برای ۲ نمونه رزین اپوکسی مشابه انجام دادند که به جای صفحات گرافن، از نانولوله‌های کربن تک‌دیواره و نانولوله‌های چنددیواره به میزان ۱ درصد وزنی به‌منظور تقویت رزین استفاده شده است. نتایج حاصل از این آزمون نشان داد که ضربه‌پذیری نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره به میزان ۱۴ درصد و نمونه حاوی ذرات چنددیواره نانولوله کربن تقریباً ۲۰ درصد بهبود یافته است.

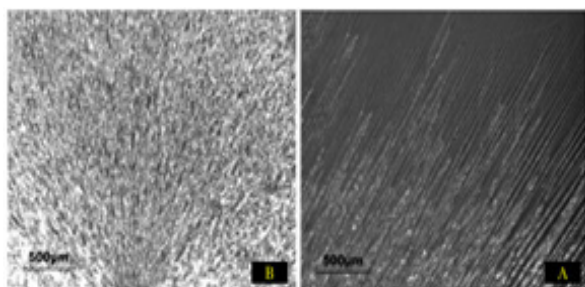
همچنین میزان انرژی شکست نانوکامپوزیت اپوکسی-نانو لوله‌های کربنی تک‌دیواره ۴۵ درصد، نانوکامپوزیت اپوکسی-نانولوله‌های کربن چنددیواره ۶۶ درصد و نانوکامپوزیت اپوکسی-گرافن ۱۲۶ درصد به نسبت رزین اپوکسی اولیه افزایش داشته است.

تصویر نشان داده شده از TEM حاکی از سازوکار تشکیل پل در ترک بوده است. حین رشد ترک، انرژی از طریق بیرون‌زدگی نانولوله‌ها از ماتریس اپوکسی اتلاف می‌شود. این امر موجب کم شدن سرعت رشد ترک می‌شود؛ اگرچه در نانوکامپوزیت‌های شامل ذرات گرافن، چنین رفتاری مشاهده نشده است. این موضوع نشان‌دهنده تفاوت سازوکار افزایش چقرمگی در این نمونه نسبت به نمونه‌های حاوی نانولوله‌های کربن است. چقرمگی ممکن است در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-نانو ذرات گرافن از مدل انحراف ترک باشد که بر طبق آن، وقتی ترک اولیه با ذرات سخت روبرو می‌شود، دچار پیچش و مورب شدن خواهد شد. این پدیده باعث افزایش مساحت سطح شکست شده که سرانجام در مقایسه با اپوکسی‌های فاقد نانوذرات گرافن، انرژی بیشتری را جذب می‌کند. در شکل ۱۲، تصاویر مربوط به آزمایش میکروسکوپ نوری از سطح شکست

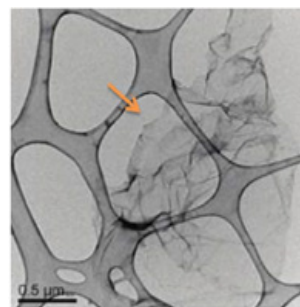
طول شکست فعال شده است. با این‌که نانولوله‌ها کاملاً خارج نشده اما هیچ حفره‌ای در مناطق مشخصه‌یابی شده پیدا نشد. در حقیقت این‌که نانولوله‌های کربن کاملاً از ماتریس خارج نشده‌اند، نشان‌دهنده چسبندگی بین سطحی خوب میان نانولوله و ماتریس است. شکل ۱۰d ترک‌های دیواره‌های داخلی تولیدشده در لایه‌های چسب را نشان می‌دهد. در دو دیواره می‌توان کلوخه‌های کوچک و مجموعه‌ای از نانولوله‌های پراکنده را مشاهده کرد. این تصویر نشان می‌دهد که ترک از کلوخه عبور کرده و ابتدا باعث ازهم‌گسیختگی و سپس شکست نانولوله‌های کربنی شده است. شایان ذکر است که نانولوله‌های کربنی به‌خوبی در ماتریس پراکنده شده است. این‌ها احتمالاً در سازوکارهای اتصال دادن شرکت داشته‌اند اما در نهایت تنش زیاد سبب شکست نانولوله‌های کربن شده است. این رفتار توسط جوینی و همکاران نیز گزارش شده است [۱۶].

۳-۶ نانوذرات گرافن (Graphene)

گرافن از دسته مواد کربنی مثل نانولوله‌های کربن است که خواص گرمایی و الکتریکی بسیار خوبی دارد. به‌عنوان مثال، مدول بالا (1 TPa)، ضریب رسانش حرارتی بسیار زیاد ($5000 \text{ W} \cdot \text{mK}^{-1}$)، مقاومت مطلوب در برابر شکست (125 GPa) و همچنین نسبت‌منظر به مساحت سطح بالا ($2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) از جمله این خواص است [۱۷]. نانوصفحات گرافن (GNP) دارای ساختار دوبعدی هستند که می‌توان آن‌ها را به‌صورت عمده از گرافیت‌های کم‌ارزش‌تر تولید و به‌عنوان تقویت‌کننده در ماتریس کامپوزیت‌های پلیمری استفاده کرد. سطح ویژه گرافن در مقایسه با نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره بیش‌تر است؛ بنابراین می‌توان درباره تغییر ویژگی‌های ماتریس پلیمری با افزودن مقدار اندکی از گرافن امیدوارتر بود. برخلاف این ویژگی‌ها، پخش نانوصفحات گرافن به‌دلیل خواص تقویت‌کنندگی بسیار بالایی که دارند دشوار بوده، خواص مکانیکی کلوخه‌های صفحات گرافن ضعیف است. بیشتر صفحات گرافنی به‌صورت توده‌اند؛ بنابراین قادر به تعامل با ماتریس پلیمری نیستند و نمی‌توان از ظرفیت‌های مکانیکی آن‌ها به‌طور کامل استفاده کرد. افزایش خواص اپوکسی، تأثیر یافته از میزان اتصالات سطحی و همچنین انتقال تنش در نانوکامپوزیت اپوکسی-گرافن است [۱۸]. طبق گزارشات منتشر شده، بیش‌ترین بهبود در مقاومت برشی اتصالات چسب اپوکسی و نانوصفحات گرافن، ۵۰ الی ۶۰ درصد به‌دست آمده که در اثر افزودن ۰/۵ الی ۲ درصد وزنی از آن به ماتریس اپوکسی بوده



شکل ۱۲ تصاویر TEM از سطح شکست نمونه های اپوکسی: بدون نانوذره گرافن (A)، شامل نانوذره گرافن (B).



شکل ۱۱ تصویر TEM از رزین اپوکسی تقویت شده بر پایه بیسفنول آ و نانوذرات گرافن.

در تحقیقی دیگر، کیان و همکاران او بر روی تأثیر گرافن و مشتقات آن بر چقرمگی اپوکسی های گرماسخت مطالعه کردند. مواد گرافنی با ساختارهای متنوع و گروه های عاملی در سطح، توسط روش پلیمرشدن درجا در رزین اپوکسی قرار گرفتند. اکسیدگرافن و اکسیدگرافن اصلاح شده به کمک آمین بوتادی ان آکریلونیتریل (ATBN) برای بهبود پخش صفحات گرافن در اپوکسی و افزایش چسبندگی سطحی استفاده شد. استفاده از گرافن به میزان کمتر از ۰/۱ درصد وزنی، تأثیرات قابل توجهی بر چقرمگی اپوکسی داشته است. سازوکار میکرو ترک ها بر اساس تصاویر میکروسکوپی از سطوح شکسته شده ارائه شد. به دلیل تمرکز تنش، نانوذرات گرافن ممکن است ترکچه هایی برای جذب انرژی شکست ایجاد شوند. همچنین بالاتر از غلظت مشخصی از گرافن، انعطاف پذیری ریزترک ها سبب سهولت رشد ترک و کاهش مقاومت در برابر شکست می شود. انحراف ترک ها و شکل سوزنی شکل آن ها احتمالاً به افزایش آهسته مقاومت در مقابل شکست در تنش های بالاتر کمک خواهد کرد.

۷-۳ نانوذرات آلومینا (Al_2O_3)

یکی از نانوذرات پرکاربرد برای چقرمه سازی، اکسید آلومینیم است؛ به عنوان عامل تقویت کننده برای بهبود مقاومت ضربه در رزین های اپوکسی استفاده می شود. در مطالعه ای توسط ژائو و همکاران، مقاومت در برابر شکست و همچنین میزان ترک خوردگی ناشی از خستگی اپوکسی تقویت شده با نانوذرات آلومینا مورد بررسی قرار گرفت [۶]. از دیدگاه آن ها تغییرات ایجاد شده در سازوکار چقرمه شدن به دلیل برهم کنش های میان نانوذرات و ماتریس پلیمری است. طی این پژوهش، هیچگونه بهبودی در مقاومت به ضربه مشاهده نشد اما با افزایش آلومینا به همراه APTES آلومینا (۳-آمینو پروپیل تری اتوکسیلان-آلومینا)، مقاومت به ترک خوردگی ناشی از خستگی افزایش یافت.

نمونه های حاوی ذرات گرافن با اپوکسی تقویت نشده نشان داده شده است. از این تصاویر می توان متوجه شد که سازوکار انحراف ترک، مدل اصلی اتلاف انرژی است.

کوراتکار و همکاران دریافتند که تنها با اضافه کردن ۰/۱۲۵ درصد وزنی گرافن به اپوکسی، میزان ضربه پذیری تا ۶۵ درصد افزایش خواهد یافت؛ در حالی که اگر همین میزان بهبود در چقرمگی با استفاده از ذرات سیلیکا (SiO_2) مد نظر باشد، می بایست ۱۴/۸ درصد وزنی از سیلیکا را اضافه کرد که ۱۲۰ برابر بیش تر از مقدار وزن گرافن است.

همچنین برای رسیدن به این مقدار از تقویت شدگی در رزین اپوکسی با استفاده از نانولوله های کربنی، به وزنی بیش تر معادل ۴ برابر گرافن نیاز خواهد بود. آزمایش های مشابه این تحقیق بر روی گرافن انجام شده اما تاکنون نظر یکسانی درباره علت دقیق چقرمه سازی به دست نیامده است. بنابراین محققان همچنان در حال بررسی این موضوع هستند.

علاوه بر خود گرافن، مشتقات آن نظیر اکسیدگرافن (GO) به عنوان عامل موثر برای تقویت خصوصیات مکانیکی و افزایش چقرمگی در اپوکسی معرفی شده است [۶]. کیو و همکاران دریافتند که وجود اکسیدگرافن با ایجاد مقدار زیادی تغییر شکل پلاستیک، ایجاد ترک را به تأخیر می اندازد. چاترجی و محققان نتیجه گرفتند که هر چه اندازه ذرات گرافن بزرگ تر باشد، عملکرد ضربه پذیری بهتر خواهد بود. از طیف سنجی رامان برای بررسی ساختار و تغییر شکل گرافن استفاده شده است که به کمک این روش می توان مقدار لایه های موجود در فیلم های گرافنی را نیز محاسبه کرد. علاوه بر این، برای بررسی چگونگی انتقال تنش میان ماتریس اپوکسی و نانوذرات در طی فرایند پخش تنش، از این روش استفاده شد. گزارش چاترجی نشان می دهد که چسبندگی شدید سطحی بین نانوذرات و سامانه رزینی در کامپوزیت، خواص را کاملاً بهبود می بخشد.

جدول ۴ مقادیر چقرمگی شکست و انرژی برای درصدهای متفاوت افزودن نانوذرات آلومینا در اپوکسی

محقق	نوع کامپوزیت	مقدار آلومینا (بر ۱۰۰ واحد)	K_{IC} (MPa.m ^{0.5})	G_{IC} (J.m ⁻²)
ژائو و همکاران	اپوکسی-آلومینا	۰	۰/۹۰±۰/۰۷	۲۲۷±۱۶/۹
		۵	۱/۰۰±۰/۰۵	۲۳۷±۱۱/۹
		۱۰	۱/۰۳±۰/۰۴	۲۳۹±۹/۳
		۱۵	۱/۰۵±۰/۰۷	۲۴۲±۱۶/۱
		۲۰	۱/۰۳±۰/۰۴	۲۳۰±۸/۹
اپوکسی-APTES آلومینا		۵	۱/۰۲±۰/۰۲	۲۶۲±۵/۱
		۱۰	۱/۰۹±۰/۰۶	۲۸۶±۱۵/۷
		۱۵	۱/۱۰±۰/۰۷	۲۸۶±۱۸/۲
		۲۰	۱/۰۸±۰/۰۶	۲۶۴±۱۴/۷
اوپلت و همکاران	اپوکسی-آلومینا	۰	۰/۸۷±۰/۰۵	۲۰۱/۱
		۰/۱۵	۱/۰۱±۰/۰۳	۲۵۶/۹
		۰/۵	۱/۰۱±۰/۰۴	۲۵۶/۴
		۱/۵	۱/۱۲±۰/۰۶	۲۹۵/۹

ذرات تقویت کننده در ماتریس اپوکسی سبب مقاومت بهتر در برابر شکستگی خواهد شد.

۴ نتیجه گیری

با این که امروزه استفاده از چسب های اپوکسی در صنایع مختلف نظیر خودروسازی، هوافضا، ساختمان سازی و تولید قطعات الکترونیکی بسیار رایج شده است و به عنوان راه حل مناسبی برای جایگزین کردن آن با اتصالات مکانیکی توجه می شود، اما به دلیل ساختار شکننده چسب های اپوکسی، استفاده از آن ها با محدودیت هایی همراه است. این شکست زمانی که اپوکسی در محیط هایی با تنش های متناوب و پویا به کار گرفته شود، آسیب بیش تری را به ساختار آن وارد خواهد کرد. محققان سعی در افزایش چقرمگی به کمک پرکننده های لاستیکی و همچنین نانوذرات معدنی کرده اند که نتایج هر یک می تواند بهبودهایی در خاصیت ضربه پذیری اپوکسی به همراه داشته باشد.

استفاده از پرکننده لاستیک ضایعاتی، سبب کاهش دمای انتقال شیشه ای، مدول و همچنین سفتی نمونه می شود. هر چند که بهره گیری از لاستیک ضایعاتی می تواند به محیط زیست کمک کند، اما ظاهراً ذرات معدنی همچون پودر سیلیکا، آلومینا، گرافن، نانولوله های کربن و البته خاک رس، می توانند بهبود خواص بیش تری برای رزین اپوکسی به دنبال داشته باشند.

اوپلت و همکارانش در پژوهشی سازوکار چقرمگی اپوکسی تقویت شده با نانوذرات آلومینا را بررسی کردند. حدود ۱۵ درصد افزایش مقاومت به ضربه در برابر شکست مشاهده شد. این مقادیر مقاومت در برابر شکست در جدول ۴ خلاصه شده است. از تحلیل اطلاعات ریخت شناسی اپوکسی مشخص شد که بهبود چقرمگی رزین به دلیل پدیده تشکیل حفره و تسلیم برشی است. علاوه بر این ها، ویتزل و همکاران مشاهده کردند که در صورت افزودن ۵ و ۱۰ درصد نانوذرات اکسید آلومینیم به اپوکسی، مقاومت به ضربه پذیری به ترتیب ۶۰ و ۱۲۰ درصد به دست می آید.

برای درک تأثیر اندازه و کسر حجمی ذرات بر چقرمگی، مارور و همکاران از آلومینای کروی استفاده کردند. اندازه ذرات، ۵۰ نانومتر، ۵۰۰ نانومتر و ۵ میکرومتر انتخاب شدند. نتایج به دست آمده حاکی از اهمیت بالای اندازه ذرات بر افزایش مقاومت به ضربه در مقابل حالت شکست ایستا و پویا دارد. درباره آلومینای ۵ میکرومتری، چقرمگی در حالت شکست پویا ابتدا با افزایش کسر حجمی افزایش یافته و به حداکثر می رسد و سپس کاهش می یابد. برای ذرات با اندازه ۵۰ و ۵۰۰ نانومتری، مقاومت در برابر شکست ایستا بالاتر از حالت پویا است و نکته جالب این است که چقرمگی در شکست پویا با افزایش کسر حجمی کم می شود. همانند دیگر نانوذرات، پراکندگی و توزیع مناسب

که در ابتدای مقاله به آن اشاره شد، برخوردار شد. با این حال اما محققان به دنبال روش دیگری هستند که هم‌زمان هر دو پرکننده لاستیکی و نانوذرات در ماتریس را به کار گیرند. این روش که از آن به عنوان روش هیبریدی نام برده می‌شود، ضمن حفظ تمام مزیت‌های تقویت‌کننده‌های لاستیکی، مشکلات آن‌ها را نیز بر طرف می‌کند و در نهایت به عنوان راه‌حل جدید برای افزایش خاصیت ضربه‌پذیری چسب اپوکسی مطرح خواهد شد. در این صورت نه تنها چقرمگی شکست افزایش می‌یابد، بلکه افت مدول، کاهش دمای انتقال شیشه‌ای و کاهش سفتی ماده نیز از بین خواهد رفت.

هر کدام از نانوذرات به شیوه‌ای متفاوت عمل کرده، در نتیجه میزان تقویت‌کنندگی و بهبود خواص مختلفی را نشان می‌دهند. مثلاً فقط با اضافه کردن ۰/۱۲۵ درصد وزنی از گرافن، چقرمگی تا ۶۵ درصد افزایش می‌یابد؛ در حالی که اگر همین میزان تقویت‌کنندگی مد نظر باشد، برای SiO_2 باید ۱۴/۸ درصد وزنی از سیلیکا را اضافه کرد.

امروزه استفاده از نانوذرات با در نظر گرفتن خواص هر یک و همچنین عملکردی که از کامپوزیت نهایی انتظار می‌رود، یکی از مناسب‌ترین راه‌ها برای بهبود ساختاری چسب‌های پایه اپوکسی است. با انجام اصلاحاتی بر روی نانوذرات می‌توان آن‌ها را برای چسب اپوکسی آماده کرد و از مزیت‌های اپوکسی

مراجع

1. Kinloch A.J., Adhesion and Adhesives: Science and Technology, Chapman and Hall Ltd: 282, United Kingdom, London, **1987**.
2. Wake W.C., Adhesion and the Formulation of Adhesive, Applied Science Pub, London, **1982**.
3. Irwin G.R., Structural Aspects of Brittle Fracture, *Applied Materials Research*, 3, 65-81, **1964**.
4. Akovali G., Sipahi-Saglam E., Kaynak C., A Fractographic Study on Toughening of Epoxy Resin Using Round Tire Rubber, *Polymer*, 42, 4393-4399, **2001**.
5. Wang G.T., Mai Y.W., Zeng Y., Liu H.Y., On Fracture Toughness of Nanoparticle Modified Epoxy, *Composites*, 42, 2170-2175, **2011**.
6. Jayan J.S., Saritha A., Joseph K., Innovative Materials of This Era for Toughening the Epoxy Matrix: A Review, *Polymer Composites*, 39, E1959, **2018**.
7. Zhang H., Tang L.C., Zhang Z., Friedrich K., Sprenger S., Fracture Behaviors of in Situ Silica Nanoparticle-filled Epoxy at Different Temperature, *Polymer*, 49, 3816-3825, **2008**.
8. Johnsen B.B., Kinloch A.J., Mohammed R.D., Taylor A.C., Sprenger S., Toughening Mechanisms of Nanoparticle-modified Epoxy Polymers, *Polymer*, 48, 530-541, **2007**.
9. Hsieh T.H., Kinloch A.J., Masania K., Taylor A.C., Sprenger S., The Mechanisms and Mechanics of the Toughening of Epoxy Polymers Modified with Silica Nanoparticles, *Polymer*, 51, 6284-6294, **2010**.
10. Dittanet P., Pearson R.A., Effect of Silica Nanoparticle Size on Toughening Mechanisms of Filled Epoxy, *Polymer*, 53, 1890-1905, **2012**.
11. Sprenger S., Nanosilica Toughened Epoxy Resins, *Polymers*, 12, 1777, **2020**.
12. Jin F.L., Park S.J., Interfacial Toughness Properties of Trifunctional Epoxy Resins/calcium Carbonate Nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. A*, 475, 190-193, **2008**.
13. Yang G., Heo Y.J., Park S.J. Effect of Morphology of Calcium Carbonate on Toughness Behavior and Thermal Stability of Epoxy-based Composites, *Processes*, 7, 178, **2019**.
14. Wang K., Chen L., Wu J., Toh M.L., He C., Yee A.F., Epoxy Nanocomposites with Highly Exfoliated Clay: Mechanical Properties and Fracture Mechanisms, *Macromolecules*, 38, 788-800, **2005**.
15. Prolongo S.G., Gude M.R., Ureña A., Rheological Behavior of Nanoreinforced Epoxy Adhesives of Low Electrical Resistivity for Joining Carbon Fiber/epoxy Laminates, *J Adhes Sci Technol*, 24, 1097-1112, **2010**.
16. Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Fiedler B., 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**.
17. Geim A.K., Graphene: Status and Prospects, *Science*, 324, 1530-1534, **2009**.
18. Tang L.C., Wan Y.J., Yan D., Pei Y.B., Zhao L., Li Y.B., Wu L.B., Jiang J.X., Lai G.Q., The Effect of Graphene Dispersion on the Mechanical Properties of Graphene/epoxy Composites, *Carbon*, 60, 16-27, **2013**.
19. Nemat Giv A., Ayatollahi M.R., Ghaffari S.H., Da Silva L.F., Effect of Reinforcements at Different Scales on Mechanical Properties of Epoxy Adhesives and Adhesive Joints: A Review, *J Adhes*, 94, 1082-1121, **2018**.
20. Jojibabu P., Jagannatham M., Haridoss P., Ram G.D.J., Deshpande A.P., Bakshi S.R., Effect of Different Carbon Nano-fillers on Rheological Properties and Lap Shear Strength of Epoxy Adhesive Joints, *Compos Appl Sci Manuf*, 82, 53-64, **2016**.
21. Rafiee M.A., Rafiee J., Wang Z., Song H., Yu Z., and Koraktar N., Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content, *ACS Nano*, 3, 3884-3890, **2009**.