

نانوکامپوزیت‌های اپوکسی تقویت‌شده با نانوذرات چارچوب‌های آلی فلزی: مطالعه و بررسی ریخت‌شناسی، خواص مکانیکی و تخریب گرمایی

محمد حسین کرمی*، امید معینی جزینی*، علیرضا باقری
دانشگاه اصفهان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده ...

رزین اپوکسی به‌عنوان یکی از پلیمرهای گرماسخت، در صنایع مختلفی از جمله خودروسازی، الکترونیک و ساختمان کاربردهای گسترده‌ای دارد. ساختار شبکه‌ای قوی این رزین، آن را شکننده می‌سازد و به همین دلیل، پژوهشگران به دنبال افزایش چقرمگی آن با استفاده از نانوذرات پلیمری هستند. اپوکسی‌ها و چارچوب‌های آلی فلزی (Metal Organic Frameworks) به دلیل خواص چسبندگی بالا و مقاومت شیمیایی، در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. چارچوب‌های آلی فلزی، ترکیباتی متشکل از یون‌های فلزی و لیگاندهای آلی هستند که به دلیل ساختار متخلخل و سطح بالای خود، در زمینه‌های مهندسی کاربرد دارند. این مطالعه نشان می‌دهد که استفاده از چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی، تأثیرات مثبتی بر روی ریخت‌شناسی و پراکنش نانوذرات دارد. حضور گروه‌های آمینی و متاکریلات به بهبود سازگاری و کاهش عیوب سطحی کمک می‌کند. همچنین، افزودن نانوپرکننده‌های اکسیدگرافن و ملامین به بهبود پراکنش نانوذرات کمک کرده است. نتایج این پژوهش بر اهمیت بهینه‌سازی خواص سطحی و انتخاب مناسب پرکننده‌ها تأکید دارد و می‌تواند مبنایی برای تحقیقات آینده در این زمینه باشد. در این پژوهش به بررسی اثر چارچوب‌های آلی فلزی و چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده بر ریخت‌شناسی، خواص مکانیکی، پایداری گرمایی و تخریب گرمایی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی پرداخته می‌شود. همچنین در این پژوهش به بررسی مطالعات و پیشرفت‌های اخیر در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی و نتایج مهم در کاربردهای آن پرداخته است.

واژه‌های کلیدی:

رزین اپوکسی،
چارچوب‌های آلی فلزی،
ریخت‌شناسی،
خواص مکانیکی،
تخریب گرمایی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

o.moini@eng.ui.ac.ir, karami.polymerpostdoc@gmail.com

۱ مقدمه

رزین اپوکسی یکی از مهم‌ترین پلیمرهای گرماسخت است که به‌عنوان پوشش، چسب و ماده زمینه‌ای برای کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. این رزین در صنایع مختلفی کاربردهای گسترده‌ای دارد. ساختار شبکه‌ای قوی رزین اپوکسی باعث می‌شود که این ماده شکننده باشد. به همین دلیل، افزایش چقرمگی این رزین‌ها با استفاده از نانوذرات پلیمری یکی از موضوعات مورد توجه پژوهشگران است [۲]. اپوکسی‌ها و چارچوب‌های آلی فلزی (MOFs) از جمله مواد پیشرفته‌ای هستند که در زمینه‌های مختلف علمی و صنعتی کاربرد دارند. اپوکسی‌ها به‌عنوان رزین‌های گرماسخت، به دلیل خواص چسبندگی بالا، مقاومت شیمیایی و پایداری حرارتی، در صنایع مختلف از جمله ساخت وساز و الکترونیک مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳]. چارچوب‌های آلی فلزی، ترکیباتی متشکل از یون‌های فلزی و لیگاند‌های آلی هستند که به دلیل ساختار متخلخل و سطح بالای خود، در زمینه‌های جذب گاز، کاتالیز و ذخیره‌سازی انرژی کاربرد دارند [۴]. خواص مکانیکی این مواد به ترکیب و ساختار آن‌ها بستگی دارد. اپوکسی‌ها معمولاً دارای استحکام کششی و فشاری بالایی هستند، چارچوب‌های آلی فلزی به دلیل ساختار متخلخل خود، ممکن است استحکام کمتری داشته باشند اما قابلیت جذب بالایی دارند [۵]. از نظر ریخت‌شناسی، اپوکسی‌ها معمولاً دارای ساختار یکنواخت و همگن هستند، در حالی که چارچوب‌های آلی فلزی دارای ساختارهای بلوری و متخلخل هستند که می‌توانند به‌طور قابل توجهی بر خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها تأثیر بگذارند [۶]. خواص گرمایی اپوکسی‌ها معمولاً شامل دمای انتقال شیشه‌ای بالا و پایداری حرارتی خوب است، در حالی که چارچوب‌های آلی فلزی ممکن است در دماهای بالا دچار تجزیه شوند، اما برخی از آن‌ها می‌توانند در دماهای بالا نیز پایدار بمانند. به‌طور کلی، هر دو نوع ماده دارای ویژگی‌های منحصر به فردی هستند که آن‌ها را برای کاربردهای خاص مناسب می‌سازد [۷].

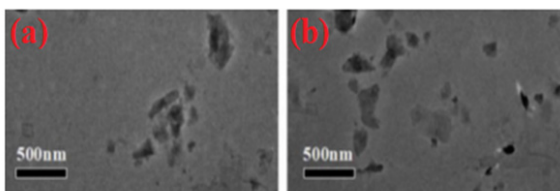
در این پژوهش به اثر چارچوب‌های آلی فلزی بر ریخت‌شناسی، خواص مکانیکی و پایداری گرمایی و تخریب گرمایی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی پرداخته می‌شود. همچنین در این پژوهش به بررسی مطالعات و پیشرفت‌های اخیر در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی و نتایج مهم در کاربردهای آن پرداخته است.

۲ ریخت‌شناسی

در پژوهشی، اثر چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده با قلع بر

کامپوزیت اپوکسی و پلی‌آکریلونیتریل بررسی شد (شکل ۱). نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی دارای نقاط فرورفته و برجستگی بر روی سطوح هستند که به دلیل تجمع ذرات چارچوب‌های آلی فلزی است. زمانی که از پلی‌آکریلونیتریل استفاده شد، پراکنش بهبود یافت و سازگاری بین اجزا و برهم‌کنش ماتریس و ذرات کامپوزیت افزایش یافت [۸]. ریخت‌شناسی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده با گروه آمینی و متاکریلات بررسی شد. نتایج نشان داد که سطح نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی حاوی گروه آمینی ماهیت آب‌گریز کمتری نسبت به دیگر نانوکامپوزیت‌ها دارد. همچنین برهم‌کنش بین اپوکسی و چارچوب آلی فلزی دارای گروه آمینی از نوع پیوند شیمیایی است [۹]. همچنین برهم‌کنش بین اپوکسی و چارچوب آلی فلزی دارای گروه متاکریلات از نوع واندروالسی و هیدروژنی است. بنابراین حضور گروه متاکریلات در نانوکامپوزیت اپوکسی می‌تواند در مقایسه با گروه آمینی، پراکنش بهتری ایجاد کند [۱۰]. پژوهشگران نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات چارچوب آلی فلزی اصلاح‌شده با گروه آمینی و نووالاک را بررسی کردند (شکل ۲). نتایج نشان داد که ذرات چارچوب آلی فلزی در ماتریس اپوکسی پراکنده می‌شوند و ساختار شبه‌کروی دارند و این ذرات تمایل به تجمع دارند (خوشه‌ای شدن) تا ذرات بزرگ‌تری را تشکیل دهند [۱۱]. مقایسه نانوکامپوزیت اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نووالاک نشان داد که توزیع ذرات در هر دو نوع نانوکامپوزیت، مناسب است. همچنین گروه آمینی منجر به کاهش مساحت سطح ویژه چارچوب‌های آلی فلزی شده است و پهنای حفره‌ها را در ساختار خود کاهش داده است [۱۲].

در پژوهشی دیگر، ریخت‌شناسی رزین اپوکسی، نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی اصلاح‌شده با گروه آمینی و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده با گروه فسفر و نیتروژن بررسی شد (شکل ۲). نتایج



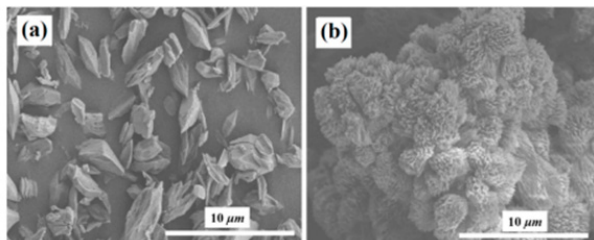
شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی (a). نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده با قلع (b). نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده با قلع و پلی‌آکریلونیتریل [۸].

حضور چارچوب آلی فلزی و نانوکامپوزیت اپوکسی در حضور چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با ملامین بررسی شد (شکل ۳). هر دو نانوذرات (اصلاح شده و اصلاح نشده) منجر به پراکنش نانوذرات در ماتریس اپوکسی شده اند. همچنین حضور ملامین در نانوکامپوزیت اپوکسی، پراکنش بهتری در مقایسه با نمونه دیگر دارد ولی تمایل به کلوخه ای شدن دارد. همچنین تفاوت دو نوع نانوذرات در شکل زیر مشخص است (شکل ۳) [۱۸]. همان طور که مشخص است حضور ملامین در چارچوب های آلی فلزی در مقایسه با چارچوب آلی فلزی اصلاح نشده، زبری سطح بیشتری دارد. همچنین مساحت سطح ویژه و اندازه ذرات برای نانوذرات اصلاح شده به ترتیب افزایش و کاهش می یابد؛ زیرا با استفاده از امواج فراصوت اندازه ذرات کاهش می یابد و همچنین از کلوخه ای شدن ذرات جلوگیری می شود. همچنین حضور ملامین پیوند شده به چارچوب آلی فلزی منجر به کاهش چسبندگی ذرات به یکدیگر می شود [۱۹].

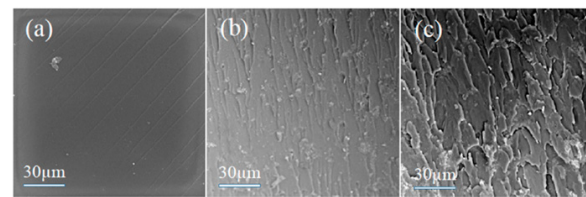
۳. خواص مکانیکی

خواص مکانیکی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی الیاف بازالت، چارچوب های آلی فلزی و واکس پارافین بررسی شد. نتایج آزمون سختی نشان داد مقدار سختی اپوکسی خالص ۶۴/۵ است و پس از افزودن الیاف بازالت افزایش می یابد. الیاف بازالت اثر سخت کنندگی بر اپوکسی دارد. پس از افزودن پارافین، مقدار سختی کاهش می یابد، زیرا پارافین اثر روان کنندگی دارد. همچنین استحکام کششی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی (شکل ۴) بررسی شد [۲۰].

استحکام کششی رزین اپوکسی خالص ۳۲/۷۶ مگاپاسکال است و علاوه بر آن حضور الیاف بازالت، منجر به افزایش استحکام کششی به مقدار ۳۹/۵۶ درصد می شود. بهبود استحکام کششی در مدول کششی نیز منعکس شده است که از ۲/۰۲۳ به ۲/۹۹ گیگا پاسکال افزایش می یابد. پس از حضور ذرات آلی فلزی بر روی سطح الیاف بازالت، استحکام کششی و مدول



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی (a). چارچوب آلی فلزی اصلاح شده (b). چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با ملامین [۱۸].



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی (a). رزین اپوکسی (b).

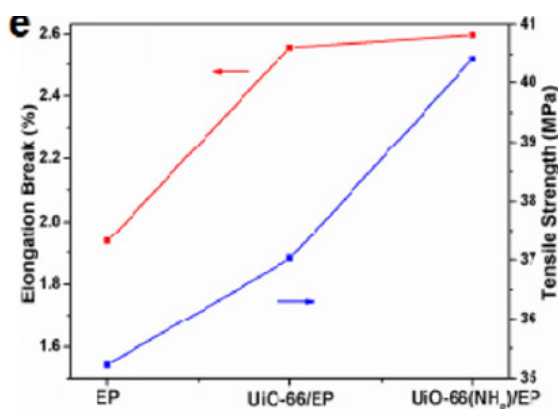
نشان داد نانوذرات در ماتریس اپوکسی پراکنش خوبی دارند [۱۳]. نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی گروه های فسفر و نیتروژن سازگاری بهتری با دیگر نمونه ها دارد که به دلیل حضور گروه های متیل ایمیدازول است که منجر به بهبود فرایند پخت می شود و در نتیجه سازگاری نانوذرات با رزین اپوکسی بهبود می یابد [۱۴].

نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با گروه آمینی (c). نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با گروه فسفر و نیتروژن [۱۳]. پژوهشگران ریخت شناسی نانوکامپوزیت های اپوکسی حاوی چارچوب های آلی فلزی و اکسیدگرافن را بررسی کردند. نتایج نشان داد که رزین اپوکسی خالص دارای سطوح شکست قابل توجه و عیوب زیادی است که به دلیل مجاری نامنظم ایجاد شده در فرایند پخت و تبخیر حلال است. این عیوب می توانند توسط محیط های خورنده مورد استفاده قرار گیرند و عمر مفید پوشش را کاهش دهند [۱۳]. با افزودن نانوپرکننده های اکسیدگرافن، نانوکامپوزیت اپوکسی به طور قابل توجهی دارای ریخت شناسی صاف تر و متراکم تر می شود. همچنین نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب های آلی فلزی و اکسیدگرافن بدون عیوب سطوح شکستگی و با ویژگی های مکانیکی بهبود یافته، نشان دهنده قابلیت بالای این ترکیب در تحقیقات آینده است [۱۴].

ریخت شناسی رزین اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی و اکسیدگرافن بررسی شد. نتایج نشان می دهد برخی ناهمواری های مشاهده شده در سطح مقطع به فرایند برش مربوط می شود. علاوه بر این، کلوخه ای شدن در ماتریس پوشش مشاهده می شود که ممکن است به دلیل تجمع نانوذرات باشد. همچنین نتایج نشان می دهد که عناصر اصلی نانوذرات مانند C، N، O، S و Ni به طور یکنواخت در ماتریس پوشش پراکنده شده اند. علاوه بر این، پراکنندگی نانوصفحات اکسیدگرافن در رزین اپوکسی با اصلاح چارچوب های آلی فلزی اصلاح شده با نیکل بهبود می یابد [۱۷]. در پژوهشی دیگر، ریخت شناسی نانوکامپوزیت اپوکسی در

می‌شوند [۲۴]. همچنین، وجود گروه‌های آمین در ذرات ZIF-8 می‌تواند نسبت‌های استوکیومتری رزین و سخت‌کننده را تغییر دهد، به طوری که ممکن است به‌عنوان سخت‌کننده برای رزین اپوکسی عمل کند و چگالی شبکه‌ای شدن را افزایش دهند، در حالی که مولکول‌های اضافی سخت‌کننده می‌توانند به‌عنوان نرم‌کننده عمل کنند که استحکام ترکیب را افزایش می‌دهد [۲۵]. علاوه بر این، ساختار ZIF-8 به‌عنوان ماده سفت می‌تواند در نقش نقطه ثابت فیزیکی برای پیش‌پلیمرهای رزین اپوکسی عمل کند که تعاملات اپوکسی و پرکننده‌ها را افزایش می‌دهد. به‌طور خلاصه، حضور ذرات در نانوکامپوزیت رزین اپوکسی تأثیرات پیچیده‌ای بر چگالی پیوندهای شبکه‌ای شدن و استحکام نانوکامپوزیت دارد. مقادیر پایین استحکام رزین اپوکسی به دلیل شکنندگی آن است، نتایج نشان می‌دهد که نسبت استحکام کششی به مدول ذخیره‌سازی و نسبت کشش به نیروی چسبندگی در نانوکامپوزیت به ترتیب ۳۷/۶ درصد و ۳۰/۲۱ درصد، در مقایسه با نمونه اپوکسی یافته است [۲۶].

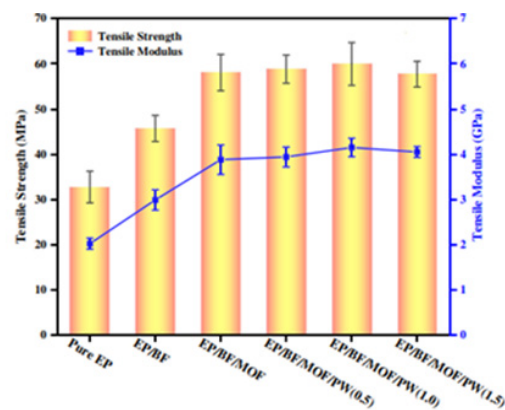
خواص مکانیکی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده با گروه آمین بررسی شد. استحکام کششی و تغییر شکل در نقطه شکست نمونه رزین اپوکسی خالص، نانوکامپوزیت اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح‌شده بررسی شد (شکل ۵). نتایج نشان داد که، مقدار استحکام کششی و تغییر شکل در نقطه شکست برای نانوکامپوزیت‌های اپوکسی به ترتیب برابر با ۴۰/۴ مگا پاسکال و ۲/۶۰ درصد است. این مقدار نشان‌دهنده افزایش خواص مکانیکی نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح‌شده در مقایسه با نمونه رزین اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح‌نشده است. خواص سختی نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح‌شده بررسی شد. نتایج نشان داد که در مقایسه با دیگر نمونه‌ها افزایش داشته است. بنابراین



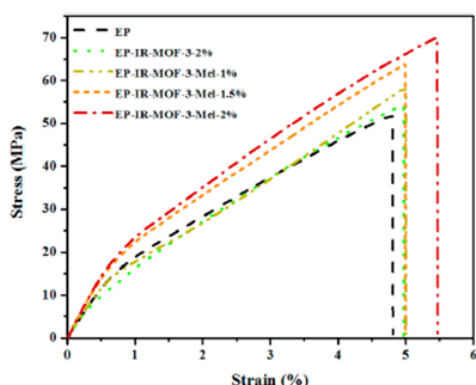
شکل ۵. نمودار استحکام کششی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی [۲۷].

نانوکامپوزیت به ترتیب ۵۸/۰۶ مگاپاسکال و ۳/۸۸ گیگاپاسکال است [۲۱]. حضور نانوذرات چارچوب آلی فلزی منجر به بهبود خواص مکانیکی شده است. پس از افزودن واکس پارافین، خواص کششی کامپوزیت‌های اپوکسی ابتدا افزایش یافت و سپس اندکی کاهش یافت. این به این دلیل است که الیاف بازالت حاوی پارافین سازگاری خوبی با اپوکسی دارد که می‌تواند به‌طور موثر جداسازی فاز بین الیاف و رزین را کاهش دهد؛ به طوری که تنش را می‌تواند به‌طور موثر به الیاف بازالت منتقل کند، در نتیجه می‌تواند خواص کششی کامپوزیت اپوکسی را بهبود بخشد [۲۲].

خواص مکانیکی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات مولیبدن دی‌سولفید و چارچوب‌های آلی فلزی بررسی شد. حضور ZIF-8 در رزین اپوکسی موجب افزایش استحکام آن شده است که این امر ممکن است به دلیل وجود پیوندهای هیدروژنی و کووالانسی بین زنجیره‌های پلیمری و ZIF-8 باشد. گنجاندن ذرات مونوسدیم گلوآمات در چارچوب‌های آلی فلزی، در پوشش اپوکسی بر چگالی پیوندهای متقاطع تأثیر می‌گذارد [۲۳]. به‌طور طبیعی، رزین اپوکسی تعداد زیادی پیوند متقاطع با مولکول‌های سخت‌کننده تشکیل می‌دهد و یک ترکیب شکننده و با پیوندهای متقاطع بالا ایجاد می‌کند، اما وجود نانوپرکننده‌ها می‌تواند با ایجاد فاصله بین مولکول‌های اپوکسی و سخت‌کننده‌ها، چگالی پیوند متقاطع را کاهش دهد. تشکیل تجمعات پرکننده به دلیل پراکندگی نامناسب می‌تواند نقاط تنش در نانوکامپوزیت ایجاد کند که منجر به کاهش چگالی پیوند متقاطع می‌شود. از سوی دیگر، اضافه کردن نانوصفحات به رزین اپوکسی می‌تواند تنش داخلی در حین سخت‌شدن را کاهش دهد، بنابراین پیوندهای شبکه‌ای شدن راحت‌تر تشکیل



شکل ۴. نمودار استحکام کششی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی الیاف بازالت، چارچوب‌های آلی فلزی و واکس پارافین [۲۰].



شکل ۶: نمودار تنش - کرنش رزین اپوکسی، نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی اصلاح‌شده با ملامین [۲۹].

نشان داد مرحله اول تخریب گرمایی در زیر دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، مقداری اندک است که به دلیل تبخیر آب جذب‌شده حلال و موادی که در واکنش شرکت نکرده‌اند، است. کاهش وزن آلی بین دمای ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد که به دلیل تخریب زنجیره‌های اپوکسی است. حضور چارچوب‌های آلی فلزی نمی‌تواند اثر چشمگیری بر تخریب رزین اپوکسی داشته باشد. به هر حال برای نمونه ۵ درصد وزنی، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، دمای ۵ درصد کاهش وزن را بهبود می‌بخشد. در جدول ۱، مقدار ذغال باقی‌مانده نمونه اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد نمونه ۳ درصد وزنی، بیشترین مقدار ذغال باقی‌مانده را دارد. همچنین با توجه به مقادیر ذغال باقی‌مانده برای داشتن برهم‌کنش شیمیایی مناسب، مقادیر زیر ۱ درصد وزنی پیشنهاد می‌شود [۳۰].

در پژوهشی دیگر، پایداری گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی و اکسیدگرافن بررسی شد. نتایج نشان داد فرایند تخریب گرمایی تک‌مرحله‌ای است و حضور

جدول ۱. ذغال باقی‌مانده و دمای قله‌ای شدن رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی

| نام نمونه | T_p (°C) | ذغال باقی‌مانده (%) |
|---------------------|------------|---------------------|
| اپوکسی | ۳۳۸ | ۷/۷۰ |
| ۱ درصد نانوکامپوزیت | ۳۳۸ | ۸/۳۰ |
| ۳ درصد نانوکامپوزیت | ۳۲۸ | ۱۰/۱۰ |
| ۵ درصد نانوکامپوزیت | ۳۳۸ | ۷/۲۰ |

برهم‌کنش بین سطحی قوی بین رزین اپوکسی و نانوذرات اصلاح‌شده منجر به بهبود خواص مکانیکی شده است [۲۷]. خواص مکانیکی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده با سریم ایمیدازول و الیاف کربن بررسی شد. نتایج نشان داد ارزیابی خواص مکانیکی مواد کامپوزیت مختلف نشان‌دهنده تأثیر نوع پرکننده‌ها و تعاملات سطحی بر عملکرد آن‌ها است. اپوکسی خالص از توازن مناسب بین سختی و داشتن فصل مشترک با استحکام برخوردار بود، در حالی که کامپوزیت‌های الیاف کربن و اپوکسی مدول کششی بهبودیافته‌ای را نشان دادند اما سختی کمتری داشتند که به انتقال ناکارآمد بار و افزایش شکنندگی در مرز الیاف و رزین نسبت داده می‌شود. برعکس، معرفی ایمیدازول اصلاح‌شده با سریم (Ce-MI) به ماتریس اپوکسی به‌طور قابل توجهی سختی را بدون از دست دادن متناسب در استحکام کششی بهبود بخشید که نشان‌دهنده موفقیت در کاهش شکنندگی است. کامپوزیت نوآورانه ساخته‌شده بالاترین خواص کششی و ظرفیت کرنش را در میان مواد آزمایش‌شده به نمایش گذاشت که به‌خاطر تشکیل شبکه‌ی پیوندی انعطاف‌پذیر بود که به‌طور مؤثری تمرکز تنش را کاهش می‌دهد. این مطالعه اهمیت بهینه‌سازی خواص سطحی و استفاده از پرکننده‌های مناسب را برای دستیابی به توازن هماهنگ بین استحکام و سختی در مواد کامپوزیت تأکید می‌کند و راه را برای کاربردهای مهندسی پیشرفته هموار می‌سازد [۲۸].

خواص مکانیکی رزین اپوکسی، نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی اصلاح‌شده با ملامین بررسی شد (شکل ۶). نتایج استحکام کششی نشان داد که رزین اپوکسی خالص دارای استحکام کششی ۵۱ مگاپاسکال است. افزودن چارچوب‌های آلی فلزی به رزین‌های اپوکسی باعث افزایش ناچیز در استحکام کششی به دلیل تجمع نانوذرات می‌شود. با افزایش حضور ملامین، استحکام کششی کامپوزیت‌های اپوکسی به تدریج افزایش می‌یابد. نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده با ۲ درصد ملامین، بالاترین مقاومت کششی را تا ۷۰ مگاپاسکال نشان می‌دهد. این استحکام کششی بهبودیافته قابل توجه به دلیل برهم‌کنش ذرات با ماتریس اپوکسی به دلیل ساختار هیبریدی آلی - معدنی چارچوب‌های آلی فلزی و همچنین سطح ویژه فوق‌العاده بالای آن است [۲۹].

۴. پایداری گرمایی و تخریب گرمایی

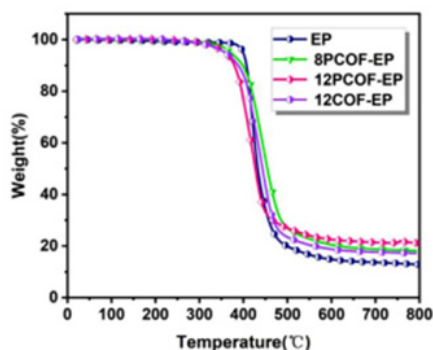
پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی ۰/۳، ۰/۱ و ۰/۵ درصد وزنی چارچوب‌های آلی فلزی بررسی شد. نتایج

اپوکسی خالص و مقدار محاسبه شده بود. ثابت شد که گروه فسفات نقش مهمی در اسیدی شدن و آبزدایی ایفا کرده و تشکیل هسته‌های آروماتیک پایدار شبکه‌ای شده را با ماتریس اپوکسی ایجاد می‌کند [۳۴].

پایداری گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی حاوی ذرات زیرکونیوم اصلاح شده (UIO-66) با گروه آمینی و گروه متاکریلات بررسی شد. نتایج نشان داد به‌طور کلی با افزودن ذرات در مقیاس نانو، تخریب گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی کاهش می‌یابد و پایداری گرمایی افزایش می‌یابد. پایداری گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی متاکریلات پایداری گرمایی بهتری در مقایسه با دیگر نمونه‌ها دارد [۳۵].

پایداری گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی اکسیدگرافن کاهش یافته و هیدروکسیدهای دولایه‌ای (LDH)، به‌دست آمده از چارچوب‌های آلی فلزی (ZIF-67)، بررسی شد. نتایج نشان داد دمای ۵ درصد کاهش وزن برای تمام نمونه‌ها در مقایسه با رزین اپوکسی خالص افزایش داشته است. همچنین تخریب گرمایی به‌صورت تک‌مرحله‌ای است. حضور اکسیدگرافن کاهش یافته با توجه به ساختار پریپیچ‌وخمی که دارد مانع عبور گرما و مواد فرار می‌شود و در نتیجه تخریب گرمایی نمونه‌ها در مقایسه با رزین اپوکسی کاهش می‌یابد. همان‌طور که از داده‌های جدول ۲، مشخص است بیشترین ذغال باقی‌مانده برای نمونه رزین اپوکسی حاوی هیدروکسیدهای دولایه‌ای و اکسیدگرافن کاهش یافته است. بنابراین نمونه می‌تواند در برابر تخریب گرمایی رزین اپوکسی به‌عنوان تأخیرانداز شعله عمل کند [۳۶].

آزمون تخریب گرمایی رزین اپوکسی خالص در محیط نیتروژن بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که این فرایند از نوع سازوکار



شکل ۷. نمودار درصد کاهش وزن اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی [۳۴].

نانو اکسیدگرافن، پایداری گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی را بهبود بخشیده است. لایه‌های نانو اکسیدگرافن می‌تواند به‌عنوان مانع عمل کند و با جلوگیری از نفوذ اکسیژن و گرما به پلیمرها، تشکیل ذغال باقی‌مانده را در فاز متراکم تقویت می‌کند [۳۱].

نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی (UIO-66) اصلاح شده با گروه آمینی و گلیسیدیل متاکریلات سنتز شد. رفتار پایدار گرمایی در حضور مواد اصلاح شده افزایش می‌یابد ولی زمانی که چارچوب آلی فلزی حاوی زیرکونیوم باشد، پایداری گرمایی کاهش می‌یابد که به دلیل استفاده همزمان ذرات آلی و معدنی در کنار هم است [۳۲].

در پژوهشی دیگر نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی نانوذرات چارچوب آلی فلزی (MIL-101) و نانوذرات چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با گروه نیتروژن سنتز شد. نتایج آزمون تخریب گرمایی نشان داد سامانه حاوی نانوذرات چارچوب آلی فلزی اصلاح شده نشان‌دهنده پایداری حرارتی کمتری بود که با افزایش ۱۱ درجه سانتی‌گراد در دمای T_5 مشخص می‌شود. با این حال، در مراحل میانی تخریب، این سامانه پایداری حرارتی بالاتری را از نظر مقادیر T_p و T_{10} نشان داد. به نظر می‌رسد که آزادسازی الیگومرها ناشی از تخریب ماتریس اپوکسی به‌واسطه‌ی تعامل قوی بین نانوذرات چارچوب آلی فلزی اصلاح شده و اپوکسی است. بنابراین، تعامل ضعیف بین نانوذرات و اپوکسی در سامانه حاوی چارچوب‌های آلی فلزی، دلیل پایداری حرارتی پایین‌تر نانوکامپوزیت‌های مربوطه و همچنین اپوکسی خالص بود. از سوی دیگر در سامانه‌های حاوی ۵/۵ درصد وزنی نانوذرات چارچوب آلی فلزی و نانوذرات چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با گروه نیتروژن، احتمال پراکنش ناهمگون نانوذرات در رزین اپوکسی منجر به محدودیت در تخریب گرمایی می‌شود [۳۳].

پایداری حرارتی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با اسیدفسفریک بررسی شد. نتایج نشان داد تخریب اپوکسی خالص عمدتاً در دمای بین ۴۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ داد (شکل ۷). روند تخریب گرمایی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی مشابه اپوکسی بود. دمای اولیه‌ی تخریب (T_1 یا T_5 ٪) نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در مقایسه با رزین اپوکسی خالص پایین‌تر بود، اما دمای حداکثر تخریب بالاتر از رزین اپوکسی بود. علاوه بر این، مقدار باقی‌مانده‌ی کربنی با افزایش مقدار افزودنی چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با اسیدفسفریک افزایش یافت. زمانی که ۱۲ درصد وزنی چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با اسیدفسفریک اضافه شد، باقی‌مانده‌ی کربنی به ۲۱/۳ درصد رسید که بسیار بالاتر از

جدول ۲. ذغال باقی مانده رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی

| نام نمونه | دمای ۵ درصد کاهش (°C) | درصد ذغال باقی مانده در دمای ۷۰۰ (°C) |
|--|-----------------------|---------------------------------------|
| رزین اپوکسی | ۳۷۳ | ۱۴/۳ |
| رزین اپوکسی - اکسیدگرافن کاهش یافته | ۳۷۹ | ۱۶/۱ |
| رزین اپوکسی - هیدروکسیدهای دولایه‌ای | ۳۷۴ | ۱۸/۳ |
| رزین اپوکسی - هیدروکسیدهای دولایه‌ای - اکسیدگرافن کاهش یافته | ۳۷۸ | ۱۹/۷ |

تک مرحله‌ای است و دمای ۵ درصد کاهش وزن ۳۵۴ درجه سانتی‌گراد و دمای بیشینه تخریب گرمایی ۳۸۹ درجه سانتی‌گراد است. افزودن نانوذرات چارچوب آلای فلزی و نیکل فیلوسیلیکا به میزان ۱ درصد وزنی باعث افزایش دمای ۵ درصد کاهش وزن رزین اپوکسی، به مقدار ۳۵۷ درجه سانتی‌گراد و دمای بیشینه تخریب گرمایی به مقدار ۳۸۴ درجه سانتی‌گراد می‌شود. این تغییرات منجر به افزایش محتوای ذغال باقی مانده از مقدار ۱۱/۳ درصد در رزین اپوکسی خالص می‌شود. این نتایج نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات چارچوب آلای فلزی و نیکل فیلوسیلیکا به ماتریس رزین منجر به کاهش تخریب گرمایی رزین اپوکسی خالص می‌شود. همچنین نتایج ذغال باقی مانده نشان می‌دهد نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلای فلزی در مقایسه با نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب فلزی اصلاح شده ذغال باقی مانده بیشتری دارد [۳۷].

تخریب گرمایی رزین اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلای فلزی اصلاح شده با گروه هیدروکسیل بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که تخریب نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با رزین اپوکسی با تأخیر انجام می‌شود. دمای تخریب نانوکامپوزیت‌ها از ۳۷۱/۱ درجه سانتی‌گراد به ۳۸۳/۶ درجه سانتی‌گراد با افزایش محتوای نانوپرکننده UIO-66-OH افزایش یافته است. همچنین نانوکامپوزیت UIO-66-OH / EP روند تخریب گرمایی دو مرحله‌ای را نشان می‌دهد که ناشی از تخریب

نانوپرکننده، آب و حلال در نانوپرکننده است. وزن باقی مانده نانوکامپوزیت‌ها با افزایش محتوای UIO-66-OH افزایش می‌یابد که این امر به دلیل کربن‌سازی در دماهای بالا است [۳۸]. پس از تابش اشعه گاما، دمای تخریب حرارتی به درجات مختلف کاهش می‌یابد که این امر به دلیل شکستن زنجیره‌های مولکولی رزین اپوکسی بیشتر از زنجیره‌ها تحت تابش گاما با دوز بالا است. همچنین دمای تخریب حرارتی رزین اپوکسی خالص از ۳۷۱/۱ درجه سانتی‌گراد به ۳۶۸/۴ درجه سانتی‌گراد کاهش یافته است. دمای تخریب حرارتی نانوکامپوزیت‌ها پس از تابش هنوز بالاتر از رزین اپوکسی خالص است و میزان کاهش آن کمتر از رزین اپوکسی است. این به دلیل پاکسازی رادیکال‌های آزاد توسط نانوذرات UIO-66-OH است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که معرفی نانوپرکننده‌ها پایداری حرارتی رزین‌های اپوکسی را قبل و بعد از تابش بهبود می‌بخشد [۳۹].

تخریب گرمایی رزین اپوکسی، نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلای فلزی اصلاح شده با گروه آمینی و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلای فلزی اصلاح شده با گروه فسفر و نیتروژن بررسی شد (جدول ۳). نتایج نشان داد دمای ۵ درصد کاهش وزن نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در مقایسه با رزین اپوکسی خالص کاهش می‌یابد. همچنین این نوع رفتار کاهشی برای نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در بیشینه دمای تخریب گرمایی اتفاق می‌افتد. ذغال باقی مانده نمونه‌های رزین اپوکسی،

جدول ۳. ذغال باقی مانده و دمای قله‌ای شدن رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی

| نمونه | دمای ۵ درصد کاهش وزن | بیشینه دمای تخریب | درصد ذغال باقی مانده |
|---|----------------------|-------------------|----------------------|
| رزین اپوکسی | ۳۶۳/۲ | ۳۷۷/۸ | ۱۱/۲ |
| نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح شده | ۳۵۱/۶ | ۳۷۱/۵ | ۱۳/۲ |
| نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح شده دارای گروه‌های فسفر و نیتروژن | ۳۴۰/۲ | ۳۵۴ | ۱۹/۷ |

نشان داد نمونه بدون حضور زیرکونیوم دی‌اکسید در مقایسه با دیگر نمونه‌ها ذغال باقی‌مانده بیشتری دارد و در نتیجه اثر چارچوب‌های آلی فلزی در مقایسه با زیرکونیوم دی‌اکسید در رفتار فرایند تخریب گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی اثر بهتری دارد. همچنین حضور زیرکونیوم دی‌اکسید باعث افزایش تخریب گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی است [۲۸].

تخریب گرمایی رزین اپوکسی، نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی اصلاح‌شده با ملامین در محیط اکسیژن بررسی شد. نتایج نشان داد سازوکار تخریب گرمایی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی دو مرحله‌ای است. مرحله اول تخریب گرمایی در محدوده 350°C تا 450°C است و همچنین مرحله دوم تخریب گرمایی در محدوده 500°C تا 650°C است. حضور چارچوب‌های آلی فلزی به‌تنهایی نمی‌تواند باعث افزایش ذغال باقی‌مانده نانوکامپوزیت اپوکسی در مقایسه با رزین اپوکسی خالص شود. زمانی که ملامین در حضور چارچوب‌های آلی فلزی با ملامین اصلاح می‌شود، ذغال باقی‌مانده نانوکامپوزیت اصلاح‌شده بهبود و افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه پایداری گرمایی زیاد می‌شود [۲۹].

۵. پیشرفت‌های اخیر نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده

رزین اپوکسی به‌عنوان ماده چندمنظوره در زمینه‌های مختلفی مانند پوشش‌ها و چسب‌ها استفاده می‌شود و بهینه‌سازی خواص ضدآتش و مکانیکی آن از جمله اهداف تحقیقاتی مهم در این حوزه است. پژوهشگران با ترکیب فیلوسیلیکات نیکل (مشتقات چارچوب‌های آلی فلزی) در ماتریس اپوکسی، موفق به دستیابی به بهبود شاخص اکسیژن محدود از $23/5$ به $28/8$ درصد شدند. همچنین این ترکیب باعث افزایش استحکام کششی و کاهش نرخ سایش رزین اپوکسی شده و به‌طور کلی خواص عملکردی آن را بهبود بخشیده است [۳۱].

پژوهشگران نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلی فلزی کبالت و نانوذرات مولیبدن دی‌سولفید را به‌منظور افزایش خواص مکانیکی سنتز کردند. نتایج نشان داد افزایش قابل توجهی در استحکام کششی به مقدار $50/87$ مگاپاسکال و استحکام کشش در نقطه شکست به مقدار $10/84$ درصد را نشان می‌دهد. همچنین این نانوکامپوزیت به‌عنوان ماده ضدآتش مؤثر خواص مناسبی را دارد [۳۲].

هیپوفسفیت آلومینیوم به‌عنوان ماده ضدآتش برای مدت طولانی مورد استفاده قرار گرفته است. مطالعات قبلی در مورد

نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح‌شده و نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح‌شده با گروه‌های فسفر و نیتروژن به‌ترتیب برابر با $11/2$ و $13/2$ و $19/7$ است. بنابراین حضور گروه‌های نیتروژن و فسفر باعث افزایش بیشتر ذغال باقی‌مانده شده که منجر به افزایش پایداری گرمایی این نمونه در مقایسه با دیگر نمونه‌ها می‌شود [۴۰].

آزمون تخریب گرمایی رزین اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی اصلاح‌شده با کبالت و پلی‌الیگومر سیلوکسان بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد ترکیب Co-MOF@POSS از لحاظ پایداری حرارتی عملکرد بهتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. آزمون حرارتی (TGA) نشان داد Co-MOF@POSS در دماهای بالاتر با داشتن بیشترین ذغال باقی‌مانده به مقدار $55/8$ درصد در دمای 900°C قادر به حفظ ساختار خود و کاهش تخریب گرمایی است. در مقایسه با سایر نمونه‌ها، کاهش دما در دمای 5 درصد کاهش وزن، برای ترکیبات حاوی کبالت (Co) نشان‌دهنده تأثیر مثبت آن بر تخریب گرمایی زودرس است، در حالی که افزودن سیلوکسان به نظر می‌رسد که حرکات زنجیره‌های پلیمری را محدود کرده و به افزایش دمای 5 درصد کاهش وزن کمک می‌کند [۲۵]. به‌علاوه، ترکیب Co-MOF@POSS با کم‌ترین نرخ تخریب حرارتی، نشان‌دهنده تأثیر کاتالیزوری مطلوب و ایجاد لایه ذغالی است که به‌طور مؤثری از تبادل حرارت و اکسیژن با محیط خارجی جلوگیری می‌کند. این نتایج به وضوح نشان می‌دهد که Co-MOF@POSS می‌تواند به‌عنوان گزینه مناسب برای کاربردهای حرارتی در مواد کامپوزیتی مورد استفاده قرار گیرد [۲۶].

تخریب گرمایی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی اصلاح‌شده با اکسیدگرافن و تأخیرانداز شعله اینتومیسنت (Intumescent)، بررسی شد. نتایج نشان داد حضور هم‌زمان چارچوب‌های آلی فلزی و تأخیرانداز شعله در رزین اپوکسی منجر به بهبود پایداری گرمایی شده است و ذغال باقی‌مانده در مقایسه با نمونه رزین اپوکسی خالص و رزین اپوکسی حاوی تأخیرانداز شعله افزایش پیدا کرده است. همچنین با حضور نانوذرات چارچوب‌های آلی فلزی در ماتریس اپوکسی، بیشینه دمای تخریب گرمایی در مقایسه با نمونه رزین اپوکسی خالص و رزین اپوکسی حاوی تأخیرانداز شعله کاهش پیدا کرد [۲۷].

ذغال باقی‌مانده رزین اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی و زیرکونیوم دی‌اکسید بررسی شد. نتایج

را افزایش می دهد [۳۳].

نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب های آلی فلزی و پلی فسفاژن به منظور افزایش خواص ضدشعله سنتز شد. بر اساس تحلیل فرایند گرمکافت Zn-MOF و مطالعه بر روی باقی مانده های کربنی، مشخص شده است که لیگاندهای آلی حاوی حلقه فسفاژن در Zn-MOF در فاز متراکم به طور حرارتی تجزیه می شوند و مواد حاوی اسیدفسفریک و پیروفسفات را تشکیل می دهند که به همراه ZnO تولید شده می توانند به طور مؤثری کربن سازی ماتریس اپوکسی را افزایش دهند. در عین حال، لیگاندهای آلی در فرایند گرمکافت مقدار زیادی گازهای غیرقابل احتراق مانند NH_3 و CO_2 تولید می کنند که می توانند به رقیق کردن لایه کربنی کمک کنند و به طور مؤثری غلظت سوخت قابل احتراق و O_2 در فاز گازی را رقیق کنند. بنابراین کامپوزیت اپوکسی ساخته شده دارای اثرات عالی در زمینه خواص ضدشعله است [۳۵].

نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی و هیدروکسی آپاتیت سنتز شد. کاربرد این نانوکامپوزیت به عنوان پرکننده هوشمند ضدخوردگی است که در آن از بنزوتریازول و نیترات روی استفاده شد. نتایج آزمایش ها نشان داد بهترین عملکرد ضدخوردگی را دارد و همچنین دارای ویژگی های خودترمیمی قابل توجهی است و کاهش چسبندگی آن کمتر از سایر پوشش ها بوده و به ۲۱/۲۱ درصد رسید [۳۶].

در پژوهشی دیگر، نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی گرافن کربن نیتريد و چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با گروه آمینی بررسی شد. نتایج نشان داد پوشش ساخته شده به طور قابل توجهی مقاومت در برابر آب، زاویه تماس با آب، استحکام کششی و خواص ترمومکانیکی پوشش های اپوکسی را پس از قرارگیری در معرض تابش UV بهبود بخشید و افزایش قابل توجهی در عملکرد را نشان داد. خواص ضدخوردگی پوشش ساخته شده تحت تابش UV دست نخورده باقی ماند و عمر مفید پوشش هوشمند را افزایش داد [۳۷].

طراحی بین سطحی کامپوزیت های الیاف کربن و اپوکسی انجام شد. این روش به عنوان روش پذیرفته شده برای دستیابی به کامپوزیت های با عملکرد بالا شناخته شده است، اما بهبود در چسبندگی بین سطحی معمولاً با کاهش هم زمان در سختی همراه است که این موضوع به مانعی برای بهبود عملکرد کامپوزیت ساخته شده تبدیل شده است. در این تحقیق، نانوذرات چارچوب آلی فلزی اصلاح شده به عنوان راهکار برای بهبود سطح الیاف کربن از طریق روش رشد در محل پیشنهاد شده است [۳۸]. این نانوذرات می توانند به طور قابل توجهی گروه های فعال، زبری

هیپوفسفیت آلومینیوم، عمدتاً بر روی پوشش دهی، اصلاح و سامانه های پیچیده متمرکز بوده اند. پژوهشگران به آزمایشی برای تهیه نانوهیبریدها با هیپوفسفیت آلومینیوم و چارچوب های آلی فلزی (MOFs) پرداختند. متأسفانه، هیپوفسفیت آلومینیوم و چارچوب های آلی فلزی نمی توانند به طور مستقیم هیبرید تشکیل دهند. بنابراین کربوکسی متیل سلولز، به عنوان لایه دو عملکردی (بافر و پشتیبان) معرفی می شود. کربوکسی متیل سلولز از تبدیل کامل ZIF-67 حک شده با اسیدفسفریک به هیدرات فسفات کبالت آمورف (ACP) جلوگیری می کند. به دلیل وجود عناصر متعدد ضدآتش و نانساختار منحصربه فرد، این مشتق MOF به رزین اپوکسی خاصیت ضدآتش عالی می بخشد. با افزودن ۲ درصد وزنی، نرخ حداکثر آزادسازی حرارت (pHRR) و کل آزادسازی حرارت (THR) در نانوکامپوزیت اپوکسی سنتز شده به ترتیب ۴۷/۸ و ۲۱ درصد کاهش می یابد [۳۳].

به منظور بهبود پیوند بین الیاف بازالت و ماتریس اپوکسی، چارچوب های آلی فلزی مبتنی بر نیکل (Ni-MOF) با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شدند. نتایج نشان داد پس از اصلاح چارچوب های آلی فلزی، استحکام برشی بین رزین اپوکسی و الیاف بازالت به میزان ۱۵/۱۹ افزایش یافته است. همچنین سطح الیاف بازالت از خاصیت آب دوستی به آب گریزی تغییر کرد که سازگاری بین رزین اپوکسی و الیاف بازالت را به طور قابل توجهی بهبود بخشید. در مقایسه با رزین اپوکسی خالص، کامپوزیت ها به ترتیب ۳۷/۵۵ و ۲۰۳/۳۹ درصد در استحکام کششی و مدول کششی بهبود یافتند. همچنین، ضریب اصطکاک و نرخ سایش خاص کامپوزیت به ترتیب ۵۸/۸۲ درصد و ۵۶/۵۵۰ درصد کاهش یافت [۳۴].

در پژوهشی دیگر، نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب های آلی فلزی و اکسیدگرافن با استفاده از پلیمری شدن درجا سنتز کردند. نتایج نشان داد نانوکامپوزیت ساخته شده به دلیل اثر هم افزایی دو ماده، پایداری حرارتی بهتری را نشان دادند. همچنین مدول ذخیره نانوکامپوزیت اپوکسی در مقایسه با رزین اپوکسی خالص افزایش یافت [۳۲-۳۰].

پژوهشگران نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی چارچوب های آلی فلزی (کبالت - روی) و آمونیوم پلی فسفات سنتز کردند. نتایج نشان داد این نانوکامپوزیت خواص ضد شعله بهتری را در مقایسه با رزین اپوکسی خالص دارد. همچنین پایداری گرمایی و ذغال باقی مانده در مقایسه با رزین اپوکسی خالص افزایش داشته است. این پژوهش نشان می دهد حضور این مواد در کنار هم نه تنها افزایش خواص ضدشعله داشته، بلکه پایداری گرمایی

جدول ۴. پیشرفت‌های اخیر در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی چارچوب آلی فلزی

| مراجعه | نتایج مهم | سال | نمونه |
|--------|--|------|--|
| [۴۰] | بهبود خواص مکانیکی و خواص ضدآتش، افزایش استحکام کششی | ۲۰۲۵ | اپوکسی-چارچوب‌های آلی فلزی |
| [۱۰] | بهبود خواص مکانیکی و خواص ضدآتش | ۲۰۲۵ | اپوکسی- چارچوب آلی فلزی-نانوذرات مولیبدن دی‌سولفید |
| [۱۱] | بهبود خواص ضدشعله | ۲۰۲۴ | اپوکسی- هیپو فسفیت آلومینیوم-چارچوب آلی فلزی- کربوکسی متیل سلولز |
| [۲۰] | افزایش خواص مکانیکی | ۲۰۲۴ | اپوکسی- الیاف بازالت-چارچوب آلی فلزی |
| [۸] | افزایش خواص مکانیکی و حرارتی | ۲۰۲۴ | اپوکسی- گرافن اکساید-چارچوب آلی فلزی |
| [۷] | بهبود خواص مکانیکی و خواص ضدشعله | ۲۰۲۴ | اپوکسی- الیاف کربن-چارچوب آلی فلزی |
| [۶] | بهبود خواص ضدشعله | ۲۰۲۴ | اپوکسی- چارچوب آلی فلزی-پلی فسفاژن |
| [۵] | پوشش ضدخوردگی | ۲۰۲۴ | اپوکسی- چارچوب آلی فلزی- هیدروکسی آپاتیت |
| [۴] | پوشش ضدخوردگی | ۲۰۲۴ | اپوکسی - نانو صفحات گرافیت کربن نیتريد-چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با گروه آمینی |
| [۳] | پوشش ضدخوردگی | ۲۰۲۳ | اپوکسی- چارچوب آلی فلزی- بورون نیتريد |
| [۲] | پوشش ضدخوردگی | ۲۰۲۳ | اپوکسی- چارچوب آلی فلزی-میکا |
| [۹] | افزایش سختی | ۲۰۲۳ | اپوکسی- الیاف کربن-چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با گروه آمینی |
| [۱۷] | تأخیرانداز شعله | ۲۰۲۴ | اپوکسی - گرافن اکسید- چارچوب آلی فلزی |
| [۱۲] | تأخیرانداز شعله | ۲۰۲۳ | اپوکسی- چارچوب آلی فلزی |
| [۱۵] | تأخیرانداز شعله | ۲۰۲۱ | اپوکسی- چارچوب آلی فلزی-گرافیت کربن نیتريد |
| [۴۱] | خواص ضدخوردگی مناسب | ۲۰۱۹ | اپوکسی- چارچوب آلی فلزی-تترا اتیل اورتو سیلیکا |
| [۲] | تأخیرانداز شعله | ۲۰۲۳ | اپوکسی- مکسین-چارچوب آلی فلزی |

چارچوب آلی فلزی در مقایسه با نانوکامپوزیت حاوی مکسین کمتر است. این تغییرات دمایی به دلیل اثر فعالیت کاتالیزوری و پایداری گرمایی نانوچارچوب‌های آلی فلزی در مقایسه با گروه مکسین است [۴۱-۴۰]. در جدول ۴، پیشرفت‌های اخیر و نتایج مهم از کاربردهای آن‌ها جمع‌آوری شده است.

۶. نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان می‌دهد استفاده از چارچوب‌های آلی فلزی اصلاح‌شده با قلع و دیگر گروه‌های شیمیایی در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی و پلی‌آکریلونیتریل، تأثیرات مثبتی بر روی ریخت‌شناسی و پراکنش نانوذرات دارد. حضور گروه‌های

سطح و قابلیت تر شدن سطح الیاف را افزایش دهند. همچنین، ساختار متخلخل نانوذرات به اپوکسی اجازه می‌دهد تا از آن عبور کند و با تشکیل ساختار شبکه‌ای متقاطع، ماتریس را تقویت کند. این تحقیق رویکردی ساده و مؤثر برای طراحی بین‌سطحی ارائه می‌دهد که می‌تواند ایده‌های جدیدی برای حل تضاد بین تقویت و سختی ارائه دهد و پایه‌ای عملی برای تهیه کامپوزیت‌های با عملکرد بالا فراهم کند [۳۹].

پژوهشگران نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی مکسین و چارچوب آلی فلزی سنتز کردند. نتایج نشان داد حضور نانوذرات باعث افزایش ذغال باقی‌مانده در مقایسه با رزین اپوکسی خالص می‌شود. همچنین بیشینه دمای تخریب نانوکامپوزیت حاوی

استفاده قرار گیرند. این نتایج می‌تواند مبنایی برای تحقیقات بیشتر در زمینه بهینه‌سازی نانوکامپوزیت‌ها و بررسی تأثیرات مختلف اصلاحات شیمیایی بر ویژگی‌های آن‌ها باشد. در نهایت، این مطالعه بر اهمیت بهینه‌سازی خواص سطحی و انتخاب مناسب پرکننده‌ها برای دستیابی به تعادل مطلوب بین استحکام و سختی در مواد کامپوزیت تأکید می‌کند و می‌تواند راهگشای کاربردهای مهندسی پیشرفته باشد. نتایج بررسی پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلنی فلزی نشان می‌دهد افزودن این مواد می‌تواند تأثیرات متفاوتی بر روی خواص حرارتی و تخریب گرمایی رزین اپوکسی داشته باشد. به‌طور کلی، حضور چارچوب‌های آلنی فلزی در نانوکامپوزیت‌ها به بهبود پایداری حرارتی و افزایش مقدار ذغال باقی‌مانده کمک می‌کند.

آمینی و متاکریلات در این نانوکامپوزیت‌ها به بهبود سازگاری و برهم‌کنش بین اجزا کمک کرده و منجر به کاهش عیوب سطحی و بهبود ویژگی‌های مکانیکی می‌شود. همچنین، افزودن نانوپرکننده‌های اکسیدگرافن و ملامین به نانوکامپوزیت‌ها، به‌طور قابل توجهی به بهبود پراکنش و کاهش کلوخه‌ای شدن نانوذرات کمک کرده است. این نتایج نشان‌دهنده قابلیت بالای این ترکیبات در کاربردهای صنعتی و تحقیقاتی آینده است. در نهایت، این پژوهش بر اهمیت بهینه‌سازی خواص سطحی و انتخاب مناسب پرکننده‌ها برای دستیابی به تعادل مطلوب بین استحکام و سختی در مواد کامپوزیت تأکید می‌کند. نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی چارچوب‌های آلنی فلزی، با بهبود پایداری حرارتی و خواص مکانیکی، می‌توانند به‌عنوان گزینه‌های مناسبی برای کاربردهای حرارتی و خواص ضدشعله در صنایع مختلف مورد

مراجع

- Nie, S., Zhao, Z., Zhai, W., Yang, J., Zhang, H., Zhao, D., and Wang, J., Interfacial Property Optimization Through the Co-Deployment of MOF-Derived Nickel Phyllosilicate and DOPO: Effective Reinforcement and Flame Retardancy of Epoxy Resin, *Compos. Part B: Eng.*, 289, 111947, **2025**.
- Yu, S., Cheng, C., Li, K., Wang, J., Wang, Z., Zhou, H., Wang, W., Zhang, Y., and Quan, Y., Fire-Safe Epoxy Composite Realized by MXenes Based Nanostructure with Vertically Arrayed MOFs Derived From Interfacial Assembly Strategy, *Chem. Eng. J.*, 465, 143039, **2023**.
- Zhao, M., Sun, Z., Guo, J., Qu, Q., Jiang, T., Wang, G., and Wang, J., Strengthening and Toughening Epoxy Composites by Constructing MOF/CF Multi-Scale Reinforcement, *Coatings*, 13, 170, **2023**.
- Li, X., Liu, H., Meng, S., Wang, F., Mei, T., Cai, X., and Ran, Y., Smart Epoxy Coating: g-C3N4 Nanosheets Loaded MOFs for Enhanced Anti-Corrosion and UV Resistance, *Chem. Eng. J.*, 488, 150731, **2024**.
- Solaimany, F., Mardani, S., Haddadi, S. A., Mekonnen, T. H., and Ramezanzadeh, B., ZIF8/Hydroxyapatite Sheets: A Sustainable Triple-Ligand MOF-Based Nanocarrier for Enhancing the Self-Healing Capabilities of the Epoxy Composite, *J. Mater. Res. Technol.*, 33, 5587-5606, **2024**.
- Zhang, G., Dong, Y., Yao, M., Cui, Y., Meng, W., Wang, S., Qu, H., and Xu, J., Preparation of a MOF Flame Retardant Containing Phosphazene Ring and Its Effect on the Flame Retardant of Epoxy Resin, *Reactive Funct. Polym.*, 191, 105670, **2023**.
- Lin, J., Wang, K., Li, J., et al., Growing Metal–Organic Framework Nanoparticles on Short Carbon Fibers to Improve Flame Retardancy, Smoke Suppression and Mechanical Properties of the Flame Retardant Epoxy Composites, *J. Mater. Sci.*, 56, 19899–19914, **2021**.
- Zhang, J., Li, Z., Qi, X., Zhang, W., and Wang, D.-Y., Size Tailored Bimetallic Metal-Organic Framework (MOF) on Graphene Oxide with Sandwich-Like Structure as Functional Nano-Hybrids for Improving Fire safety of Epoxy, *Compos. Part B: Eng.*, 188, 107881, **2020**.
- Latif, Z., Ali, M., Lee, E.-J., Zubair, Z., Lee, K.H. Thermal and Mechanical Properties of Nano-Carbon-Reinforced Polymeric Nanocomposites: A Review, *J. Compos. Sci.*, 7, 441, **2023**.
- Yu, X., Sun, P., Jia, P., Wang, W., Dai, K., Wang, B., and Song, L., Unlocking Epoxy Thermal Management Capability Via Hierarchical Ce-MOF@MoS2 Hybrid Constructed by In-Situ Growth Method, *J. Colloid Interface Sci.*, 678(C), 959-967, **2025**.
- Li, Q., Song, X., Pan, Y., Sun, J., Bifulco, A., and Yang, R., Dual Function of Carboxymethyl Cellulose Scaffold: A One-Stone-Two-Birds Strategy to Prepare Double-Layer Hollow ZIF-67 Derivatives for Flame Retardant Epoxy Composites, *J. Colloid Interface Sci.*, 674, 445-458, **2024**.
- Mohammadkhah, S., Ramezanzadeh, M., Eivaz Mohammadloo, H., Ramezanzadeh, B., and Ghamsarizade, R., Construction of a Nano-Micro Nacre-Inspired 2D-MoS2-MOF-Glutamate Carrier Toward Designing a High-Performance Smart Epoxy Composite, *J. Ind. Eng. Chem.*, 121, 358-377, **2023**.
- Leng, Y., Sun, Y., Sun, P., Xu, M., Zhang, H., Li, X., and Li, B., Construction of Self-Lapping Three-Dimensional Thermal Conduction Network in Epoxy Resin Thermosets by Incorporating “Dendritic” Zinc Oxide Derived From Metal–Organic Framework, *Surfaces Interfaces*, 46, 103988, **2024**.
- Mirkhani Deligani, A., Moini Jazani, O., Molla-Abbasi, P., Moghadam, M., and Asghari, S., Assessment of the Thermal Properties and Operation Temperature for Metal–Organic Frameworks and Amine-Functionalized Metal–Organic Frameworks/Epoxy/Novolac Composites: A Comparative Study, *Thermal Sci. Eng. Progress*, 55, 102905, **2024**.
- Liu, B., Xiong, L., and Fan, X., Anti-Corrosion Design of Layered zirconium-Based Metal–Organic Frameworks (Zr-MOF) Enhanced Epoxy Nanocomposite Coatings, *Appl. Surf. Sci.*, 677, 161051, **2024**.
- Nie, S., Liu, Y., Ye, L., Zhao, Z., Yang, K., Yang, J., and Wang, J., MOF-Derived Strategy for In-Situ Assembly of Nickel Phyllosilicate Nanoflowers: Enhancing Smoke Suppression, Flame Retardancy and Mechanical Properties of Epoxy Resins, *Appl. Surf. Sci.*, 682, 161641, **2025**.
- Zhang, J., Li, Z., Qi, X., Zhang, W., Wang, D., Size Tailored Bimetallic Metal-Organic Framework (MOF) on Graphene Oxide With Sandwich-Like Structure as Functional Nano-Hybrids for Improving Fire Safety of Epoxy, *Compos. B Eng.*, 188, 107881, **2020**.
- Chen, C., Wang, B., Xiao, G., Cao, M., Zhong, F., Yang, Z., Zhou, J., Wang, M., Zou, R., Tri-Source Integrated Adenosine Triphosphate Loaded BN in Synergy With Cu-MOF to Improve the Fire Safety of Epoxy Resin, *Constr. Build. Mater.*, 394, 132258, **2023**.
- Karami, M.H., Moeini Jazni, O. Investigating the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Nanocomposites Containing Mxene Nanoparticles, *Iran Polymer Technology, Re-*

- search and Development*, 3, 9, 2025.
20. Yin, Z., Wang, B., Tang, Q., Lu, J., Liao, C., Jia, P., Cheng, L., Song, L., Inspired By Placoid Scale to Fabricate MXene Derivative Biomimetic Structure on the Improvement of Interfacial Compatibility, Mechanical Property, and Fire Safety of Epoxy Nanocomposites, *Chem. Eng. J.*, 431, 133489, 2022.
 21. Liu, N., Wang, H., Xu, B., Qu, L., Fang, D., Cross-Linkable Phosphorus/Nitrogen-Containing Aromatic Ethylenediamine Endowing Epoxy Resin with Excellent Flame Retardancy and Mechanical Properties, *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.*, 162, 107145, 2022.
 22. Li, J., Cao, Q., Zhao, Y., Gu, C., Liu, B., Fan, Q., Zhang, C., Huang, Y., Jiang, S., Jian, X., Weng, Z., Bio-Based Flame Retardant for Manufacturing Fire Safety, Strong Yet Tough Versatile Epoxy Resin, *Compos. Part B-Eng.*, 276, 111362, 2024.
 23. Zhang, A., Zhang, J., Liu, L., Dai, J., Lu, X., Huo, S., Hong, M., Liu, X., Lynch, M., Zeng, X., Burey, P., Song, P., Engineering Phosphorus-Containing Lignin for Epoxy Biocomposites With Enhanced Thermal Stability, Fire Retardancy and Mechanical Properties, *J. Mater. Sci. Technol.*, 167, 82–93, 2023.
 24. Zhou, H., Zhou, Y., Cao, Y., Wang, Z., Wang, J., Zhang, Y., Pan, W., Hollow LDH Cage Covering with Ultra-Thin MXenes Veil: Integrated Micro-Nano Structure Upon Heat Release Suppression and Toxic Effluents Elimination for Polymer, *Chem. Eng. J.*, 461, 142035, 2023.
 25. Chen, Q., Liu, L., Zhang, A., Wang, W., Wang, Z., Zhang, J., Feng, J., Huo, S., Zeng, X., A Phenylphosphinate@Graphene Oxide Nanohybrid Enabled Flame-Retardant, Mechanically Reinforced, and Thermally Conductive Epoxy Nanocomposites, *Chem. Eng. J.*, 454, 140424, 2023.
 26. Alowasheer, A., Torad, N.L., Asahi, T., Alshehri, S.M., Ahamad, T., Bando, Y., Eguchi, M., Ysmauchi, Y., Terasawa, Y., Han, S.M., Synthesis of Millimeter-Scale ZIF-8 Single Crystals and Their Reversible Crystal Structure Changes, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 25, 2292485, 2024.
 27. Jo, Y., Jo, Y.K., Lee, J., Jang, H.W., Hwang, I., Yoo, D.J., MOF-Based Chemiresistive Gas Sensors: Toward New Functionalities, *Adv. Mater.*, 34, 2206842, 2022.
 28. Peng, X., Chen, L., Li, Y., Ordered Macroporous MOF-Based Materials for Catalysis, *Mol. Catal.*, 529, 112568, 2022.
 29. Jia, T., Gu, Y., Li, F., Progress and Potential of Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Gas Storage and Separation: A Review, *J. Environ. Chem. Eng.*, 10, 108300, 2022.
 30. Chu, H., Sun, D., Cui, P., Highly Water-Stable Zn₅ Cluster-Based Metal-Organic Framework for Efficient Gas Storage and Organic Dye Adsorption, *Inorg. Chem.*, 61, 19642–19648, 2022.
 31. Ali, A., Muslim, M., Neogi, I., Afzal, M., Alarifi, A., Ahmad, M., Construction of a 3D Metal-Organic Framework and its Composite for Water Remediation Via Selective Adsorption and Photocatalytic Degradation of Hazardous Dye, *ACS Omega*, 7, 24438–24451, 2022.
 32. Jrad, A., Damacet, P., Yaghi, Z., Ahmad, M., Hmadeh, M., Zr-Based Metal-Organic Framework Nanocrystals for Water Remediation, *ACS Appl. Nano Mater.*, 5, 10795–10808, 2022.
 33. Zorainy, M.Y., Sheashea, M., Kaliaguine, S., Gobara, M., Boffito, D.C., Facile Solvothermal Synthesis of a MIL-47 (V) Metal-Organic Framework for a High-Performance Epoxy/MOF Coating with Improved Anticorrosion Properties, *RSC Adv.*, 12, 9008–9022, 2022.
 34. Liang, C., He, J., Zhang, Y., Zhang, W., Liu, C., Ma, X., Liu, Y., Gu, J., MOF-Derived CoNi@C-Silver Nanowires/Cellulose Nanofiber Composite Papers with Excellent Thermal Management Capability for Outstanding Electromagnetic Interference Shielding, *Compos. Sci. Technol.*, 224, 109445, 2022.
 35. Hou, Y., Hu, W., Gui, Z., Hu, Y., A Novel Co (II)-Based Metal-Organic Framework with Phosphorus-Containing Structure: Build for Enhancing Fire Safety of Epoxy, *Compos. Sci. Technol.*, 152, 231–242, 2017.
 36. Su, X., Zhong, Z., Yan, X., et al. Facile Synthesis of Metallosalphen-Based 2D Conductive Metal-Organic Frameworks for NO₂ Sensing: Metal Coordination Induced Planarization, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 62, e202302645, 2023.
 37. Shan, Z.Q., Jia, X.H., Lin, Z., et al. In-situ Growth Strategy of ZIF-8 Nanocrystals on Carbon Fibers Achieved High-Efficient Interface Enhancement, *Surf. Interfaces*, 33, 102230, 2022. doi:10.1016/j.surfin.2022.102230
 38. Kizil, A., Dincer, U., Yilmaz, S., Gul, O., Karsli, N.G., Yilmaz, T. Investigation of the Effect of Zeolite, Bentonite, and Basalt Fiber as Natural Reinforcing Materials on the Material Properties of PPS and CF-Reinforced PPS, *Polym. Eng. Sci.*, 63, 1314–1322, 2023.
 39. Yang, X.-M., Qiu, S., Yusuf, A., Sun, J., Zhai, Z., Zhao, J., Yin, G.-Z. Recent Advances in Flame Retardant and Mechanical Properties of Polylactic Acid: A review, *Int. J. Biol. Macromol.*, 243, 125050, 2023.
 40. Hu, G., Zhang, X., Bu, M., Lei, C. Toughening and Strengthening Epoxy resins with a New Bi-DOPO Biphenyl Reactive Flame Retardant, *Eur. Polym. J.*, 178, 111488, 2022.
 41. Seidi, F., Jouyandeh, M., Taghizadeh, M., Taghizadeh, A., Vahabi, H., Habibzadeh, S., Formela, K., Saeb, M.R. Metal-Organic Framework (MOF)/Epoxy Coatings: A Review, *Materials*, 13, 2881, 2020.