



تأثیر دمای پخت بر انرژی شکست اپوکسی پر شده با نانوذرات سیلیکا با ابعاد مختلف

سید رضا آخرتی ثانی فدافن^۱، مهرزاد مرتضایی^{۲*}، ایرج امیری امرائی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی کامپوزیت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

۲- دانشیار، مهندسی کامپوزیت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

* تهران، صندوق پستی ۱۳۸۷۷۶۳۶۸۱، mortezaee@mut.ac.ir

چکیده

اطلاعات مقاله

دریافت: ۹۵/۱/۲۱

پذیرش: ۹۵/۴/۲۰

کلیدواژگان:

اپوکسی

نانوذرات سیلیکا

مدول کششی

چقرمگی شکست

دمای پخت

معمولاً با افزایش دما، پخت اپوکسی کامل تر انجام می‌شود و مدول و استحکام کششی نیز افزایش می‌یابد اما به دلیل اتصالات عرضی زیاد، پلیمر ترد شده و چقرمگی شکست آن کاهش می‌یابد. در این پژوهش، به منظور افزایش چقرمگی شکست، از تکنیک کاهش دمای پخت استفاده شده و نانوذرات سیلیکا در اندازه‌های مختلف، برای جلوگیری از کاهش استحکام به اپوکسی اضافه شد. به منظور مطالعه اثر دما، نمونه‌های اپوکسی با کسر حجمی‌های مختلف از نانوذرات سیلیکا، در دو دمای پخت ۱۰۵ و ۹۰°C تهیه شده و میزان چقرمگی شکست، استحکام و مدول کششی آن‌ها توسط آزمون‌های مکانیکی اندازه‌گیری شد. در نمونه‌های فاقد نانوذرات، با کاهش دمای پخت، افزایش قابل توجه در چقرمگی شکست مشاهده شد اما مدول کششی و استحکام نمونه، به دلیل پخت ناقص اپوکسی، کاهش یافت. اما در نمونه‌های حاوی نانوذرات سیلیکا، تقویت‌کنندگی نانوذرات بر نقص پخت غلبه کرده و برآیند دو مکانیزم موجب افزایش استحکام و مدول کششی شد. در عین حال افزایش چقرمگی و انرژی شکست، نشان از هم‌افزایی قابل قبول تکنیک‌های پخت ناقص و حضور نانوذرات سیلیکا در کامپوزیت، دارد. هر چند چقرمگی شکست نمونه‌های پخت شده در دمای ۹۰°C همواره از نمونه‌های پخت شده در دمای ۱۰۵°C بیشتر است اما با افزایش سطح نانوذرات سیلیکا (کاهش اندازه نانوذرات) نقش نانوذرات غالب بوده و تفاوت متأثر از دمای پخت کمتر می‌شود. محاسبات نشان داد مکانیزم‌های تغییر شکل پلاستیک، گسترش حباب و شکسته شدن کلوخه‌ها، نقش اصلی را در افزایش چقرمگی شکست داشته و تحت تأثیر یکدیگر تشدید می‌شوند.

The effect of curing temperature on fracture energy of nanosilica filled epoxy with different particle sizes

Seyed Reza Akherati.S.F, Mehrzad Mortezaei*, Iraj Amiri Amraei

Department of Composite Engineering, Malik Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

*P.O.B. 1387763681, Tehran, Iran, mortezaee@mut.ac.ir

Keywords

Epoxy
Nano-silica particles
Tensile modulus
Fracture toughness
Curing temperature

Abstract

Epoxy toughening is very important in industry, because high brittleness and low fracture energy. In this work different toughening techniques was used for epoxy curing system. The techniques include change of the curing temperature and simultaneous addition of silica nanoparticles on curing system. The glass transition temperature of epoxy with this curing system is approximately 118 °C, if the curing temperature is too closer to glass transition temperature then curing is complete, So tensile modulus and other properties such as strength is increased; In this work curing temperature was changed from 105 °C to 90 °C. While it was just pure epoxy to be tested, tensile modulus decrease and fracture energy increases, as result imperfect curing at 90°C. But addition of nano-particles to the curing system increased tensile modulus in both temperatures curing system, this increased in both curing system is equal while the equal nominal surface of the nanoparticles used. On the other hand toughness and fracture energy in both curing system increased with increased nominal surface of nanoparticles when nanosilica is used, this raise in the fracture toughness at curing temperature of 90 °C is always greater than from the fracture toughness at curing temperature of 105 °C. In generally seen curing at 90°C and increase in the nominal surface of nanoparticles which were strongly increased fracture toughness, and modulus. The fundamental mechanisms that are effective in increasing the toughness of nano composites, they are used to analyzing the increase in fracture toughness of nanocomposites.

Please cite this article using:

Akherati.S.F, S. R. Mortezaei, M. and Amiri Amraei, I., "The effect of curing temperature on fracture energy of nanosilica filled epoxy with different particle sizes", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 3, No. 4, pp. 389-396, 2017.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

۱- مقدمه

رزین اپوکسی در زمینه‌های مختلف از جمله پوشش‌دهی، چسب‌ها و ماتریس کامپوزیت‌ها کاربرد گسترده‌ای دارد. بر همین اساس در صنایع الکترونیک، هوافضا، اتومبیل و توربین‌های بادی با بازدهی بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد. از سوی دیگر مقاومت دمایی بالا، پایداری در مقابل تغییرات آب و هوا، به آن این امکان را می‌دهد که در مقایسه با اکریلیک و پلی‌یورتان در صنایع هوافضا شدت مورد توجه باشد [۱-۳]. اپوکسی با ساختار بسیار شبکه‌ای، پلیمری ترموست است که مدول نسبتاً بالایی دارد، اما همین ساختار شبکه‌ای باعث شده است که اپوکسی پس از پخت شدت شکننده شود. بدیهی است در صورت کاهش دمای پخت و پخت ناقص رزین، امکان کاهش دانسیته شبکه و افزایش چقرمگی وجود دارد اما در پی آن، کاهش ناخواسته خواص مکانیکی اجتناب ناپذیر می‌شود [۴-۶]. استفاده از انواع پرکننده‌های تقویتی برای افزایش خواص مکانیکی می‌تواند راه حل این مساله باشد [۷، ۸].

تاکنون میکرو رابرها، ترموپلاستیک‌ها و چقرمه‌کننده‌های تجاری در ابعاد میکرومتر برای افزایش چقرمگی اپوکسی به کار برده شده‌اند [۹-۱۳]. اما مشکل استفاده از این چقرمه‌کننده‌ها، همچنان کاهش خواص مکانیکی اپوکسی مانند مدول و استحکام کششی و دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) است [۱۴-۱۶]. اخیراً نانوذرات معدنی مانند نانو سیلیکا، نانو رس و نانو لوله‌های کربنی برای چقرمه‌سازی اپوکسی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۷-۱۹]. افزایش چقرمگی توأم با حفظ یا افزایش دیگر خواص مکانیکی و همچنین عدم تغییر Tg از جمله مزیت‌های استفاده از نانوذرات معدنی بوده و زمینه پژوهشی گسترده‌ای را ایجاد نموده است [۲۰، ۲۱].

هر چند افزایش چقرمگی شکست در اپوکسی حاوی نانوذرات معدنی به اندازه اثر میکرو رابرها نیست اما با توجه به نسبت سطح به حجم بسیار بالای نانوذرات، امکان استفاده از آن‌ها در کسر حجمی‌های کم با اثرات تقویت کنندگی بسیار زیاد وجود دارد. وجود گروه‌های هیدروکسیل روی سطح نانوذرات معدنی و همچنین در زنجیر پلیمری، باعث ایجاد برهمکنش مناسب بین زنجیر پلیمر و سطح نانوذره شده و بطور مستقیم موجب تحرک پذیری کمتر زنجیرهای پلیمر و در نهایت افزایش استحکام کامپوزیت خواهد شد. [۲۲-۲۴].

از طرفی با توجه به اندازه بسیار کوچک نانوذرات سیلیکا، امکان تشکیل کلوخه‌های کوچک از تجمع چندین ذره وجود دارد. حضور این کلوخه‌ها، به دلیل استحکام کمتر در مقایسه با تک ذرات سیلیکا، به سهم خود باعث کاهش استحکام کامپوزیت خواهد شد، اما برآیند دو مکانیزم تقویت کنندگی و حضور کلوخه، استحکام بیشتر کامپوزیت را در پی خواهد داشت. در عین حال تخریب و تشکیل این کلوخه‌های کوچک قابلیت جذب انرژی و افزایش چقرمگی شکست را ارائه خواهد داد.

در این پژوهش اثر دمای پخت و استفاده از نانوذرات سیلیکا بر میزان افزایش چقرمگی شکست و تغییر در دیگر خواص مکانیکی مطالعه می‌شود. با توجه به این که اندازه نانوذرات در خواص کامپوزیت دارای اهمیت است، بهترین ترکیب درصد از نظر خواص گزارش شده در پژوهش قبلی [۲۱] از هر نانوذره، به منظور دستیابی به سطوح اسمی متفاوت از نانوذرات، استفاده می‌شود. انتظار می‌رود که چقرمگی شکست و مدول کششی به صورت همزمان افزایش داشته باشند که به کمک مکانیزم‌های موجود، بررسی و تحلیل خواهند شد.

۲- تجربی

۲-۱- مواد

رزین اپوکسی با کد تجاری AD-301 بر پایه DGEBA و عامل پخت متیل تتراهیدروفتالیک انیدرید^۱ با کد تجاری HA-41 همگی از شرکت مواد مهندسی مکر، ایران، تهران تهیه شد. نسبت وزنی مورد استفاده برای اختلاط ۱۰۰ به ۹۰ رزین به هادرنر است. نانوذرات مورد استفاده، که از شرکت دگوسا^۲ خریداری شده است، دارای کد اختصاری اروزیل^۳ ۲۰۰، اروزیل ۹۰ و اروزیل ۵۰ می‌باشند و متوسط اندازه ذرات آن‌ها به ترتیب برابر ۱۲، ۲۰ و ۴۰ نانومتر بوده، سطح اسمی ویژه آن‌ها به ترتیب ۲۰۰، ۹۰ و ۵۰ متر مربع بر گرم است و به ترتیب نام اختصاری A، B و C برای آن‌ها استفاده شد.

۲-۲- دستگاه‌ها

به منظور اختلاط بهتر نانوذرات در بستر اپوکسی از دستگاه اولتراسونیک با توان ۹۰۰ W، هم‌زن مکانیکی و آون خلاء معمولی استفاده شد. برای آزمون‌های کشش، از دستگاه مکانیکی شرکت سنتام، ورژن ۴/۲ با نرخ کشش ۱ میلیمتر بر دقیقه و برای آزمون‌های خمشی، اعمال فشار با نرخ ۰/۲ میلی‌متر بر دقیقه انجام می‌شود. به کمک میکروسکوپ الکترونی مدل FE-SEM:S4160-02 شرکت هیتاچی ژاپن، مستقر در دانشکده برق دانشگاه تهران تصاویر میکروسکوپی از سطح نمونه‌ها تهیه شد.

۲-۳- آماده سازی نمونه

اختلاط رزین با هاردنر، برای نمونه‌هایی فاقد نانوذره، با هم‌زن مکانیکی انجام می‌شود و در دمای ۷۵°C به مدت سه و نیم ساعت توسط آون خلاء حباب‌گیری می‌شود. سپس آمیزه به داخل قالب سیلیکونی منتقل و در دمای ۹۰ یا ۱۰۵°C به مدت ۴ ساعت پخت صورت می‌گیرد.

برای پراکنش مناسب نانوذرات سیلیکا، ابتدا نانوذرات با استفاده از دستگاه اولتراسونیک، در محلول اپوکسی استون، پراکنده شده و استون با استفاده از آون خلاء در دمای ۷۰°C از آمیزه جدا می‌شود. سپس هاردنر پخت به آمیزه اپوکسی افزوده و با استفاده از هم‌زن مکانیکی، اختلاط به مدت ۳۰ دقیقه ادامه می‌یابد؛ در ادامه حباب‌گیری، قالب‌گیری و پخت شبیه نمونه‌های قبلی در دو دمای ۹۰ یا ۱۰۵°C انجام می‌شود.

در کدگذاری نمونه‌ها به ترتیب نام اختصاری اپوکسی (E) و نام نانوذرات سیلیکا (A, B, C)، ترکیب درصد وزنی نانوذرات و در آخر دمای پخت می‌آید که در جدول ۱ ارائه شده است.

۲-۴- آزمون‌های تعیین خواص

نمونه‌های آزمون کشش، مطابق با استاندارد ASTM D638 به صورت دمبلی شکل قالب‌گیری شده، مدول و تنش تسلیم با استفاده از دستگاه مکانیکی کشش با نرخ کشش ۱ میلیمتر بر دقیقه در دمای اتاق بدست می‌آید و نتایج در مقابل سطح اسمی نانوذرات ارائه می‌شوند که از حاصل ضرب کسر وزنی نانوذرات در سطح اسمی ویژه آن‌ها به دست می‌آید.

برای محاسبه انرژی شکست، آزمون شکست نمونه‌ی حاوی یک برش (ناچ) طبق استاندارد ASTM D5045-99 (SENB) انجام شده و محاسبه نیروی اعمالی بحرانی و انرژی شکست با توجه به شرایط ذکر شده در استاندارد صورت می‌گیرد، در ادامه و با استفاده از معادله (۱)، چقرمگی شکست (K_{IC}) محاسبه می‌شود.

1. Methyl tetrahydrophthalic anhydride (MTHPA)
2. Degussa
3. Aerosil

اپوکسی خالص مشاهده می‌شود که خوشبختانه با افزودن نانوذرات سیلیکا به رزین اپوکسی می‌توان این کاهش مدول را جبران نمود.

همچنین مشاهده می‌شود با افزودن نانوذرات سیلیکا، مدول کششی حتی برای نمونه‌هایی که در دمای پائین‌تر پخت شده‌اند نزدیک به ۸٪ از نمونه پخت کامل بیشتر شده است، بنابراین نگرانی کاهش مدول کششی در در دمای کمتر با افزودن نانوذرات سیلیکا مرتفع خواهد شد. مطابق نتایج جدول ۱ افزایش استحکام ناشی از افزودن نانوذرات سیلیکا بر کاهش این خاصیت تحت تأثیر پخت ناقص غلبه کرده و در کل این دو مکانیزم به صورت توأم باعث ارتقای خواص مکانیکی شده‌اند. آخرین نگرانی برای استفاده از تکنیک کاهش دمای پخت و افزودن نانوذرات سیلیکا ممکن است امکان تغییر در دمای انتقال شیشه‌ای و درصد ازدیاد طول باشد که با توجه به برهم‌کنش قوی فاز تقویت‌کننده و زمینه، نتایج پژوهش قبلی تیم پروژه [۲۱] و همچنین گزارش سایر محققین [۲، ۱۵، ۲۲، ۲۴] این احتمال مردود بوده و تغییر چندانی در این دو خاصیت مشاهده نمی‌شود. بنابراین با اطمینان از عدم کاهش خواص و کیفیت کامپوزیت، تحت شرایط تحقیق، می‌توان امکان افزایش چقرمگی شکست کامپوزیت را ادامه مطالعه نمود.

در نمودار شکل ۱ تغییرات مدول در دو دمای پخت مختلف بر حسب سطح اسمی نانوذرات رسم شده است، مشاهده می‌شود که در سطح اسمی کمتری از نانوذرات (نانوذرات با ابعاد بزرگ‌تر C) یا نمونه فاقد نانوذرات، مدول کششی نمونه پخت شده در دمای ۹۰°C نسبت به نمونه پخت شده در ۱۰۵°C افت محسوسی داشته است. اما در سطوح اسمی بالاتر از نانوذرات (نانوذرات ریزتر B) نه تنها افتی در مدول کششی مشاهده نمی‌شود، بلکه در مقایسه با نمونه اپوکسی فاقد نانوذرات در هر دو دمای پخت، بهبود قابل توجهی وجود دارد. البته با افزایش بیشتر سطح اسمی نانوذرات، به خاطر تمایل به کلوخه شدن ذرات بسیار ریز A، و کسر حجمی بیش از آستانه پرکولاشین، مدول کششی به آرامی شروع به افت می‌کند که به خاطر صلابت کمتر کلوخه نسبت به تک ذره است که به طبع آن مدول و استحکام کامپوزیت حاوی کلوخه نسبت به کامپوزیت تک ذرات کاهش می‌یابد.

همچنین نرخ افت مدول در ۱۰۵°C بیشتر از ۹۰°C است و نمودارهای دو دما به هم نزدیکتر می‌شوند زیرا در این نمونه‌ها، در محدوده مدول بیش از مدول نمونه خالص، مکانیزم غالب حضور ذرات تقویت‌کننده و فاز میانی است و دمای پخت در محدوده این آزمایش برای نانوذرات A، نقش کمتری دارد [۱۵، ۲۹]. به هر حال حضور نانوذرات در هر دو دمای پخت، مدول کششی کامپوزیت را در محدوده بالاتر از نمونه اپوکسی خالص نگه داشته و شرایط را برای عملکرد مکانیزم‌های چقرمه‌کننده مهیا می‌کند.

$$K_{IC} = \left(\frac{P_Q}{BW^{1/2}} \right) f(x) \quad (1)$$

در این رابطه B ضخامت نمونه و W عرض نمونه می‌باشد. تابع $f(x)$ با توجه به معادله (۲) محاسبه می‌شود [۲۳].

$$f(x) = 6x^{1/2} \frac{[1.99 - x(1-x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)]}{(1+2x)(1-x)^{3/2}} \quad (2)$$

در این رابطه x برابر a/W است که a اندازه عمق ترک می‌باشد. همچنین P_Q نیروی اعمالی بحرانی با واحد کیلونیوتن و پارامترهای مربوط به ابعاد قطعه و ترک برحسب سانتیمتر می‌باشند. انرژی شکست با توجه به معادله (۳) برحسب ژول بر مترمربع (J/m^2) محاسبه می‌شود [۲۳-۲۵].

$$G_{IC} = \frac{(1-\nu^2)K_{IC}^2}{E} \quad (3)$$

در این معادله، E مدول الاستیک برحسب مگا پاسکال (MPa) است که با توجه به آزمون کشش محاسبه می‌شود و ν ضریب پواسون است که در نمونه‌های اپوکسی برابر ۰/۳۵ در نظر گرفته شد.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

برای بیان نتایج حاصل از آزمون‌های کشش و چقرمگی، خواص مکانیکی محاسبه شده بر اساس کد نمونه‌ها در جدول ۱ آورده شده است که در ادامه به تفکیک مورد بررسی و مطالعه قرار می‌گیرند.

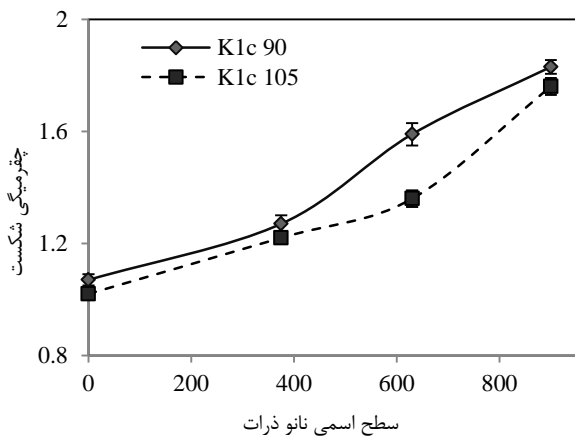
۳-۱- مدول و استحکام کششی

افزودن ذرات معدنی با استحکام و مدول بسیار بالا به زمینه پلیمری، عموماً باعث بهبود خواص مکانیکی و به‌ویژه مدول کششی کامپوزیت‌ها می‌شود [۱، ۲۱-۲۳، ۲۶، ۲۷]. بدیهی است در پژوهش فعلی نیز با توجه به برهم‌کنش قوی بین نانوذرات سیلیکا و زمینه اپوکسی، مدول کششی و استحکام کامپوزیت‌های حاوی نانوذرات سیلیکا از اپوکسی خالص بیشتر شده باشد.

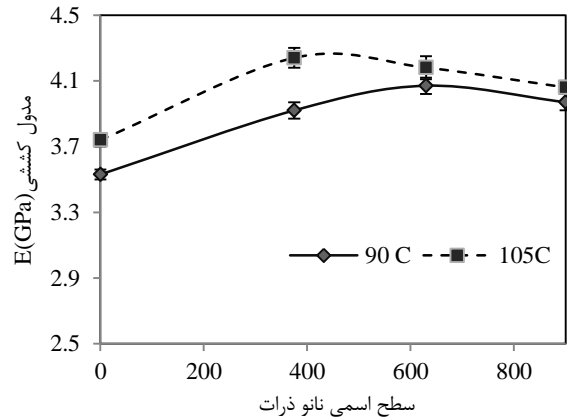
با توجه به این‌که در مراحل نهایی پخت رزین اپوکسی، ویسکوزیته پلیمر بسیار بالا رفته و به حالت شیشه‌ای نزدیک می‌شود، سینتیک پخت بر اساس سرعت و قدرت نفوذ گروه‌های واکنش نداده به داخل شبکه پلیمری صورت می‌گیرد. بنابراین هرچه دمای پخت به دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر نزدیکتر باشد، پخت کامل‌تر خواهد شد و افزایش مدول به دلیل افزایش چگالی گره‌خوردگی صورت می‌پذیرد [۱۵، ۲۸]. هم‌چنان‌که انتظار می‌رود با کاهش دمای پخت از ۱۰۵ به ۹۰°C، کاهش پنج درصدی مدول کششی برای نمونه

جدول ۱ نام‌گذاری نمونه‌ها برحسب کسر وزنی نانوذرات سیلیکا و دمای پخت به همراه خواص مکانیکی آن‌ها

کد نمونه	درصد وزنی ذرات A	درصد وزنی ذرات B	درصد وزنی ذرات C	مدول کششی (GPa)	چقرمگی شکست ($MN.m^{-3/2}$)	انرژی شکست (J/m^2)	استحکام کششی (MPa)	درصد ازدیاد طول
E/90	.	.	.	۳/۵۳±۰/۰۳	۱/۰۷±۰/۰۲	۲۸۳±۱۴	۹۵/۰±۲/۱	۱/۹۹۰۵
E/105	.	.	.	۳/۷۴±۰/۰۴	۱/۰۲±۰/۰۲	۲۴۴±۱۵	۱۲۱/۹±۱/۸	۲/۲۷۶۲
EC7.5/90	.	.	۷/۵	۳/۹۲±۰/۰۵	۱/۲۷±۰/۰۳	۳۵۹±۱۷	۱۱۸/۵±۱/۹	۲/۴۵۶۹
EC7.5/105	.	.	۷/۵	۴/۲۴±۰/۰۶	۱/۲۲±۰/۰۲	۳۰۶±۱۸	۱۳۶/۰±۲/۳	۲/۰۱۹۲
EB7/90	.	۷	.	۴/۰۷±۰/۰۵	۱/۵۹±۰/۰۴	۵۴۱±۲۵	۱۳۱/۰±۳/۰	۲/۱۸۱۵
EB7/105	.	۷	.	۴/۱۸±۰/۰۷	۱/۳۶±۰/۰۳	۳۸۹±۲۰	۱۳۹/۵±۳/۱	۱/۸۴۶۵
EA4.5/90	۴/۵	.	.	۳/۹۷±۰/۰۵	۱/۸۳±۰/۰۲	۷۴۱±۲۰	۱۱۰/۶±۲/۶	۲/۰۱۱۳
EA4.5/105	۴/۵	.	.	۴/۰۶±۰/۰۴	۱/۷۶±۰/۰۳	۶۷۰±۲۲	۱۱۹/۷±۳/۰	۱/۹۶۵۴



شکل ۳ تغییرات چقرمگی شکست در دو دمای ۹۰ و ۱۰۵°C بر حسب سطح اسمی نانوذرات



شکل ۱ نمودار تغییرات مدول در دو دمای پخت ۹۰ و ۱۰۵°C بر حسب سطح اسمی نانوذرات

۲-۳- چقرمگی و انرژی شکست

در نمودارهای شکل ۲ و ۳ به ترتیب تغییرات انرژی شکست و چقرمگی شکست بر حسب افزایش سطح اسمی نانوذرات رسم شده است. همان طور که انتظار می‌رود، نمونه‌های پخت شده در دمای ۹۰°C نسبت به نمونه‌های دمای ۱۰۵°C، چقرمگی شکست و انرژی شکست بیشتری دارند که دلیل آن کمتر بودن اتصالات عرضی به خاطر پخت ناکامل در دمای کمتر است. اختلاف نتایج چقرمگی بین دو نمونه با دمای پخت متفاوت در عدم حضور نانوذرات سیلیکا کمترین مقدار بوده و با افزایش حضور نانوذرات اختلاف بین دو سری نمونه نیز بیشتر می‌شود. این نتایج نشان می‌دهد افزایش چقرمگی شکست حداقل از دو روش مختلف تامین می‌شود که یکی از آن‌ها کاهش دمای پخت و دیگری افزودن نانوذرات سیلیکا می‌باشد. آنچه قابل توجه است، هم افزایی این دو روش در ترکیب درصد مناسب از نانوذرات سیلیکا می‌باشد. به‌عنوان مثال در نمونه‌ای که با استفاده از هفت درصد ذرات ۲۰ نانومتری (سطح اسمی ۳۷۵) در دمای پخت ۹۰°C ساخته شده است، انرژی شکست (۵۴۱) بیشتر از حاصل جمع انرژی شکست ناشی از روش کاهش دما (۲۸۳) و اثر افزودن نانوذره در دمای ۱۰۵°C (۱۴۵) است.

به‌منظور مطالعه نقش حضور نانوذرات سیلیکا در افزایش چقرمگی شکست با بررسی مکانیزم‌ها حاکم بر چقرمه‌سازی، علل افزایش انرژی و چقرمگی شکست مطالعه می‌شود.

لازم به ذکر است، در میان مکانیزم‌هایی که برای چقرمه‌سازی رزین اپوکسی مطرح شده‌اند، مکانیزم انحراف مسیر ترک و اتصال ترک، در استفاده از میکرو ذرات رخ می‌دهند [۲۲، ۳۰]؛ از آنجایی که در این کار از نانوذرات استفاده شده و با توجه به اندازه بسیار کوچکتر نانوذرات نسبت به ابعاد نوک ترک، امکان رخ دادن این مکانیزم‌ها بسیار کم است. بنابراین در این پژوهش مکانیزم‌های تغییر شکل پلاستیک، گسترش حباب و شکسته شدن کلوخه‌ها به‌عنوان مکانیزم‌های غالب در استفاده از نانوذرات مطرح می‌شوند [۲۴، ۳۱].

۳-۲-۱- تغییر شکل پلاستیک

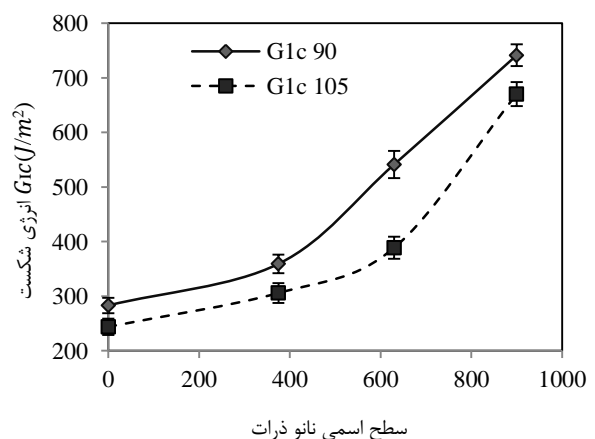
پلیمرهای ترموست به واسطه داشتن ساختار مولکولی شبکه‌ای، مقاومت بسیار بالایی به تغییر شکل پلاستیک دارند، اما آن‌ها نیز تحت بار مکانیکی زیاد تغییر شکل می‌دهند. این مکانیزم به‌عنوان مهمترین مکانیزم چقرمه‌سازی اپوکسی پر شده با نانوذرات سیلیکا و یا حتی فاقد نانوذرات مطرح شده است [۱۵، ۲۹، ۳۲، ۳۳].

مکانیزم تغییر شکل پلاستیک، بر مبنای تغییر شکل ماتریس، در نزدیک حفراتی که به خاطر حضور ذرات ایجاد شده‌اند (شکل‌های ۴ تا ۶)، عمل می‌کند و با کند کردن نوک ترک، باعث کاهش تمرکز تنش شده، از شکست پیش از موعد قطعه جلوگیری می‌کند.

به علت این که ساختار شبکه‌ای نمونه پخت شده در دمای ۱۰۵°C در مقایسه با نمونه پخت شده در دمای ۹۰°C کامل‌تر است، امکان وقوع تغییر شکل پلاستیک کمتر می‌شود که به طبع آن انرژی شکست و چقرمگی شکست نیز با افزایش دما کاهش یافته است. اما با افزودن نانوذرات و ایجاد حفراتی در کنار این ذرات، قابلیت تغییر شکل پلاستیک افزایش یافته و افزایش چقرمگی شکست را به همراه خواهد داشت.

به‌منظور ارزیابی ناحیه تغییر شکل یافته، با فرض این که نوک ترک به‌صورت کروی و در شرایط کرنش صفحه‌ای باشد، اندازه این ناحیه با استفاده از رابطه (۴) محاسبه می‌شود [۲۲].

$$r_p = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (4)$$



شکل ۲ تغییرات انرژی شکست در دو دمای ۹۰ و ۱۰۵°C بر حسب سطح اسمی نانوذرات

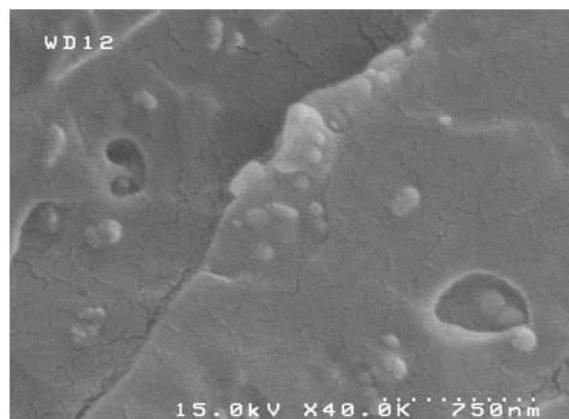
البته قابل ذکر است با افزایش بیشتر سطح اسمی نانوذرات تا ۶۳۰ این اثر برعکس شده و اثر حضور نانوذرات سیلیکا تنها به‌صورت خطی یا کمتر از آن با نقش دمای پخت جمع شده است.

میکروسکوپ الکترونی از سطح شکست نانوکامپوزیت (شکل‌های ۴ تا ۷) نشان‌دهنده حضور حباب در اطراف چندین نانوذره است. این نشان می‌دهد که گسترش حباب پلاستیک در ماتریس اپوکسی به وسیله جدایی نانوذرات شروع شده و ادامه می‌یابد. مکانیزم گسترش حباب در اطراف نانوذرات سیلیکا، می‌تواند به خودی خود منجر به تشدید مکانیزم تغییر شکل پلاستیک شود و هم ممکن است به دنبال مکانیزم تغییر شکل پلاستیک رخ دهد، یعنی پس از تغییر شکل پلاستیک حباب‌هایی ایجاد و گسترش یابند.

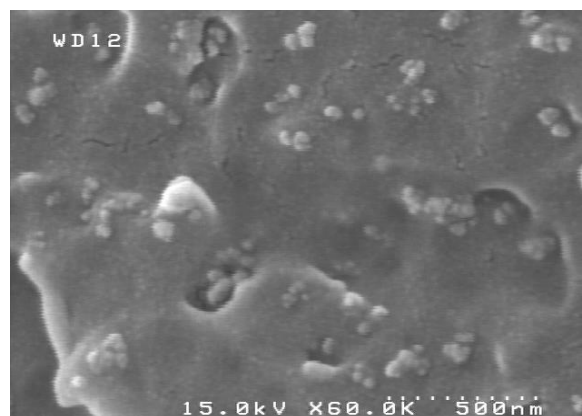
۳-۲-۳- شکسته شدن کلوخه

شیب تند انرژی شکست در نمونه‌هایی با سطح اسمی زیاد نانوذرات سیلیکا در مقایسه با بخش اولیه نمودار نشان می‌دهد که در نسبت سطحی بالای نانوذرات، مکانیزم دیگری علاوه بر دو مکانیزم قبلی در افزایش انرژی شکست نقش دارد. همچنانکه در بخش بررسی مدول اشاره شد، نمودار مدول کششی بر حسب سطح اسمی نانوذرات پس از یک افزایش قابل قبول، به خاطر تجمع نانوذرات و تشکیل کلوخه‌های ضعیف در سطح اسمی زیاد نانوذرات با یک کاهش نسبی پایان می‌یابد. گر چه ایجاد ناخواسته کلوخه‌های نانوذرات با کاهش نسبی مدول کششی همراه است، اما عدم صلابت کلوخه‌ها و قابلیت تخریب و تشکیل مجدد آن‌ها امکان بروز یک مکانیزم جدید برای افزایش چقرمگی را فراهم کرده است. حضور این کلوخه‌ها و تجمعات نانوذرات در تصاویر الکترونی به خوبی قابل مشاهده است.

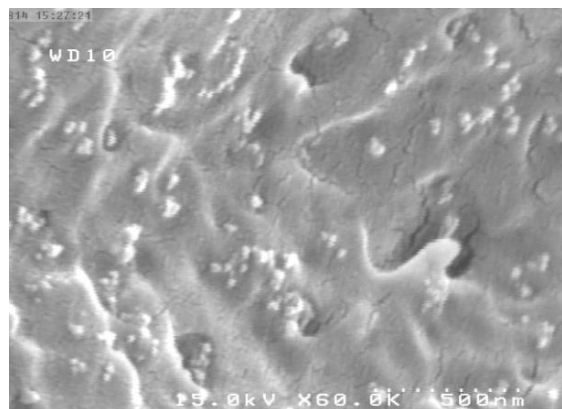
بخش قبل مشاهده شد که مکانیزم‌های تغییر شکل پلاستیک و گسترش حباب تأثیر متقابل برهم دارند، در اینجا نیز به نظر می‌رسد که مکانیزم تخریب کلوخه به تنهایی عمل نمی‌کنند بلکه تأثیر متقابل بر دو مکانیزم دیگر دارد.



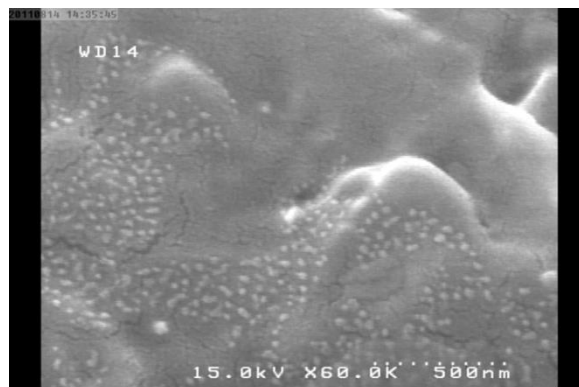
شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح شکست نمونه EC7.5/90



شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح شکست نمونه EB7/90



شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح شکست نمونه EA4.5/90



شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح شکست به نمونه EA4.5/105

نتایج حاصل از رابطه (۴) در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دمای پخت، شعاع ناحیه پلاستیک کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش سطح اسمی نانوذرات در هر دو دمای پخت، شعاع ناحیه پلاستیک افزایش داشته است، اما افزایش ناحیه پلاستیک در نمونه‌های پخت ناکامل همواره بیشتر است، زیرا چگالی شبکه در این نمونه‌ها کمتر بوده که قابلیت ایجاد حفرات توسط نانوذرات و ساختارهای متشکل از آن‌ها را فراهم می‌آورد.

جدول ۲ شعاع ناحیه پلاستیک

کد نمونه	شعاع ناحیه پلاستیک r_p (μm)
E/90	۶/۷۰۴۵
E/105	۳/۷۲۴۹
EC7.5/90	۶/۰۷۳۶
EC7.5/105	۴/۲۵۰۶
EB7/90	۷/۷۸۴۵
EB7/105	۵/۰۴۷۸
EA4.5/90	۱۴/۵۸۹۸
EA4.5/105	۱۱/۴۷۹۵

۳-۲-۲- گسترش حباب

گسترش حباب از نقاط خلاء و جدایی ذرات از ماتریس شروع می‌شود. برای این مکانیزم، که یکی از مؤثرترین مکانیزم‌ها در اپوکسی و اپوکسی حاوی نانوذرات است، جدایی ذرات از ماتریس لازم است [۴، ۱۵، ۳۲، ۳۴]. تصاویر

شبکه‌ای شدن پلیمر رخ داد، بنابراین طبق انتظار مدول و استحکام کششی در نمونه‌های فاقد نانوذرات کاهش یافت.

نتایج نشان داد در صورت افزودن نانوذرات سیلیکا به اپوکسی این روند تغییر می‌کند و با افزایش سطح اسمی نانوذرات، مدول و استحکام برای هر دو دمای پخت افزایش پیدا می‌کند. هر چند در سطوح بالای نانوذرات، مدول و استحکام نمونه‌های پخت شده در هر دو دمای پخت به هم نزدیک می‌شود، اما چقرمگی شکست نمونه‌های پخت شده در دمای 90°C در همه نسبت‌های سطحی از نانوذرات همواره از چقرمگی شکست نمونه‌های دمای پخت 105°C بیشتر است. بر این اساس در نمونه‌ها پخت شده در دمای 90°C حاوی نانوذرات سیلیکا علاوه بر افزایش بیشتر چقرمگی شکست، مدول و استحکام کششی آن نیز به اندازه افزایش مدول در دمای پخت 105°C که ساختار شبکه‌ای بیشتری دارد، افزایش نشان می‌دهد.

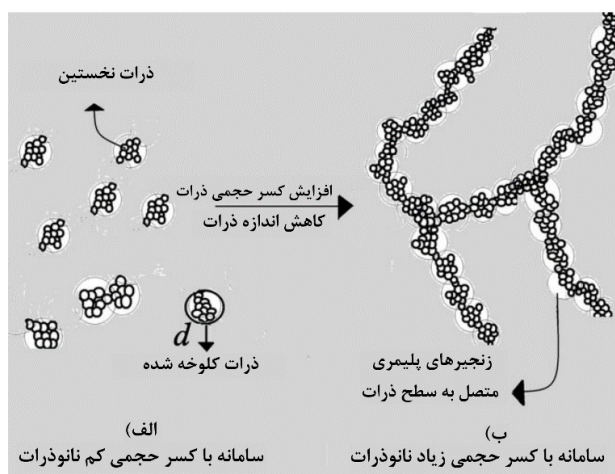
در بررسی مکانیزم‌های افزایش چقرمگی، با توجه به این که ذرات تقویت کننده در مقیاس نانومتر استفاده شده‌اند، مکانیزم‌هایی مانند اتصال ترک و انحراف مسیر ترک، طرح نشدند؛ اما مکانیزم‌های اساسی تغییر شکل پلاستیک، گسترش حباب و شکسته شدن ساختارهای نانوذرات غالب شناخته شدند. در تحلیل نتایج بر اساس این مکانیزم‌ها نشان داده شد که در سطح اسمی کمتر از نانو ذرات و یا حتی فاقد نانوذرات دو مکانیزم تغییر شکل پلاستیک و گسترش حباب نقش بیشتری در چقرمه‌ساز دارند، اما با افزایش سطح اسمی نانوذرات تشکل ساختارهایی از نانوذرات اثرگذاری بیشتری بر چقرمه‌سازی نانوکامپوزیت دارد.

۵- مراجع

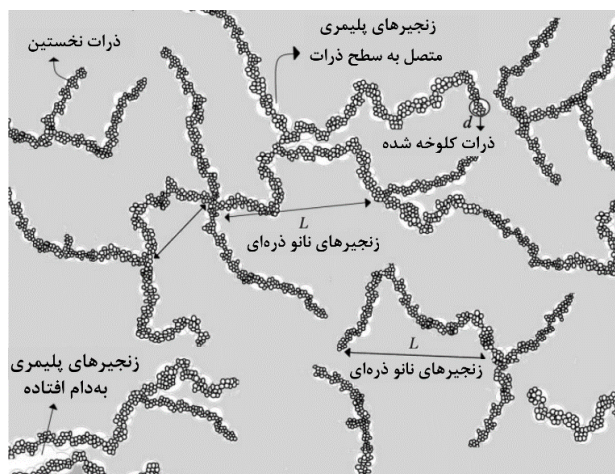
- [1] Xu, S.A. Wang, G.T. and Mai, Y.W., "Effect Of Hybridization Of Liquid Rubber And Nanosilica Particles on the Morphology, Mechanical Properties, and Fracture Toughness of Epoxy Composites," Journal of Materials Science, Vol. 48, No. 9, pp.3546-3556, 2013.
- [2] Hsieh, T.H. Kilanch, A.J. Taylor, A.C. Sprenger, S., "The Effect Of Silica Nanoparticles And Carbon Nanotubes On The Toughness Of A Thermosetting Epoxy Polymer," Journal of Applied Polymer Science, Vol. 119, No. 4, pp. 2135-2142, 2011.
- [3] Tang, L.C. Wan, Y.J. Peng, K. Pei, Y.B. Wu, L.B. Chen, L.M. Shu, L.J. Jiang, J.X. Lai, G.Q., "Fracture toughness and electrical conductivity of epoxy composites filled with carbon nanotubes and spherical particle," Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 45, pp. 95-101, 2013.
- [4] Johnsen, B. Kinloch, A. Mohammed, R. Taylor, A. Sprenger, S., "Toughening Mechanisms Of Nanoparticle-Modified Epoxy Polymers," Polymer, Vol. 48, No. 13, pp. 530-541, 2007.
- [5] Wetzel, B.R.P. Hauptert, F. Friedich, K., "Epoxy Nanocomposites Fracture And toughening Mechanisms. Engineering Fracture Mechanics," Journal of engineering Fracture Mechanics, Vol 73, No, 6, pp. 2376-2398, 2006.
- [6] Kim, J.A. Seong, D.G. Kang, T.J. Youn, J.R., "Effects Of Surface Modification On Rheological And Mechanical Properties Of CNT/Epoxy Composites," Carbon, Vol. 44, No. 10, pp.1898-1905, 2006.
- [7] Singh, R. Zhang, M. and Chan, D., "Toughening Of A Brittle Thermosetting Polymer: Effects Of Reinforcement Particle Size And Volume Fraction," Journal of Materials Science, Vol. 37, No. 4, pp. 781-788, 2002.
- [8] Gong, X. Liu, J. Baskaran, S. Voise, R. D. Yang, J. S., "Surfactant-Assisted Processing Of Carbon Nanotube/Polymer Composites," Chemistry of Materials, Vol. 12, No. 4, pp. 1049-1052, 2000.
- [9] Gam, K.T., "Structure-Property Relationship In Core-Shell Rubber Toughened Epoxy Nanocomposites," second ed., Texas A&M University, Waterloo, pp. 83 - 140, 2003.
- [10] Garg, A.C. and Mai, Y.W., "Failure Mechanisms In Toughened Epoxy Resins—a Review," Composites Science and Technology, Vol. 31, No. 3, pp. 179-223, 1988.
- [11] Moloney, A. Kausch, H. and Stieger, H., "The Fracture of Particulate-Filled Epoxide Resins," Journal of Materials Science, Vol. 18, No. 1, pp. 208-216, 1983.
- [12] Faber, K.E.A., "Crack Deflection Processes, Theory," Acta Metallurgica, Vol. 4, pp. 565-576, 1983.
- [13] Evans, A., "The Strength Of Brittle Materials Containing Secondphase Dispersions," Philosophical Magazine, Vol. 26, No. 6, pp. 1327-1344, 1972.

افزایش اندازه کلوخه به‌خاطر کاهش از تعداد ذرات پرکننده، باعث کم شدن سهم مکانیزم تغییر شکل پلاستیک و گسترش حباب می‌شود ولی از طرفی شکسته شدن کلوخه منجر به افزایش تعداد حفرات و حبابها و در ادامه افزایش قابلیت گسترش حباب و تغییر شکل پلاستیک خواهد شد. در نهایت برآیند این دو اثر بر مکانیزم‌های دیگر بر افزایش چقرمگی اثر گذار است.

افزایش سطح نانوذرات علاوه بر ارتقای برهمکنش پلیمر- پرکننده، می‌تواند باعث افزایش برهمکنش پرکننده- پرکننده شود و بر ساختار و اندازه کلوخه‌ها تأثیر گذار باشد [۳۵، ۳۶]. ساختار شبکه‌ای پرکننده که توسط نانوذرات با سطح زیاد و کلوخه‌های کوچک (شکل‌های ۸ و ۹) ایجاد می‌شود [۳۶، ۳۵، ۳۱]، می‌تواند با جذب انرژی در فرایند چقرمه‌سازی مؤثر باشد.



شکل ۸ کلوخه‌های نانوذرات در نانوکامپوزیت [۳۵]



شکل ۹ ساختار شبکه‌ای تشکیل شده از نانوذرات [۳۱]

اگر امکان تحرک یا شکسته شدن این ساختارهای شبکه‌ای، در برخورد با ترک وجود داشته باشد، تحرک یا شکسته شدن ساختار می‌تواند به‌عنوان یک مکانیزم چقرمه‌سازی پیشنهاد شود.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوکامپوزیت‌های اپوکسی/نانوسیلیکا به‌منظور افزایش چقرمگی شکست، در دو دمای پخت مختلف تهیه شده و تحت آزمون‌های کشش و چقرمگی قرار گرفت. با کاهش دمای پخت مشاهده شد که چقرمگی شکست افزایش پیدا کرد، که این افزایش به‌خاطر کاهش دمای پخت و میزان

- [14] Zheng, Y. Chonung, K. Wang, G. Wei, P. and Jiang, P., "Epoxy/Nano-Silica Composites: Curing Kinetics, Glass Transition Temperatures, Dielectric, And Thermal-Mechanical Performances," *Journal Of Applied Polymer Science*, Vol. 2, No. 111, pp. 917-927, 2009.
- [15] Liang, Y. and Pearson, R., "Toughening Mechanisms In Epoxy-Silica Nanocomposites (ESNs)," *Polymer*, Vol. 50, No. 20, pp. 4895-4905, 2009.
- [16] Xu, Y. and Hoa. S.H., "Mechanical Properties Of Carbon Fiber Reinforced Epoxy/Clay Nanocomposite," *Composites Science and Technology*, Vol. 68, No. 3, pp. 854-861, 2008.
- [17] Hsieh, T.H. Kinloch, A.J. Taylor, A.C. and Kinloch, I.A., "The Effect Of Carbon Nanotubes On The Fracture Toughness And Fatigue Performance Of A Thermosetting Epoxy Polymer," *Journal Of Materials Science*, Vol. 46, No. 23, pp.7525-7535, 2011.
- [18] Ou, C.F. and M.C. Shiu., "Epoxy Composites Reinforced By Different Size Silica Nanoparticles," *Journal Of Applied Polymer Science*, Vol. 115, No. 5, pp. 2648-2653, 2010.
- [19] Mirmohseni, A. and Zavareh. S., "Epoxy/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer/Clay Ternary Nanocomposite As Impact Toughened Epoxy," *Journal Of Polymer Research*, Vol. 17, No. 2, pp. 191-201, 2010.
- [20] Tang, Y. Ye, L. Zhang, D. and Deng, S., "Characterization Of Transverse Tensile, Interlaminar Shear And Interlaminar Fracture In CF/EP Laminates With 10wt% And 20wt% Silica Nanoparticles In Matrix Resins," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 42, No. 12, pp. 1943-1950, 2011.
- [21] Zamanian, M. Mortezaei, M. Salehnia, B. and Jam, J.E., "Fracture Toughness Of Epoxy Polymer Modified With Nanosilica Particles: Particle Size Effect," *Engineering Fracture Mechanics*, Vol 97, pp. 193-206, 2013.
- [22] Dittanet, P. and Pearson. R.A., "Effect Of Bimodal Particle Size Distributions On The Toughening Mechanisms In Silica Nanoparticle Filled Epoxy Resin," *Polymer*, Vol. 54, No. 7, pp. 1832-1845, 2013.
- [23] Zappalorto, M. Salviato, M. and Quaresimin, M., "Mechanical Behaviour Of Epoxy/Silica Nanocomposites: Experiments And Modelling," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 72, pp. 58-64, 2015.
- [24] Dittanet, P. and Pearson. R. A., "Effect of silica nanoparticle size on toughening mechanisms of filled epoxy," *Polymer*, Vol. 53, No. 9, pp. 1890-1905, 2012.
- [25] Johnsen, B.B. Kinloch, A.J. Mohammed, R.D. Taylor, A.C. and Spewnger, S., "Toughening Mechanisms Of Nanoparticle-Modified Epoxy Polymers," *Polymer*, Vol. 48, No. 2, pp. 530-541, 2007.
- [26] Bray, D. Dittanet, P. Guild, F.J. Kinloch, A.J. Masania, K. Pearson, R.A. Taylor, A.C., "The Modelling Of The Toughening Of Epoxy Polymers Via Silica Nanoparticles: The Effects Of Volume Fraction And Particle Size," *Polymer*, Vol. 54, No. 26, pp. 7022-7032, 2013.
- [27] Luo, Z. Cai, X. Hong, R.Y. Wang, L.S. and Feng, W.G., "Preparation Of Silica Nanoparticles Using Silicon Tetrachloride For Reinforcement Of PU," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 187, pp. 357-366, 2012.
- [28] Khalafi, H. Mortezaei, M. and Amiri, I., "Modeling Of Degree Of Cure In Epoxy-Glass Prepreg," *In Persian, Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 1, No. 2, pp.43-48, 2015.
- [29] Zhang, H. Tang, L.C. Zhong, Zh. Friedrich, K. and Sprenger, S., "Fracture Behaviours Of In Situ Silica Nanoparticle-Filled Epoxy At Different Temperatures," *Polymer*, Vol. 49, No. 17, pp. 3816-3825, 2008.
- [30] Hull, D., "Fractography: Observing, Measuring And Interpreting Fracture Surface Topography," Third ed., Cambridge University Press, New York, pp 157-201, 1999.
- [31] Kourki, H. Mortezaei. M. and Famili. M.H.N., "Filler networking in the highly nanofilled systems," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol. 1, pp. 1-17, 2014.
- [32] Hsieh, TH. 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*, Vol. 51, No. 26, pp. 6284-6294, 2010.
- [33] Liang, Y. and Pearson. R.A., "The Toughening Mechanism In Hybrid Epoxy-Silica-Rubber Nanocomposites (HESRNs)," *Polymer*, Vol. 51, No. 21, pp. 4880-4890, 2010.
- [34] Hsieh, T.H. Kinloch, A.J. Masania, K. Lee, J.S. Taylor, A.C. and Sprenger, S., "The Toughness Of Epoxy Polymers And Fibre Composites Modified With Rubber Microparticles And Silica Nanoparticles," *Journal Of Materials Science*, Vol. 45, No. 5, pp. 1193-1210, 2010.
- [35] Kourki, H. Famili, M.H.N. Mortezaei, M. Malekipibazari, M. Disfani, M.N., "Highly Nanofilled Polystyrene Composite Thermal And Dynamic Behavior. *Journal Of Elastomers And Plastics*," *Journal of Elastomers & Plastic*, Vol. 1, pp. 1-12, 2015.
- [36] Kourki, H. Mortezaei, M. and Famili, M.H.N., "Prediction Of The Viscoelastic Response Of Filler Network In Highly Nanofilled Polymer Composites," *Journal Of Composite Materials*, Vol. 49, No. 30, pp. 3799-3807, 2015.

