



مروری بر روش‌های چقرمه‌سازی ناهمگن رزین اپوکسی

افشین پورشبان¹، محمد حسین بهشتی^{2*}

1- دانشجوی دکترا، مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران

2- استاد، مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران

* تهران، صندوق پستی 14975-112، M.Beheshty@ippi.ac.ir

چکیده

اطلاعات مقاله:

دریافت:

پذیرش:

کلیدواژگان

رزین اپوکسی،

چقرمه‌سازی،

ذرات هسته-پوسته،

لاستیک مایع،

مکانیک شکست.

رزین‌های اپوکسی با وجود برخورداری از خواص مکانیکی و شیمیایی ممتاز، به دلیل شکنندگی ذاتی و چقرمگی شکست پایین در کاربردهای نیازمند دوام بالا با محدودیت جدی روبه‌رو هستند. این مقاله با مروری جامع و نظام‌مند، تازه‌ترین راهبردها و دستاوردهای علمی در حوزه چقرمه‌سازی ناهمگن رزین‌های اپوکسی را بررسی می‌کند و بر سازوکارهای بنیادین و عملکرد کمی افزودنی‌هایی چون لاستیک‌های مایع، ذرات هسته-پوسته (CSPs)، گرمانرم‌ها، پلیمرهای کریستال مایع و نانومواد تمرکز دارد. نتایج نشان می‌دهد این عوامل از طریق سازوکارهایی مانند تسلیم برشی، حفره‌زایی، پل‌زنی و انحراف مسیر ترک، باعث اتلاف انرژی و افزایش مقاومت شکست می‌شوند. چقرمه‌سازی با لاستیک مایع نیتریل بوتادین با انتهای کربوکسیل (CTBN) گرچه مقاومت ضربه را بیش از 200% بهبود می‌دهد، معمولاً با کاهش مدول همراه است؛ اما افزودنی‌هایی چون گرمانرم‌ها و ذرات CSP تعادل مناسبی میان چقرمگی و سفتی ایجاد می‌کنند، به گونه‌ای که CSP اصلاح‌شده با متاکریلات گلیسیدیل ضریب شدت تنش بحرانی (K_{IC}) را از 0.85 به $2.93 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (افزایش 245%) رسانده است. در سامانه‌های هیبریدی نیز اثرات هم‌افزایی آشکار است؛ ترکیب لاستیک و فنوکسی نرخ آزادسازی انرژی کرنشی (G_{IC}) را 260% افزایش می‌دهد. در نانوکامپوزیت‌ها، افزودن 0.5 درصد وزنی اکسید گرافن عامل‌دار شده (GO-g-TBCP) افزایش چشمگیر 397.9% در چقرمگی شکست ایجاد می‌کند. این مطالعه نشان می‌دهد انتخاب روش اصلاح باید با موازنه دقیق میان افزایش چقرمگی، حفظ خواص حرارتی-مکانیکی و جنبه‌های فرآیندی همراه باشد. آینده این حوزه بر سامانه‌های هیبریدی، مواد زیست‌پایه و نانو ساختارهای هوشمند با مهندسی سطح پیشرفته متمرکز است.

A review of heterogeneous toughening methods for epoxy resin

Afshin Pourshaban¹, Mohammad Hosain Beheshty^{1*}

1- Composite Department, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

* P.O.B. 14975-112, Tehran, Iran, M.Beheshty@ippi.ac.ir

Keywords

Epoxy resin,
toughening,
core-shell particles,
liquid rubber,
fracture mechanics.

Abstract

Epoxy resins, despite their outstanding mechanical and chemical properties, faced serious limitations in high-durability applications due to their inherent brittleness and low fracture toughness. This paper provided a comprehensive and systematic review of the latest strategies and scientific advances in the heterogeneous toughening of epoxy resins, focusing on the fundamental mechanisms and the quantitative performance of additives such as liquid rubbers, core-shell particles (CSPs), thermoplastics, liquid-crystal polymers, and nanomaterials. These modifiers dissipated energy and enhanced fracture resistance through mechanisms including shear yielding, cavitation, bridging, and crack deflection. Toughening with liquid carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile (CTBN) rubber could improve impact strength by more than 200%, although it typically reduced modulus. In contrast, additives such as thermoplastics and CSPs achieved a desirable balance between toughness and stiffness—for instance, methacrylate-modified CSPs increased the critical stress-intensity factor (K_{IC}) from 0.85 to $2.93 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (a 245% rise). Synergistic effects were also evident in hybrid systems; combining rubber and phenoxyl raised the critical strain-energy release rate (G_{IC}) by 260%. In nanocomposites, incorporating 0.5 wt% graphene oxide grafted triblock copolymer (GO-g-TBCP) led to an impressive 397.9% increase in fracture toughness. This study highlighted that selecting a toughening approach required a careful balance between enhancing toughness, maintaining thermo-mechanical performance, and ensuring process compatibility. The future of this field lay in hybrid systems, bio-based materials, and smart nanostructures with advanced surface engineering

1- مقدمه

ذرات لاستیک به زمینه اپوکسی باعث افزایش چشمگیر مقاومت ضربه‌ای و توانایی جذب انرژی در هنگام بارگذاری دینامیکی می‌گردد. از سوی دیگر، چقرمه‌سازی با رزین‌های گرمانرم نه تنها انعطاف‌پذیری ساختار را تقویت می‌کند، بلکه قابلیت بازیافت و فرآوری مجدد کامپوزیت را نیز بهبود می‌بخشد. بهره‌گیری از نانوذرات به‌منظور چقرمه‌سازی نیز با ایجاد تقویت در مقیاس نانو، دوام، سختی سطح و مقاومت سایشی سامانه پلیمری را افزایش می‌دهد. در مقابل، استفاده از پلیمرهای پرشاخه‌ای موجب ایجاد شبکه‌ای سه‌بعدی و مستحکم‌تر در زمینه اپوکسی می‌شود که از طریق افزایش پیوندهای بین‌مولکولی، جذب انرژی ضربه را تسهیل می‌کند [5, 7, 11].

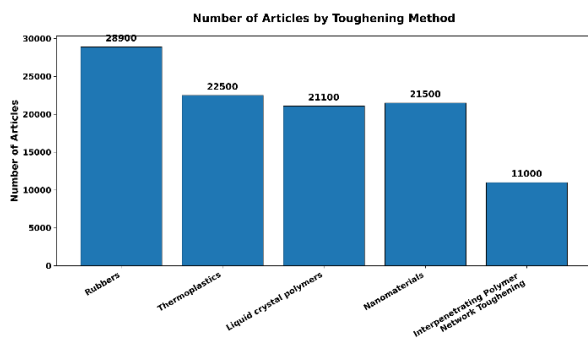


Fig. 1 Comparison of publication counts for various epoxy toughening methods.

شکل 1 مقایسه تعداد مقالات منتشر شده در روش‌های مختلف چقرمه‌سازی اپوکسی.

این مقاله با انجام مروری جامع بر منابع علمی، سازوکارها و جدیدترین دستاوردهای پژوهشی مرتبط با اصلاح چقرمگی رزین‌های اپوکسی از طریق روش‌های ناهمگن را به‌صورت نظام‌مند تبیین کرده است. پس از تشریح اصول و رویکردهای آزمایشی رایج و معرفی روش‌های ارزیابی خواص مکانیکی و ساختاری، این مطالعه همچنین چشم‌اندازی تحلیلی از مسیرهای آینده تحقیقات در این حوزه ارائه می‌دهد. هدف اصلی مقاله، ایجاد یک چارچوب علمی منسجم و روزآمد برای درک عمیق‌تر از پدیده‌های مرتبط با چقرمه‌سازی اپوکسی‌ها با تأکید بر مصرف در صنایع کامپوزیت و جهت‌دهی پژوهش‌های آتی در این زمینه‌ی کلیدی از علم مواد است.

اگرچه در مرور جامع اخیر زنگ و همکاران [11]، به‌خوبی به روش‌های چقرمه‌سازی ناهمگن شامل لاستیک‌های مایع، ذرات هسته-پوسته، گرمانرم‌ها و پلیمرهای پرشاخه پرداخته‌اند، مقاله حاضر با سه محور متمایز سعی در تکمیل این دانش دارد. نخست، پلیمرهای کریستال مایع به‌عنوان یک دسته مستقل از عوامل چقرمه‌کننده با پتانسیل بالا، با ارائه داده‌های کمی مورد تحلیل قرار می‌گیرند سپس، این مرور با تمرکز بر سامانه‌های هیبریدی و نقش سازوکاری عوامل جفت‌کننده سیلانی در تشکیل پیوندهای کووالانسی (Si-O-C) و بهبود پراکنش نانوذرات، عمق بیشتری به مباحث می‌بخشد؛ به‌ویژه در مورد ترکیبات اپوکسی اصلاح‌شده با مسترچ لاستیک هسته-پوسته (Phenoxy/CSR-MB) با نسبت 5.5 که افزایش 260 درصدی در G_{IC} نشان داده‌اند سرانجام، در چشم‌انداز آینده، این مطالعه بر توسعه مواد چقرمه‌هوشمند و خودترمیم‌شونده از طریق شیمی ویتریمر³ با پیوند کووالانسی پویا و همچنین مواد زیست‌پایه و قابل‌بازیافت (مانند الاستومرهای طبیعی یا نانومواد سبز)

رزین اپوکسی یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین رزین‌های گرماسخت به‌شمار می‌رود که به‌دلیل برخورداری از تنوع بالای ساختاری، ویژگی‌های مطلوب فرآیندی، استحکام مکانیکی قابل توجه و مقاومت شیمیایی عالی، از کارایی عمومی بسیار بالایی برخوردار است. همین ویژگی‌ها موجب شده است که اپوکسی‌ها به‌عنوان پلیمرهای مهندسی در حوزه‌های مختلف از جمله قطعات کامپوزیتی، صنایع الکترونیکی، بخش‌های هوافضا و همچنین در تولید پوشش‌های محافظ، با عملکرد بالا، کاربرد گسترده‌ای پیدا کنند [1]. با وجود خواص برجسته رزین‌های اپوکسی، یکی از نقاط ضعف عمده و نامطلوب آن‌ها، شکنندگی زیاد و چقرمگی شکست پایین است. رزین‌های اپوکسی خالص پس از پخت، معمولاً رفتار تردی از خود نشان داده و مقاومت اندکی در برابر انتشار ترک دارند که این ویژگی به‌صورت مستقیم اثر منفی بر اکثر خواص فیزیکی و مکانیکی آن‌ها می‌گذارد [2]. از این‌رو، مطالعات گسترده‌ای [3-7] با هدف افزایش چقرمگی رزین‌های اپوکسی پخت‌شده، بدون ایجاد افت محسوس در سایر خواص کلیدی، انجام شده است.

در راستای جبران ضعف ذاتی چقرمگی در رزین‌های اپوکسی، دو رویکرد اصلی چقرمه‌سازی همگن و ناهمگن مورد توجه گسترده‌ی محققان قرار گرفته است. به‌طور کلی، افزودن یک فاز دوم به زمینه¹ اپوکسی، راهکاری مؤثر و آزموده‌شده برای ارتقای چقرمگی رزین‌های اپوکسی محسوب می‌شود؛ زیرا در این حالت، فاز اپوکسی و فاز چقرمه‌کننده، سامانه‌ای دوفازی را تشکیل می‌دهند که از لحاظ مورفولوژیکی یک ساختار ناهمگن ایجاد می‌کند. به‌بیان دقیق‌تر، ورود اجزایی با ماهیت شیمیایی متفاوت از رزین پایه به‌منزله‌ی الحاق یک فاز دوم است که موجب تغییر رفتار شکست و اصلاح ریزساختار اپوکسی می‌شود. تاکنون روش‌های مختلفی برای چقرمه‌سازی کامپوزیت‌های اپوکسی توسعه یافته است که شامل استفاده از لاستیک‌ها، گرمانرم‌ها، ذرات هسته-پوسته²، پلیمرهای کریستال مایع³، نانومواد، پلیمرهای پرشاخه‌ای⁴ و مواد زیست‌پایه می‌گردد. در دسته‌ی روش‌های ناهمگن، فرآیندهایی نظیر تشکیل شبکه‌های پلیمری درهم‌نفوذی⁵ یا نیمه‌درهم‌نفوذی⁶، پلیمریزاسیون درجا و استفاده از لاستیک‌ها، گرمانرم‌ها، ذرات هسته-پوسته، پلیمرهای کریستال مایع و نانو مواد به‌عنوان فاز چقرمه‌کننده مطرح هستند. در مقابل، سامانه چقرمه‌سازی همگن [8] به حالتی گفته می‌شود که عامل‌های اصلاح‌کننده به‌طور یکنواخت در زمینه اپوکسی پخش شده و شبکه‌های درهم‌نفوذی متشکل از تجمع‌های تک‌مولکولی یا چندمولکولی درون شبکه‌های اتصال‌عرضی بدون فاز دوم یا جدایی فازی در مقیاس میکرو یا نانو ایجاد می‌کنند. این گونه سامانه‌ها با افزودن مواد زیست‌پایه، بخش‌های زنجیره‌ای انعطاف‌پذیر و پلیمرهای پرشاخه‌ای به شبکه اتصال‌عرضی اپوکسی‌ها به دست می‌آیند که موجب بهبود توان چقرمگی و استحکام اپوکسی‌ها می‌شود [9, 10]. شکل 1 گستره تحقیقات مربوط به روش‌های ناهمگن را برحسب تعداد مقالات به چاپ رسیده نشان می‌دهد.

پژوهشگران در سال‌های اخیر مجموعه‌ای گسترده از عوامل چقرمه‌ساز برای کامپوزیت‌های اپوکسی را طراحی و بررسی کرده‌اند تا بتوانند عملکرد مکانیکی، حرارتی و فرآیندی این سامانه‌های پلیمری را در راستای نیازهای صنعتی بهینه کنند. در میان این راهکارها، استفاده از افزودنی‌های لاستیکی به‌عنوان یکی از مؤثرترین روش‌های چقرمه‌سازی شناخته می‌شود، زیرا افزودن

⁵ Interpenetrating Polymer Networks (IPNs)

⁶ Semi-IPNs

⁷ Vitrimers

¹ Matrix

² Core-shell particles (CSPs)

³ Liquid crystal polymers (LCPs)

⁴ Hyper branched polymers (HBPs)

دی‌گلیسیدیل اتر بیسفنول A⁵ و دی‌سیان دی‌آمید⁶، تقویت‌شده با الیاف شیشه، مورد بررسی قرار دادند مشاهده شد با افزایش غلظت لاستیک مایع از 0 تا 25 phr، استحکام برشی پیش‌آغشته از 17.1 MPa به 7.4 MPa کاهش می‌یابد، که معادل کاهش حدود 57 درصدی است. به عبارت دیگر، تا محدوده غلظت‌های 20 phr، کاهش چندان زیادی مشاهده نمی‌شود. این کاهش در استحکام برشی پیش‌آغشته ممکن است ناشی از کاهش چگالی شبکه‌ای سامانه یا کاهش فعالیت گروه‌های عاملی باشد که توانایی تشکیل پیوندهای هیدروژنی با سطح آلومینیم را دارند (شکل 2). کامار و همکاران [19] اثر کوپلیمر بوتادین-آکریلونیتریل با انتهای-کربوکسیل با محتوای آکریلونیتریل متفاوت را بر چقرمگی رزین اپوکسی بررسی کردند و نتایج نشان داد که تمام سامانه‌های اصلاح‌شده با کوپلیمر بوتادین-آکریلونیتریل با انتهای-کربوکسیل حداقل 60 درصد افزایش در چقرمگی شکست نسبت به اپوکسی خالص نشان دادند (جدول 1). لیو و همکاران [22]، برای بهبود چقرمگی رزین‌های اپوکسی جامد با وزن مولکولی بالا از کوپلیمر بوتادین-آکریلونیتریل با انتهای-کربوکسیل استفاده کردند. نتایج نشان داد که با افزایش میزان کوپلیمر بوتادین-آکریلونیتریل با انتهای-کربوکسیل تا 10 درصد وزنی، مقاومت ضربه از 7.63 کیلوژول بر متر مربع به 23.9 کیلوژول بر متر مربع، و میزان افزایش طول در شکست از 5.4 درصد به 8.1 درصد ارتقا یافت. این بهبود چشمگیر در مقاومت ضربه و سایر خواص مکانیکی، دامنه کاربرد رزین اپوکسی اصلاح‌شده را به طور قابل ملاحظه‌ای توسعه بخشید.

جدول 1 مقادیر چقرمگی شکست مربوط به رزین‌های اپوکسی اصلاح‌شده با 5، 10 و 15 واحد (phr) از CTBN [19].

چقرمگی شکست (K _{IC}) (MPa·m ^{1/2})	نوع نمونه	درصد آکریلونیتریل
1.3 ± 0.1	Neat epoxy	0%
2.1 ± 0.2	5 phr CTBNx9	18%
2.0 ± 0.2	10 phr CTBNx9	18%
2.3 ± 0.2	15 phr CTBNx9	18%
2.1 ± 0.3	5 phr CTBNx13	26%
2.3 ± 0.1	10 phr CTBNx13	26%
2.5 ± 0.1	15 phr CTBNx13	26%

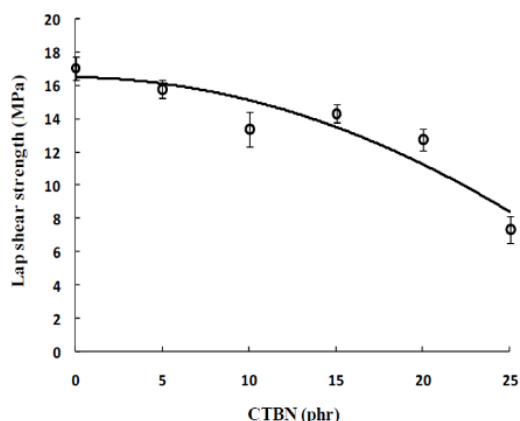


Fig. 2 Investigation of Lap Shear Strength of Epoxy Prepreg as a Function of CTBN Content [3].

شکل 2 بررسی استحکام برشی پیش‌آغشته اپوکسی بر حسب مقدار CTBN [3].

تأکید می‌کند، امری که با اهداف جهانی کاهش ردپای کربن همخوانی دارد و رویکردی پایدارتر نسبت به مرورهای پیشین ارائه می‌دهد که عمدتاً بر مدل‌سازی محاسباتی و یادگیری ماشین متمرکز بوده‌اند.

2- چقرمه‌سازی لاستیکی

چقرمه‌سازی اپوکسی‌ها با استفاده از لاستیک‌ها یکی از سنتی‌ترین و پرمطالعه‌ترین استراتژی‌های ناهمگن در سامانه‌های اپوکسی به شمار می‌رود [12، 13]. سازوکارهای اصلی چقرمه‌سازی مرتبط با ذرات لاستیک شامل پراکندگی تنش از طریق جدایی فازی و جذب انرژی از طریق تسلیم برشی، انحراف و انشعاب ترک القاشده توسط حضور دامنه‌های لاستیکی، و حفره‌زایی ذرات لاستیک تحت تنش که انرژی مصرف کرده و انتشار ترک را به تأخیر می‌اندازد، می‌باشند [15].

باکنال [14] در یکی از مطالعات بنیادین نشان داد که افزودن لاستیک مایع رشد ترک را در مواد گرماسخت مهار می‌کند. به طور کلی، چقرمه‌سازی اپوکسی‌ها با لاستیک‌ها را می‌توان به دو دسته اصلی تقسیم کرد: لاستیک‌های مایع واکنش‌پذیر و ذرات لاستیکی [2، 15-18]. لاستیک‌های مایع واکنش‌پذیر معمولاً وزن مولکولی پایینی دارند و قابلیت انحلال در زمینه اپوکسی را دارا هستند، و هنگامی که سامانه اپوکسی شروع به پخت می‌کند، لاستیک مایع از نظر ترمودینامیکی با زمینه اپوکسی ناسازگار شده و جدایی فازی رخ می‌دهد که منجر به تشکیل فاز دوم می‌شود. در حال حاضر، کوپلیمر بوتادین-آکریلونیتریل با انتهای-کربوکسیل [19، 20]، کوپلیمر بوتادین-آکریلونیتریل با انتهای-هیدروکسیل [21] و کوپلیمر بوتادین-آکریلونیتریل با انتهای-آمین³ [22] پرکاربردترین انواع لاستیک مایع واکنش‌پذیر هستند. زمانی که ذرات لاستیک به صورت جزایر مجزا پراکنده می‌شوند (به عنوان مثال، کوپلیمر بوتادین-آکریلونیتریل با انتهای-کربوکسیل در غلظت کمتر از 10 درصد وزنی) سازوکار چقرمه‌سازی عمدتاً بر اتلاف انرژی موضعی از طریق حفره‌زایی ذرات و انحراف ترک متکی است که با اثر شبکه‌ای مشاهده شده در سامانه‌های فاز پیوسته متفاوت است [23، 24]، اما در بارگذاری‌های بالاتر از آستانه همپوشی (به عنوان مثال، لاستیک نیتریل بوتادین اپوکسی‌شده⁴ بیش از 15 درصد وزنی)، ساختارهای هسته-پیوسته تشکیل شده، برهمکنش‌های بین‌ذره‌ای برقرار می‌کنند، این گذار از ذرات گسسته به شبه‌شبکه برای طبقه‌بندی چنین سامانه‌هایی به عنوان "شبکه‌های چقرمه‌سازی ناهمگن" حیاتی است [23، 24]. ذرات لاستیکی هسته-پیوسته [25، 26] نیز از مواد معرف در این دسته به شمار می‌روند.

2-1 روش چقرمه‌سازی با لاستیک مایع

لاستیک‌های مایع دارای گروه‌های فعال، پیش از آغاز فرآیند پخت، با رزین اپوکسی سازگار و امتزاج‌پذیر هستند؛ اما در طول پخت، به دلیل وقوع جدایی فازی ناشی از واکنش، ساختاری دولایه شکل می‌گیرد. در پایان این فرآیند، فاز لاستیکی به صورت ذراتی با ابعاد میکرونی درون زمینه رزین اپوکسی پراکنده شده و سامانه‌ای ناهمگن با توزیع یکنواخت این ذرات در زمینه ایجاد می‌شود [11].

جمشیدی و همکاران [3] تأثیر استفاده از لاستیک مایع کوپلیمر بوتادین-آکریلونیتریل با انتهای-کربوکسیل و عامل پخت انعطاف‌پذیر دی‌آمین (Jeffamine D-400) بر روی پیش‌آغشته‌های اپوکسی مبتنی بر

⁴ Epoxidized Nitrile Butadiene Rubber (ENBR)

⁵ Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA)

⁶ Dicy

¹ Carboxyl-Terminated Butadiene-Acrylonitrile (CTBN)

² Hydroxy-Terminated Poly(butadiene-co-acrylonitrile) (HTBN)

³ Amine-Terminated Butadiene Acrylonitrile (ATBN)

پلی‌بوتادیان با انتهای کربوکسیل در شبکه پلیمری اپوکسی و کاهش یکپارچگی ساختاری آن است [27].

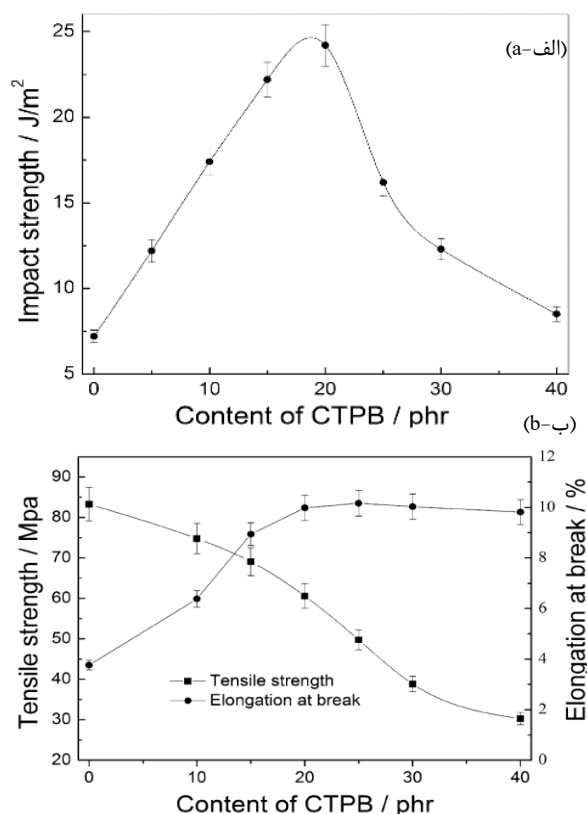


Fig. 3 a) The effect of CTPB content on the impact strength of modified EP blends, **b)** Tensile properties of CTPB-modified EP networks [27].

شکل 3 الف) تأثیر مقدار CTPB بر مقاومت ضربه‌ای اپوکسی اصلاح‌شده، ب) خواص کششی شبکه‌های اپوکسی اصلاح‌شده با CTPB [27].

2-2 روش چقرمه‌سازی با لاستیک هسته-پوسته

روش چقرمه‌سازی با استفاده از ذرات لاستیک هسته-پوسته به‌عنوان یک رویکرد نوین و با نرخ رشد بالا برای ارتقای خواص رزین‌های اپوکسی مطرح شده است، زیرا می‌تواند برخی محدودیت‌های رایج لاستیک‌های مایع، همچون عدم کنترل دقیق شکل، اندازه و توزیع ذرات در فرآیند جدایی فازی ناشی از واکنش، را برطرف سازد [28]. پلیمرهای ساختاریافته هسته-پوسته معمولاً از طریق پلیمریزاسیون امولسیون دانه‌دار سنتز می‌شوند و دارای ریزساختارهای سلسله‌مراتبی هستند که در آن یک هسته لاستیکی نرم توسط پوسته‌ای گرماترم سخت محصور شده است [29]. ترکیب این دو بخش به‌گونه‌ای طراحی می‌شود که اثرات هم‌افزایی میان آنها ایجاد شده و قابلیت بهره‌برداری از ویژگی‌های منحصربه‌فرد هر جزء به‌طور هم‌زمان فراهم گردد، که نتیجه آن افزایش کارایی در بهبود خواص مکانیکی و عملکردی رزین اپوکسی خواهد بود [28].

اصطلاح هسته - پوسته به معماری مورفولوژیکی ذرات پلیمری (با قطر 500-800 نانومتر) اشاره دارد، نه به فاز حجمی پلیمر. با کنترل ترکیب و ضخامت لایه‌های هسته و پوسته، ذرات هسته-پوسته می‌توانند به صورت دولا به یا چندلایه طراحی شوند، و قطر ذرات معمولاً در محدوده زیرمیکرون و ایده‌آل در مقیاس نانو قرار دارد. ذرات هسته-پوسته سازگاری خوبی با رزین‌های

اکبری و همکاران [2]، گزارش کردند که افزودن 15 phr لاستیک مایع کوپلیمر بوتادین-آکریلونیتریل با انتهای-کربوکسیل به رزین دی‌گلیسیدیل اتر بیسفنول A که با دی‌سیان دی‌آمید پخت شده بود، منجر به دستیابی به بیشترین میزان چقرمگی شکست می‌شود. این اصلاح، همراه با افزایش قابل توجه ازدیاد طول، بهبود مقاومت ضربه‌ای و تثبیت مقدار KIC برای مقادیر بالاتر از 10 phr بوده و در عین حال کاهش مدول کششی را نیز به همراه داشته است. وانگ و همکاران [21] از کوپلیمر بوتادین-آکریلونیتریل با انتهای-هیدروکسیل به عنوان پرکننده واکنش‌پذیر استفاده کردند و مقاومت ضربه کامپوزیت‌های اپوکسی با محتوای متفاوت کوپلیمر بوتادین-آکریلونیتریل با انتهای-هیدروکسیل را تحلیل نمودند که نتایج آن‌ها بهبود قابل توجهی در چقرمگی را زمانی نشان داد که محتوای کوپلیمر بوتادین-آکریلونیتریل با انتهای-هیدروکسیل از 15 درصد وزنی فراتر رفت. دو و همکاران [22] محتوای اکریلونیتریل در کوپلیمر بوتادین-آکریلونیتریل با انتهای-آمین را تنظیم کردند تا شبکه‌های اپوکسی با درجات متفاوت جدایی فازی تولید کنند و رفتار تنش-کرنش و مقاومت ضربه آن‌ها را مطالعه نمودند که مشخص شد دامنه‌های جدایش‌شده فازی بزرگ‌تر منجر به ازدیاد طول در شکست بالاتر می‌شوند، در حالی که دامنه‌های کوچک‌تر به طور مؤثرتری مقاومت ضربه را افزایش می‌دهند. لاستیک نیتریل بوتادین اپوکسی‌شده به عنوان یک عامل چقرمه‌ساز با کارایی بالا ظهور کرده است که از طریق اپوکسیداسیون لاستیک آکریلونیتریل-بوتادین¹ برای ورود گروه‌های اپوکسی (معمولاً درجه اپوکسیداسیون 10-30 درصد مولی) سنتز می‌شود [23، 24]، و این اصلاح، سازگاری بین سطحی با ماتریس‌های اپوکسی را از طریق پیوند کووالانسی در حین پخت افزایش می‌دهد و محدودیت‌های جدایی فازی کوپلیمر بوتادین-آکریلونیتریل با انتهای-کربوکسیل سنتی را برطرف می‌کند. به عنوان مثال، 15 درصد وزنی لاستیک نیتریل بوتادین اپوکسی‌شده (25 درصد مولی اپوکسیداسیون) در اپوکسی مبتنی بر دی‌گلیسیدیل اتر بیسفنول A، مقاومت ضربه را 82 درصد افزایش می‌دهد در حالی که 90 درصد از مدول کششی را حفظ می‌کند که به اتلاف انرژی دوفازی ناشی از خرد شدن القاشده توسط ذرات لاستیکی و جدایش بین‌سطحی اپوکسی و لاستیک نیتریل بوتادین اپوکسی‌شده نسبت داده می‌شود [24]. افزودن ذرات پلی‌بوتادیان با انتهای کربوکسیل² (شکل 3) با ابعاد میکرومتری به زمینه اپوکسی منجر به تشکیل یک ساختار دوفازی یکنواخت می‌شود که ظرفیت جذب انرژی و به تبع آن چقرمگی سامانه را به‌طور قابل توجهی ارتقا می‌دهد. یافته‌ها نشان دادند که در غلظت 20 phr، مقاومت ضربه اپوکسی به بیشینه مقدار خود می‌رسد، هرچند کاهش هم‌زمان در استحکام کششی، خمشی و مدول خمشی نیز مشاهده گردید. برای نمونه، مقادیر این خواص در رزین خالص به‌ترتیب 84 MPa، 130 MPa و 2.4 GPa بوده که پس از افزودن 40 phr افزودن ذرات پلی‌بوتادیان با انتهای کربوکسیل به 30 MPa، 60 MPa و 0.75 GPa افت کرده‌اند. مکانیسم این پدیده به آزادسازی تنش‌های تسلیم از طریق تغییر شکل پلاستیک ذرات افزودن ذرات پلی‌بوتادیان با انتهای کربوکسیل نسبت داده می‌شود که با مهار گسترش ترک‌ها در فاز شکست، جذب انرژی ضربه را افزایش می‌دهد. با این حال، در بارگذاری‌های بیش از حد، تجمع ذرات لاستیکی به‌عنوان مراکز نقص عمل کرده، تغییر شکل برشی، حفره زایی و جدایش ذرات را تشدید نموده و نهایتاً منجر به افت مقاومت ضربه می‌شود. روند نزولی تدریجی استحکام و مدول نیز عمدتاً ناشی از امتزاج ذرات با مدول پایین افزودن ذرات

² Carboxyl-Terminated Polybutadiene (CTPB)

¹ Nitrile Butadiene Rubber (NBR)

نتایج کمی نشان می‌دهد که نرخ آزادسازی انرژی کرنشی بحرانی (G_{IC})، که بیانگر توانایی ماده در تحمل کرنش اعمال شده بدون شکست فاجعه‌آمیز است، در تمامی سامانه‌های اصلاح شده افزایش یافته است؛ به‌طوری که افزودن هر یک از اصلاح‌کننده‌ها به‌صورت منفرد، چه فنوکسی و چه CSR-MB، موجب افزایش حدود 73٪ G_{IC} نسبت به اپوکسی خالص شده است. بیشترین بهبود مربوط به ترکیب هم‌زمان فنوکسی و CSR-MB با نسبت 5.5 درصد وزنی است که در آن حدود 260٪ افزایش یافته و نشان‌دهنده یک مکانیسم تقویت‌کنندگی هم‌افزای بسیار قوی است. این هم‌افزایی از نظر کیفی بسیار قابل توجه ارزیابی شده، زیرا محتوای واقعی اصلاح‌کننده مؤثر تنها حدود 6.25٪ است؛ با توجه به این که ذرات لاستیک هسته-پوسته تنها 25٪ وزنی مسترچ را تشکیل می‌دهند. برای سایر ترکیبات دوگانه نیز افزایش G_{IC} و بروز اثر هم‌افزایی گزارش شده است، اما شدت این اثر نسبت به ترکیب 5/5 کمتر بوده است. نتایج ضریب شدت تنش بحرانی (K_{IC}) نیز که در کنار G_{IC} ارائه شده‌اند، از همین روند کلی بهبود چقرمگی شکست با افزودن اصلاح‌کننده‌ها به‌صورت منفرد یا ترکیبی پیروی می‌کنند و در مجموع نشان می‌دهند که ترکیب مناسب فنوکسی و CSR-MB می‌تواند به‌طور مؤثری مقاومت شکست اپوکسی را افزایش دهد (شکل 5).

وانگ و همکاران [32]، با اعمال یک عامل شبکه‌ای‌کننده متیل‌متاکریلات² به ذرات هسته-پوسته و شاخه‌دار کردن پوسته پلی‌متیل‌متاکریلات به‌وسیله متاکریلات گلیسیدیل حاوی گروه اپوکسی، اثرات چقرمه‌سازی رزین اپوکسی را بررسی کردند. نتایج نشان داد که عملکرد تقویت‌کننده حاصل از اصلاح ذرات هسته-پوسته با متاکریلات گلیسیدیل از حالت استفاده صرف عامل شبکه‌ای‌کننده برتر است. در مقایسه با رزین اپوکسی خالص، ضریب شدت تنش بحرانی با افزایشی معادل 245 درصد از $MPa \cdot m^{1/2}$ به 0.85 رسید و مقاومت ضربه نیز با بهبود 87.5 درصدی، از $7.2 kJ/m^2$ به $13.5 kJ/m^2$ افزایش یافت.

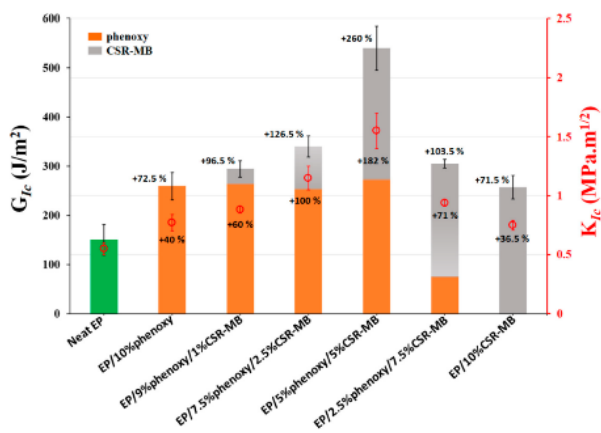


Fig. 5 The amount of energy released per critical strain (G_{IC}) and the associated critical stress intensity factor (K_{IC}) were investigated for pure epoxy as well as epoxy reinforced with 10 wt% phenoxy, phenoxy/CSR-MB mixtures with weight ratios of (1/9, 7.5/2.5, 5/5, 2.5/7.5) and 10 wt% CSR-MB [31].

شکل 5 میزان انرژی آزاد شده در ازای کرنش بحرانی (G_{IC}) و عامل شدت تنش بحرانی مرتبط (K_{IC}) برای اپوکسی خالص و همچنین اپوکسی تقویت شده با 10 درصد وزنی فنوکسی، مخلوط‌های فنوکسی/CSR-MB با نسبت‌های وزنی (1/9، 7.5/2.5، 5/5، 2.5/7.5)، و 10 درصد وزنی CSR-MB مورد بررسی قرار گرفت [31].

اپوکسی به دلیل پوسته پلاستیکی و چقرمگی افزایش یافته ناشی از هسته قابل تغییر شکل فراهم می‌آورند. پوسته اغلب از پلی‌متیل‌متاکریلات تشکیل شده، در حالی که مواد هسته ممکن است شامل بوتادین، آکریلات‌ها، پلی‌یورتان یا سیلوکسان‌ها باشند [8].

کوا و همکاران [25] کارایی چقرمه‌سازی ذرات لاستیک هسته-پوسته¹ را در کسرهای حجمی بین 0 تا 38 درصد حجمی ارزیابی کردند و نتایج نشان داد که دو نوع ذرات لاستیک هسته-پوسته ذرات بزرگتر (CSR-L) محصول Zeon 351 از شرکت Nippon Zeon Chemicals، دارای هسته‌ای از لاستیک اکریلیکی که توسط پوسته‌ای از پلی‌متیل‌متاکریلات احاطه شده است و نوع کوچکتر (CSR-S) محصول Ace MX 153 Kane از شرکت Kaneka است که از کوپلیمر بوتادین-اکریلیک تشکیل شده است؛ کارایی چقرمه‌سازی متفاوتی برای اپوکسی مبتنی بر دی‌گلیسیدیل اتر بیسفنول A داشتند؛ اپوکسی خالص انرژی شکست $343 J/m^2$ و محتوای بهینه 30 درصد حجمی منجر به انرژی شکست اوج $2671 J/m^2$ شد. همان‌گونه که در شکل 4 مشاهده می‌شود، افزودن مقادیر مختلف ذرات لاستیک هسته-پوسته (نانوذرات لاستیکی هسته-پوسته برند Zeon F351، محصول شرکت Nippon Zeon Chemicals دارای هسته‌ای از جنس لاستیک آکریلیک و پوسته‌ای از جنس پلی‌متیل‌متاکریلات) در دو آزمون مختلف موجب افزایش قابل توجه انرژی شکست نمونه‌های اپوکسی شده و این مقدار در بازه درصد حجمی 30 تا 38 درصد به حداکثر $3750 J/m^2$ رسیده است. با این حال، از منظر خواص مکانیکی، این بهبود در مقاومت شکست معمولاً با کاهش همزمان در استحکام و مدول همراه است که بیانگر وجود یک رابطه متوازن میان افزایش جذب انرژی و افت سختی سازه است [30].

ولتهم و همکاران [31] ارزیابی چقرمگی شکست اپوکسی خالص و اپوکسی‌های اصلاح شده با فنوکسی و کامپوزیت ذرات هسته-پوسته لاستیکی (نانوذرات لاستیکی هسته-پوسته برند KaneAce MX-416، محصول شرکت Kaneka، شامل 25٪ نانوذره لاستیکی دارای هسته‌ای از جنس پلی‌بوتادین و پوسته‌ای از جنس پلی‌متیل‌متاکریلات (CSR-MB)) به‌صورت تکی و ترکیبی را انجام دادند. مواد مورد استفاده شامل اپوکسی خالص، اپوکسی حاوی 10٪ وزنی فنوکسی، اپوکسی حاوی 10٪ وزنی CSR-MB و ترکیبات دوگانه فنوکسی/CSR-MB با نسبت‌های وزنی 1/9، 2.5/7.5، 5/5 و 7.5/2.5 بوده است که با هدف بهبود چقرمگی شکست به سامانه افزوده شده‌اند.

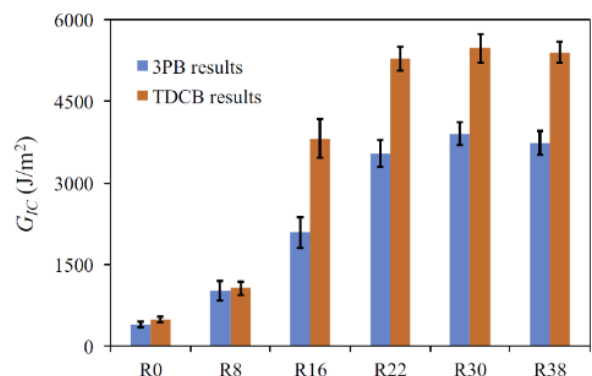


Fig. 4 Toughening performance or critical strain energy release rate of epoxy resins using different amounts of core-shell rubbers [30].

شکل 4 عملکرد چقرمگی یا نرخ آزادسازی انرژی کرنش بحرانی رزین اپوکسی با استفاده از مقادیر مختلف لاستیک‌های هسته-پوسته [30].

² Allyl Methacrylate (ALMA)

¹ Core-Shell Rubber (CSR)

عملکرد مکانیکی کامپوزیت‌های اپوکسی تحت تأثیر اندازه ذرات، ترکیب هسته - پوسته و مورفولوژی ذرات هسته-پوسته قرار می‌گیرد. نینگ و همکاران [33] پنج نوع نانوذره پلیمری با مورفولوژی‌ها و ترکیب‌های متفاوت را با استفاده از متیل‌متاکریلات، بوتیل‌آکریلات و اتیلن‌گلیکول دی‌متاکریلات به عنوان مونومرها، از طریق پلیمریزاسیون امولسیون سنتز کردند. نانوذرات با روش انتقال فاز در ماتریس اپوکسی پراکنده شدند، و پراکندگی گسسته و یکنواخت حفظ گردید. آزمایش‌های مکانیکی همبستگی قوی بین ساختار نانوذرات و کارایی چقرمه‌سازی را نشان دادند. به‌ویژه، نانوذرات هسته-نرم/پوسته-سخت (B/M) متشکل از ترکیب 50/50 بوتیل‌آکریلات/پلی‌متیل‌متاکریلات، مقاومت شکست را به‌طور قابل‌توجهی بهبود بخشیدند. با افزودن 10 درصد وزنی B/M، ضریب شدت تنش بحرانی به‌طور چشمگیری افزایش یافت.

3- چقرمه سازی با استفاده از گرمانرم‌ها

استفاده از پلیمرهای گرمانرم به‌عنوان فاز تقویت‌کننده در ماتریس‌های اپوکسی، رویکردی نوین و کارآمد برای بهبود چقرمگی شکست در مقایسه با روش‌های سنتی مبتنی بر لاستیک است. این پلیمرها، با برخورداری از خواصی نظیر صلیبت مناسب، شکل‌پذیری بالا و مدول مکانیکی برتر، نه تنها افت خواص را جبران می‌کنند، بلکه می‌توانند مدول و پایداری حرارتی را نیز بهبود بخشند [37-34] در حین فرایند پخت اپوکسی، پلیمرهای گرمانرم از ماتریس جدا شده و ریزساختارهایی هم‌پیوسته یا وارونگی فاز تشکیل می‌دهند که اثربخشی بالاتری در مقایسه با ذرات لاستیکی کروی دارند [37-40].

بهبود چقرمگی با پلیمرهای گرمانرم بر دو سازوکار اصلی استوار است: مهار ترک و محدودسازی ناشی از پل زنی [41]. این سازوکارها از طریق انحراف مسیر ترک، تشکیل پل‌های اتصال بین سطوح گسیخته، جدایش ذرات سخت، شکست میان‌ذره‌ای، نوارهای برشی و گسترش حفره‌ها، اتلاف انرژی در جبهه شکست را افزایش می‌دهند. نظریه مهار ترک، که توسط لانگه و همکاران [42] در دهه 1970 مطرح شد، نشان می‌دهد که برخورد نوک ترک با ذرات تثبیت‌شده در ماتریس، منجر به تغییر مسیر ترک و تشکیل ترک‌های فرعی می‌شود. این فرایند، با خارج کردن الگوی پیشروی ترک از حالت خطی، توانایی سامانه در جذب انرژی مکانیکی را افزایش می‌دهد.

سازوکارهای اصلی چقرمه‌سازی پلیمرهای گرمانرم شامل (1) تنظیم ساختار فاز، که در آن مورفولوژی‌های هم‌پیوسته مقاومت در برابر گسترش ترک را افزایش داده و وارونگی فاز اتلاف انرژی چندجهته را تسهیل می‌کند؛ (2) برهمکنش‌های مکانیکی، که در آن دامنه‌های سخت پلیمرگرمانرم مهار و پل زنی ترک را القا کرده و بخش‌های انعطاف‌پذیر تسلیم برشی را فعال می‌سازند؛ و (3) واکنش‌پذیری شیمیایی، که در آن پلیمرهای گرمانرم واکنش‌پذیر با تشکیل پیوندهای کووالانسی با ماتریس اپوکسی، جداسازی فاز را کاهش داده و هم‌افزایی بین سطحی و انتقال تنش را بهبود می‌بخشند [37, 40, 43-45].

پلی‌اوره-2، حاصل واکنش ایزوفورون دی‌ایزوسیانات با Jeff-D400، به‌عنوان عامل چقرمه‌ساز در سامانه‌های اپوکسی مورد استفاده قرار گرفته است. ارزیابی‌ها نشان می‌دهند که افزودن مقادیر مختلف از این پلیمر به زمینه اپوکسی موجب ارتقای چشمگیر ویژگی‌های مکانیکی از جمله استحکام کششی، مدول یانگ، ضریب شدت تنش بحرانی و نرخ آزادسازی انرژی شکست می‌شود. به‌طور مشخص، افزودن 5 درصد وزنی پلی‌اوره-2، استحکام کششی را حدود 4 درصد و مدول یانگ را نزدیک به 12 درصد افزایش داده و GIC را از

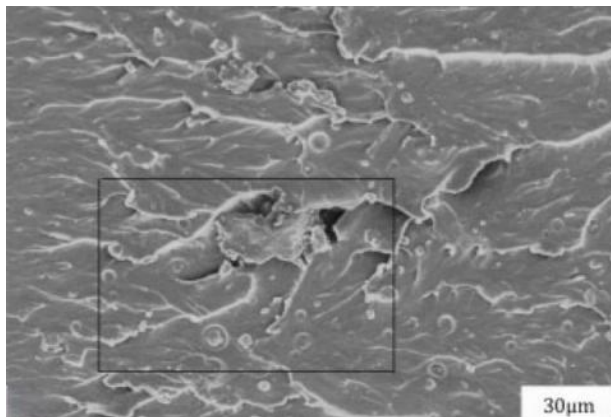


Fig. 6 SEM micrograph of the fracture of epoxy/polyurea-2 [43].

شکل 6 ریزنگاره SEM از سطح شکست اپوکسی/پلی‌اوره-2 [43].

جیانگ و همکاران [46]، با استفاده از نوعی پلی‌اتر سولفون به‌عنوان عامل چقرمه‌ساز و به‌کارگیری روش اختلاط، اقدام به اصلاح رزین اپوکسی تک‌جزئی با عملکرد بالا کردند. ارزیابی‌ها نشان داد که فرآیند افزایش چقرمگی این سامانه عمدتاً ناشی از دو سازوکار اصلی یعنی پل زنی فاز دوم و مهار نوک ترک است. با افزایش درصد وزنی پلی‌اتر سولفون، خواص شکست و مقاومت ضربه نسبت به اپوکسی خالص به‌طور محسوسی بهبود یافت؛ به‌ویژه در غلظت 15 بخش وزنی، ضریب شدت تنش بحرانی به $2.90 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ رسید که بیانگر بهبود 32 درصدی نسبت به رزین اصلاح‌نشده است، و مقاومت ضربه نیز تا سطح 83.7 J/m افزایش پیدا کرد.

پلی‌اتر ایمید، به‌عنوان شاخه‌ای از پلی‌ایمیدها، دارای ویژگی‌های مکانیکی و حرارتی ممتاز است. چن و همکاران [47]، تأثیر استفاده همزمان از مقادیر اندک پلی‌اتر ایمید و نانولوله‌های کربنی چنددیواره آمین‌دار¹ را بر چقرمه‌سازی رزین اپوکسی بررسی کردند. یافته‌ها نشان داد که افزودن 5 بخش وزنی پلی‌اتر ایمید همراه با 0.4 بخش وزنی نانولوله‌های کربنی چنددیواره آمین‌دار بیشترین بهبود خواص شکست را ایجاد می‌کند؛ در این ترکیب، ضریب شدت تنش بحرانی نسبت به اپوکسی خالص 73.1٪، نسبت به سامانه‌های دو جزئی اپوکسی/پلی‌اتر ایمید حدود 29.8٪ و نسبت به سامانه‌های دو جزئی اپوکسی/نانولوله‌های کربنی چنددیواره آمین‌دار حدود 45.1٪ افزایش یافت. همچنین، مقاومت خمشی به مقدار حداکثر 145.7 MPa رسید که در مقایسه با سامانه‌های دو جزئی اپوکسی/پلی‌اتر ایمید تقریباً 26.8٪ و نسبت به سامانه‌های دو جزئی اپوکسی/نانولوله‌های کربنی چنددیواره آمین‌دار حدود 41.4٪ بهبود نشان می‌دهد. مطالعات ریزساختاری در طی جدایی فازی القا شده توسط واکنش نیز آشکار ساخت که نانولوله‌های کربنی عمدتاً پیرامون

¹ Amino-functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes (NH₂-MWCNTs)

دارند، بی‌آنکه موجب تغییرات چشمگیر در سایر مشخصه‌های مکانیکی شوند. هرچند در این حوزه دستاوردهای قابل‌توجهی حاصل شده است، بهره‌گیری از گرمانرم‌ها برای چقرمه‌سازی اپوکسی‌ها همچنان از چالش‌های بنیادی محسوب می‌شود. بیشترین کارایی این رویکرد زمانی مشاهده می‌گردد که در سامانه‌های اپوکسی - گرمانرم، ساختار ریزفازی به‌صورت هم پیوسته یا وارونگی فاز شکل گیرد. برای دستیابی به چنین مورفولوژی بهینه، ضروری است گرمانرم‌های دارای پایداری حرارتی بالا پیش از آغاز پخت، به‌طور کامل در رزین اپوکسی حل شوند تا طی فرآیند پخت با جدایی فازی، معماری چندفازی مطلوبی ایجاد شود. همچنین تکمیل واکنش پخت اهمیت زیادی دارد، زیرا عدم پخت کامل می‌تواند موجب ایجاد نقاط ضعف ناشی از گروه‌های عاملی واکنش‌نداده شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد که گرمانرم‌ها در سامانه‌هایی با تراکم اتصال عرضی بالا اثر چقرمه‌سازی بیشتری در مقایسه با نمونه‌های دارای تراکم پایین دارند. علاوه بر این، افزایش جرم مولکولی گرمانرم عموماً باعث رشد چقرمگی می‌شود، هرچند ملاحظات مربوط به سهولت در قالب‌گیری و فرایند تزریق می‌تواند این مزیت را محدود کند [49].

4- چقرمه سازی با پلیمرهای کریستال مایع

پلیمرهای کریستال مایع به عنوان یکی از مواد مهندسی کلیدی در بهبود خواص رزین‌های اپوکسی، به ویژه افزایش مقاومت و چقرمگی، شناخته شده‌اند [50-52]. میان انواع این پلیمرها، پلیمرهای کریستال مایع ترموتروپیک¹ با ساختار ترکیبی خود، شامل بخش‌های صلب با آرایش مزوکریستالی و نواحی انعطاف‌پذیر زنجیره‌های پلیمری، توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند. این ساختار منحصر به فرد، خواصی نظیر مدول و استحکام بالا، خودتقویتی و پایداری حرارتی ممتاز را برای آنها به ارمغان می‌آورد. علاوه بر بهبود چقرمگی، پلیمرهای کریستال مایع ترموتروپیک قادرند سایر خواص مکانیکی و مقاومت حرارتی رزین‌های اپوکسی را بدون کاهش قابل توجه حفظ نمایند [53]. سازوکار تأثیرگذاری این پلیمرها را می‌توان در دو رویکرد اصلی خلاصه کرد: نخست، استفاده از کوپلیمرها یا عوامل پخت کریستال مایع در ترکیب با رزین اپوکسی، که در فرآیند پخت، ساختار منظم کریستال مایع در شبکه نهایی تثبیت می‌شود و منجر به تولید ماده‌ای با مقاومت شکست و چقرمگی بالاتر می‌گردد [53-57]. دوم، سنتز مستقیم رزین اپوکسی با ساختار کریستال مایع، که شبکه‌ای منظم با توزیع بهینه انرژی در حین شکست را ایجاد می‌کند. داده‌های کمی مربوط به تأثیر برخی از این پلیمرها بر خواص شکست رزین‌های اپوکسی در جدول 2 گردآوری و خلاصه شده است [58-62].

جدول 2 برخی از پلیمرهای کریستال مایع استفاده شده جهت چقرمگی رزین اپوکسی [54، 57، 63-65].

Table 2 Some used liquid crystal polymers for toughening of epoxy resins[54, 57, 63, 65].

مراجع	تأثیر بر خواص مکانیکی					مواد
	K _{IC} (MPa m ^{1/2})	G _{IC} (J m ⁻²)	E (GPa)	استحکام ضربه (kJ m ⁻²)	بارگذاری (%) یا phr	LCs/ Resin
[63]	-	-	1.0 1.2	12.0 42.8	0 5%	LCPU/ CYD-128
				2.1 3.2	0 2%	
[64]	-	-	-	4 27.6	0 20 phr	LCEU2000/ DGEBA
				12.4 35.6	0 11.1	
[57]	10.2×10 ⁻¹ 18.9×10 ⁻¹	470 1700	1.7 1.4	0.8 1	0 20%	PBDPS/ DGEBA DGE-DHBP/ Shell Epon862
	1 2.3	294.0 802.0	2.5 2.6			
[65]						

میکروکره‌های پلی‌اتر امید جمع می‌کنند، پدیده‌ای که به‌نظر می‌رسد افزایش قابل‌توجه چقرمه‌گی را تسهیل می‌کند.

پلی بوتادین با انتهای هیدروکسیل و پلی کربنات به‌عنوان افزودنی‌های اصلاح‌کننده برای بهبود خواص رزین اپوکسی اپیدین 5 که بر پایه دی‌گلیسیدیل اتر بیسفنول A با جرم مولکولی 381g/mol ساخته شده است، مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج نشان داد که مقاومت در برابر رشد ترک در این کامپوزیت‌ها زمانی به بیشینه مقدار خود رسید که 5 درصد وزنی از هر یک از افزودنی‌های مذکور به سامانه اضافه شد. بر اساس شکل 7، مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار پلی بوتادین با انتهای هیدروکسیل، استحکام ضربه ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. بیش‌ترین افزایش، حدود 175٪ نسبت به استحکام ضربه رزین اپوکسی پخت‌شده و اصلاح‌نشده، با ترکیب اصلاح‌شده حاوی 2.5 درصد پلی بوتادین با انتهای هیدروکسیل به‌دست آمده است. بهبود نسبتاً کمتر استحکام ضربه در پلی بوتادین با انتهای هیدروکسیل واکنش‌پذیر را می‌توان به زمان ژل شدن طولانی‌تر نسبت داد که احتمالاً منجر به کاهش چگالی شبکه اتصال عرضی در ترکیب می‌شود. در فرمول‌بندی حاوی 2.5 درصد پلی بوتادین با انتهای هیدروکسیل، زمان ژل شدن بیش از 50٪ افزایش یافته است. با این حال، افزودن پلی کربنات به رزین اپوکسی منجر به افزایش پیوسته استحکام ضربه شده است [48].

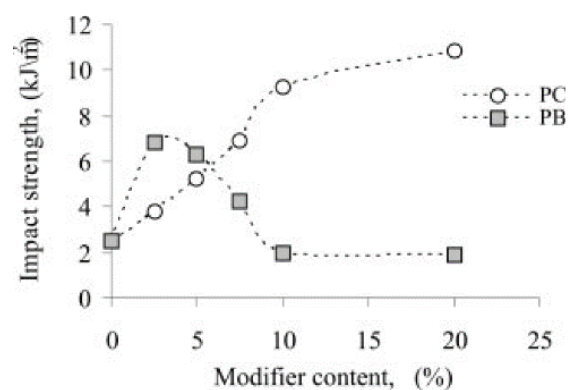


Fig. 7 Impact strength as a function of polybutadiene and polycarbonate content[48].

شکل 7 استحکام ضربه بر حسب میزان پلی‌بوتادین و پلی‌کربنات [48].

در قیاس با دیگر عوامل افزایش‌دهنده چقرمگی نظیر گونه‌های مختلف لاستیک، گرمانرم‌ها توانایی ارتقای چقرمگی شکست رزین‌های اپوکسی را

¹ Thermotropic Liquid Crystal Polymers(TLCPs)

در زمینه اپوکسی، هزینه نسبتاً بالای این مواد و پیچیدگی‌های مرتبط با فرآیندهای شکل‌دهی، همراه است. علی‌رغم این موانع، تحقیقات در این حوزه از اهمیت راهبردی بالایی برخوردار است، زیرا دستیابی به راهکارهایی جهت بهبود امتزاج‌پذیری با زمینه اپوکسی، ساده‌سازی تکنیک‌های فرآیندی و کاهش هزینه‌های تولید، می‌تواند مسیر استفاده گسترده از این مواد پیشرفته را هموار سازد [8].

5- چقرمه سازی به وسیله نانو ذرات

به‌کارگیری نانومواد به عنوان فاز تقویت‌کننده، راهبردی کلیدی و بسیار مؤثر برای ارتقای چقرمگی شکست در رزین‌های اپوکسی قلمداد می‌شود [68-77]؛ این رویکرد شامل طیف وسیعی از نانوپرکننده‌ها نظیر گرافن [78-82]، نانو رس [83، 84]، نانوالیاف [85-88]، نانولوله‌های کربنی [74، 89، 90] و نانوذرات سیلیکا [91-94] می‌گردد. صفحات اکسید گرافن که با گروه‌های هیدروکسیلی (OH^-) و کربوکسیلی (COOH^-) غنی شده‌اند، قادر به برقراری پیوندهای هیدروژنی با گروه‌های هیدروکسیل اپوکسی و تشکیل پیوندهای کووالانسی از طریق واکنش استریفیکاسیون با عوامل پخت (مانند گروه‌های آمینی) هستند. نانو لوله‌های کربنی غیراصلاح‌شده عمدتاً از طریق نیروهای واندروالس با ماتریس برهمکنش می‌کنند، که منجر به تجمع و کاهش پراکندگی می‌شود. در مقابل، نانو لوله‌های کربنی اصلاح شده با اسید، با معرفی گروه‌های کربوکسیل، امکان تشکیل پیوندهای کووالانسی با اپوکسی از طریق اتصالات استری یا آمیدی را فراهم می‌آورند. گروه‌های سیلانول سطحی (SiOH) نیز با تشکیل پیوندهای هیدروژنی با، به بهبود چسبندگی کمک می‌کنند. عوامل جفت‌کننده سیلانی، از طریق تشکیل اتصالات سیلوکسان، پیوندهای کووالانسی را تسهیل کرده و در نتیجه، پراکندگی و خواص مکانیکی کامپوزیت را بهبود می‌بخشند. در ساختارهای لایه‌ای، نیروهای واندروالس و برهمکنش‌های الکترواستاتیک نقش اصلی را در اتصال میان‌فصلی ایفا می‌کنند. این الگوها نشان می‌دهند که در پرکننده‌های عامل‌دار شده (مانند گرافن اکسید و نانو لوله‌های کربنی اصلاح‌شده)، پیوندهای کووالانسی غالب هستند، در حالی که پرکننده‌های غیراصلاح‌شده (مانند نانو لوله‌های کربنی خالص و رس) عمدتاً به پیوندهای واندروالس یا هیدروژنی ضعیف‌تر متکی‌اند. این امر، ضرورت مهندسی سطح برای دستیابی به هم‌افزایی میان‌فصلی قوی را برجسته می‌کند [95]. با وجود پتانسیل بالا، نانومواد به دلیل برهمکنش‌های قوی واندروالس، تمایل به تجمع دارند که می‌تواند عملکرد کامپوزیت را محدود کند. بنابراین، دستیابی به پراکندگی مناسب و تشکیل پیوندهای میان‌فصلی قوی، کلید اصلی برای تقویت مؤثر ماتریس توسط نانومواد است [11].

ویژگی بنیادین این مواد، سطح ویژه بسیار بالای آنهاست که دو مکانیسم اصلی چقرمه‌سازی را فعال می‌سازد. از یک سو، این سطح وسیع امکان برهم‌کنش گسترده میان گروه‌های عاملی سطح نانوذره و زمینه اپوکسی را فراهم کرده و به شکل‌گیری یک فصل مشترک مستحکم می‌انجامد. این رابط قدرتمند، انتقال مؤثر تنش از زمینه به نانوذرات را تضمین می‌کند که این فرآیند خود با ایجاد شبکه‌ای از ترک‌های ریز¹ در اطراف پرکننده‌ها، به اتلاف انرژی و افزایش چقرمگی کل سامانه منجر می‌شود. از سوی دیگر، نانوذرات در سرتاسر شبکه پلیمری به‌عنوان گره‌های اتصال عرضی فیزیکی عمل کرده و با مهار کردن یا منحرف ساختن مسیر پیشروی ترک، از شکست فاجعه‌بار جلوگیری می‌کنند. مزیت برجسته این روش آن است که بهبود خواص تنها به چقرمگی محدود نشده و غالباً با افزایش هم‌زمان استحکام، سختی و پایداری

تلفیق یک پلی (استر آمید) کریستال مایع آروماتیک نوین با گروه‌های انتهایی آمینی در فرآیند پخت رزین دی‌گلیسیدیل اتر بیسفنول A به‌وسیله عامل پخت 4،4-دی‌آمینو دی‌فنیل سولفون، راهکاری مؤثر برای ارتقای هم‌زمان خواص مکانیکی و حرارتی کامپوزیت نهایی به شمار می‌رود. همان‌طور که در شکل 8 مشهود است، افزودن 10 phr از این پلیمر کریستال مایع، استحکام ضربه سامانه اپوکسی را با بهبودی نزدیک به 30 درصد، از 35.8 به 51.8 ژول بر متر رسانده و K_{IC} نیز روندی کاملاً هماهنگ با این افزایش از خود نشان داده است. از منظر حرارتی، پایداری شبکه پخت‌شده نیز به شکل قابل توجهی تقویت گردید؛ به‌طوری‌که با وارد کردن تنها 2.5 phr از پلیمر کریستال مایع، دمای تخریب 10 درصد وزنی (T_{10}) به میزان 4 درجه سانتی‌گراد افزایش یافت و مقدار کربن باقی‌مانده پس از تخریب نیز با غلظت پلیمر کریستال مایع رابطه‌ای خطی نشان داد. این یافته‌ها نقش کلیدی پلیمر کریستال مایع آمینی را در تقویت پایداری حرارتی سامانه تأیید می‌کند. در همین راستا، الاستومرهای کریستال مایع به عنوان دسته‌ای ایده‌آل از اصلاح‌کننده‌ها مطرح هستند که با ادغام هوشمندانه ویژگی کشسانی آنتروپیک ذاتی الاستومرها و قابلیت خودسازماندهی واحدهای موزونیک صلب، پتانسیل بالایی برای دستیابی به چقرمگی و پایداری به صورت هم‌زمان فراهم می‌آورند [53].

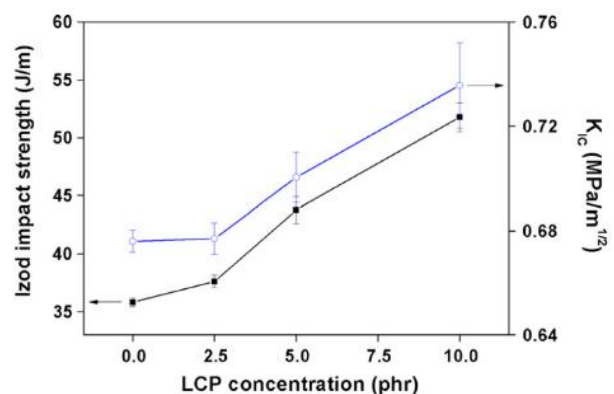


Fig. 8 Toughening of epoxy resin by different amounts of liquid crystal polymer [53].

شکل 8 اثر چقرمه‌سازی رزین اپوکسی توسط مقادیر مختلف پلیمر کریستال مایع [53].

با این وجود، یکی از موانع اصلی در به‌کارگیری مؤثر پلیمرهای کریستال مایع به‌عنوان چقرمه‌کننده، امتزاج‌پذیری محدود آن‌ها با شبکه‌های اپوکسی است. این مسئله عمدتاً از نامناسب بودن گستره دمایی گذار فاز آن‌ها نشأت می‌گیرد؛ این گذارها یا در دماهای بسیار بالا رخ می‌دهند یا در بازه‌ای بسیار محدود اتفاق می‌افتند [66، 67]. از این رو، طراحی و توسعه نسل جدیدی از پلیمرهای کریستال مایع که قادر به چقرمه‌سازی کارآمد رزین‌های اپوکسی باشند، مستلزم تمرکز بر دو هدف کلیدی است؛ ابتدا افزایش پهنای بازه دمایی گذار و سپس اطمینان از حفظ پایداری حرارتی مطلوب در ساختار نهایی است. پلیمرهای کریستال مایع ترموتروپیک در مقایسه با گرماترم‌های متداول، پتانسیل چقرمه‌سازی برتری را در غلظت‌های افزودنی یکسان از خود به نمایش می‌گذارند و این بهبود را بدون افت محسوس در پایداری حرارتی سامانه اپوکسی محقق می‌سازند. با این حال، بهره‌برداری کامل از این مزایا با چالش‌های عملی قابل توجهی از جمله دشواری در دستیابی به پراکندگی همگن و یکنواخت

¹ Microcracks

باوجود پتانسیل بالای نانوذرات در افزایش چقرمگی رزین‌های اپوکسی، یک چالش ذاتی و قابل توجه، تمایل شدید این ذرات به توده‌ای شدن به دلیل نیروهای بین مولکولی قوی و اندروالسی است؛ بنابراین، کلید دستیابی به عملکرد مکانیکی بهینه در این نانوکامپوزیت‌ها، نه صرفاً افزودن نانوپرکننده، بلکه مهندسی فرآیندی است که پراکنش یکنواخت ذرات در زمینه و ایجاد یک برهم‌کنش مستحکم در فصل مشترک را تضمین نماید [80]. تحقیقات گسترده‌ای بر روی بهینه‌سازی روش‌های ساخت این مواد متمرکز شده است. در همین راستا، یک نمونه برجسته، مطالعه‌ای است که در آن از کویلیم‌های تری‌بلوک پیوندزده شده بر روی سطح صفحات اکسید گرافن¹ با ابعاد 6 تا 11 نانومتر استفاده شد.

نتایج تحلیل خواص مکانیکی نشان‌دهنده بهبودهای چشمگیر بود. درحالی‌که رزین اپوکسی خالص استحکام کششی 42.3 مگاپاسکال و چقرمگی شکست معادل 1.43 مگاپاسکال بر مترمربع را دارا بود، افزودن تنها 0.5 درصد وزنی از کویلیم‌های تری‌بلوک پیوندزده شده بر روی سطح صفحات اکسید گرافن منجر به جهشی 32.7 درصدی در استحکام کششی و افزایشی خارق‌العاده معادل 397.9 درصد در چقرمگی شکست گردید. علاوه بر این، پایداری حرارتی سامانه نیز با افزایش دمای گذار شیشه‌ای (T_g) از 168 به 185 درجه سانتی‌گراد بهبود یافت. محققان این بهبود هم‌زمان خواص را به شکل‌گیری تجمعاتی با مورفولوژی منحصربه‌فرد و شبیه به هشت‌پا² نسبت دادند که با رشته‌های پلیمری بلند خود، زمینه اپوکسی را در درون خود محبوس کرده و به‌مثابه موانع فیزیکی قدرتمندی در مسیر پیشروی ترک عمل می‌کنند و بدین ترتیب انرژی شکست سامانه را به شکلی چشمگیر افزایش می‌دهند [99].

6- شبکه‌های پلیمری درهم‌تنیده

تشکیل شبکه‌های پلیمری درهم نفوذکننده به‌عنوان رویکردی مهم و روبه‌رشد، به طور معمول به بهبود خواص مکانیکی، به‌ویژه چقرمگی شکست، در سامانه‌های اپوکسی اصلاح‌شده منجر می‌شود و در حالت ایده‌آل، هم‌افزایی میان خواص مطلوب دو پلیمر متفاوت را فراهم می‌کند؛ به‌گونه‌ای که عامل چقرمه‌ساز، چقرمگی را افزایش می‌دهد و گرماسخت‌ها پایداری دمای کاری بالا را تأمین می‌کنند [100]. گوان و همکاران [101] رویکرد شبکه درهم نفوذکننده هم‌زمان برای تولید درجا نانوالیاف پلی‌فنیلن اتر را بررسی کردند:

حرارتی همراه است که افق‌های کاربردی جدیدی را برای این دسته از کامپوزیت‌ها می‌گشاید. با این حال، باید توجه داشت که اثربخشی این رویکرد به شدت تحت تأثیر پارامترهای فیزیکی و فرآیندی نانوپرکننده‌ها، از جمله نسبت منظر، اندازه ذرات، جهت‌گیری، درصد وزنی و کیفیت پراکنش در زمینه قرار دارد [95-97].

کیم و همکاران [98]، با به‌کارگیری یک پروتکل دومرحله‌ای جهت عاملی‌سازی سطح نانوذرات سیلیکای کلئیدی با قطر 12 نانومتر از طریق ترکیبات جفت‌کننده سیلانی، موفق به تولید یک سامانه هیبریدی اپوکسی/سیلیکا با گرانبوی پایین شدند. نتایج این تحقیق حاکی از بهبود چشمگیر و هم‌زمان خواص مکانیکی بود؛ به طوری که افزودن 20 درصد وزنی نانوذرات SiO₂، استحکام کششی کامپوزیت را با افزایشی 44 درصدی به 97.9 مگاپاسکال رساند و هم‌زمان، انعطاف‌پذیری ماده نیز به طور قابل ملاحظه‌ای ارتقا یافت، چنانکه ازدیاد طول در نقطه شکست از 3.5٪ در نمونه خالص به محدوده 5.5 تا 6.6 درصد افزایش پیدا کرد، همانطور که در شکل 9 الف) مشخص است. علاوه بر این، چقرمگی سامانه نیز بهبود قابل توجهی نشان داد و استحکام ضربه با افزودن تنها 3 درصد وزنی SiO₂ به 15.8 کیلوژول بر متر مربع رسید که بیانگر رشدی 54.9 درصدی نسبت به اپوکسی شاهد است (شکل 9 ب). سازوکار اصلی این چقرمه‌سازی به شکل‌گیری یک ساختار شبکه‌ای درهم‌نفوذکننده نسبت داده می‌شود؛ در این معماری، شبکه‌های پلیمری متقاطع با ایجاد حمایت متقابل برای زنجیره‌های مولکولی، ظرفیت سامانه را برای جذب و اتلاف مؤثرتر انرژی در هنگام بارگذاری دینامیکی به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهند.

سعادت یار و همکاران [74]، گزارش کردند که افزودن نانولوله‌های کربنی چنددیواره به کامپوزیت الیاف کربن اپوکسی موجب بهبود قابل توجه خواص شکست در جهت عرضی الیاف شد (شکل 10 الف)، به طوری که با 0.3 phr از این نانوذرات مقاومت شکست تا حدود 39 درصد افزایش یافت و انرژی شکست نیز به دلیل افزایش سختی و تأخیر در رشد ترک ارتقا پیدا کرد. با این حال، در نمونه حاوی 0.5 phr، به دلیل تجمع نانوذرات و برهم‌کنش ضعیف با زمینه اپوکسی، بهبود محسوسی مشاهده نشد (شکل 10 ب). در جهت طولی الیاف، افزودن نانولوله‌های کربنی چنددیواره تأثیری بر مقاومت شکست نداشت زیرا رفتار شکست تحت تأثیر خواص خود الیاف کربنی قرار گرفت.

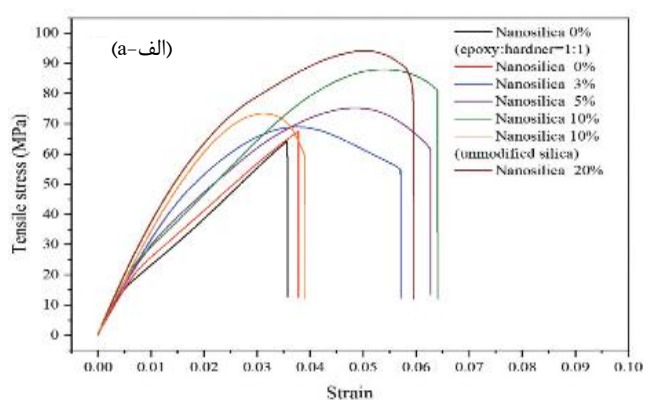
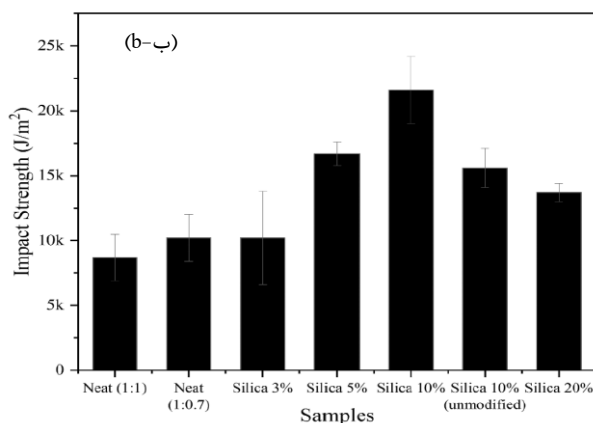


Fig. 9 a) Stress-strain behavior of silica/epoxy nanocomposites; b) Impact strength of silica/epoxy nanocomposites [98].

شکل 9 الف) رفتار تنش-کرنش نانوکامپوزیت‌های سیلیکا/اپوکسی، ب) استحکام ضربه‌ای نانوکامپوزیت‌های سیلیکا/اپوکسی [98].

² Octopus-like

¹ GO-g-TBCP

شده‌اند. نکته حائز اهمیت در این یافته‌ها، دستیابی به این بهبودهای چشمگیر در هر دو پارامتر استحکام خمشی و چقرمگی شکست، تنها با بهره‌گیری از مقادیر اندکی از عامل چقرمه‌ساز پلی‌فنیل اتر پلی‌فنیل اتر در مقایسه با کل سامانه است که نشان‌دهنده بازدهی و کارایی بالای این ترکیب در بهینه‌سازی خواص مکانیکی ماتریس اپوکسی است (شکل 11ب) [101].

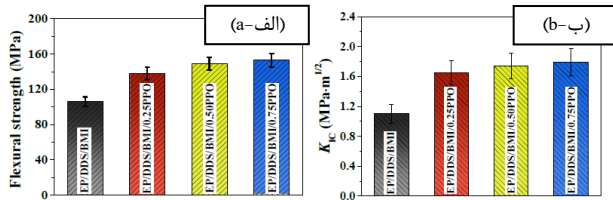


Fig. 11 a) The flexural strength b) fracture toughness measured for EP/DDS/BMI and EP/DDS/BMI/PPO formulations [101].

شکل 11 الف) استحکام خمشی. ب) چقرمگی شکست سامانه‌های EP/DDS/BMI و EP/DDS/BMI/PPO [101].

در مطالعه‌ای باهدف بهبود خواص تریبولوژیکی، چقرمه‌سازی رزین اپوکسی با ایجاد graft-IPN استفاده از پلی یورتان انجام شد که در شکل 12 قابل مشاهده است [102]. یک معماری graft-IPN از طریق واکنش گروه ایزوسیانات پلی یورتان با گروه هیدروکسی دی‌گلیسیدیل اتر بیسفنول A ایجاد شد پس از افزودن عامل پخت ۴،۴-متیلن بیس (۲-کلروآنیلین)^۲، شبکه از طریق واکنش‌های اپوکسی-آمین شروع به تشکیل کرد که بسته به مقدار پلی یورتان در سامانه، به مورفولوژی‌های جدایی فازی متمایز با حوزه‌های غنی از پلی یورتان و حوزه‌های غنی از اپوکسی منجر شد. وارد کردن 30 درصد وزنی پلی یورتان به فاز اپوکسی بدون عامل پخت، به جدایی فازی بین پلی یورتان و اپوکسی از طریق واکنش با عامل پخت منجر شد و شبکه‌های پلی یورتان نیز در شبکه‌های اپوکسی درهم‌نفوذ کردند. با افزایش بیشتر مقدار 50 درصد وزنی پلی یورتان، مورفولوژی فاز-در-فاز یعنی به دام افتادن فاز پلی یورتان در فاز اپوکسی مشاهده شد؛ در نهایت، در 70 درصد وزنی از پلی یورتان یک ساختار دوپیوسته به دست آمد که در آن حوزه‌های پلی یورتان و اپوکسی در یکدیگر درهم‌نفوذ کردند. این رفتار به جدایی فازی ویسکوالاستیک تقویت‌شده ناشی از اختلاف زیاد اندازه بین پلی یورتان و اپوکسی نسبت داده شد. بهترین استحکام کششی اپوکسی اصلاح‌شده با افزودن 30 درصد وزنی از پیش‌پلیمر پلی یورتان^۳ به دست آمد و با افزودن بیشتر پیش‌پلیمر پلی یورتان کاهش یافت. از سوی دیگر، استحکام ضربه با افزایش مقدار پیش‌پلیمر پلی یورتان افزایش یافت. عملکرد سایشی سامانه‌های اپوکسی حاوی 30 و 50 درصد وزنی از پیش‌پلیمر پلی یورتان بهتر از بود [102].

7- چشم‌انداز آینده

با نگاهی به آینده، حوزه چقرمه‌سازی رزین‌های اپوکسی یکی از حوزه‌های فعال و همچنان چالش‌برانگیز در علم کامپوزیت و پلیمر است. موضوعی که ترکیب رویکردهای موجود با فناوری‌های نوظهور می‌تواند به مواد هوشمندتر و پایدارتری منجر شود. یکی از مسیرهای امیدبخش، توسعه سامانه‌های هیبریدی است که روش‌های مختلف (مانند ترکیب نانوذرات با پلیمرهای کریستال مایع یا گرمانرم‌ها) را ادغام کند تا اثرات هم‌افزایی ایجاد شود؛ برای

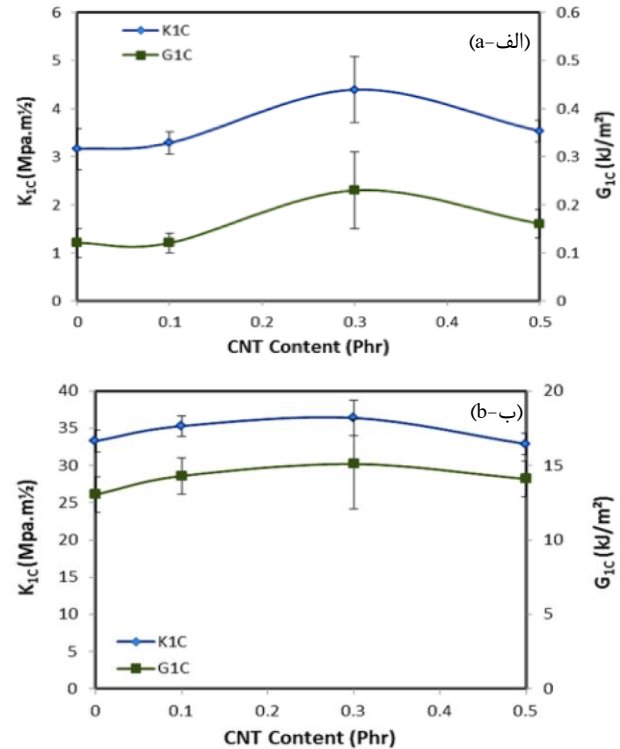


Fig. 10 Fracture toughness and fracture energy of MWCNT/carbon fiber/epoxy nanocomposites. a) in the transverse direction of the fibers. b) in the longitudinal direction of the fibers [74].

شکل 10 چقرمگی شکست و انرژی شکست نانوکامپوزیت‌های MWCNT/الیاف کربن/اپوکسی. الف) در جهت عرضی الیاف. ب) در جهت طولی الیاف [74].

بر اساس داده‌های استخراج‌شده از متن علمی ارائه‌شده، بررسی رفتار مکانیکی سامانه‌های اپوکسی اصلاح‌شده با استفاده از عامل چقرمه‌سازی پلی‌فنیل اتر، نتایج قابل‌توجهی را در زمینه بهبود خواص ماتریس‌های پلیمری نشان می‌دهد. در این مطالعه، سامانه‌های حاصل از ترکیب اپوکسی/دی‌آمینودی‌فنیل‌سولفون و بیسمالئیمید^۱، با افزودن مقادیر مختلف پلی‌فنیل اتر مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند که در آن، استحکام خمشی به‌عنوان یکی از شاخص‌های اصلی عملکرد مکانیکی، با افزایش مقدار پلی‌فنیل اتر روند صعودی پیوسته‌ای را نشان می‌دهد؛ به‌گونه‌ای که استحکام خمشی برای نمونه‌های اپوکسی/دی‌آمینودی‌فنیل‌سولفون/بیسمالئیمید با ترکیب درصد های 0.25 و 0.50 به ترتیب برابر، به ترتیب برابر با 138 MPa، 149 MPa و 153 MPa گزارش شده است که در مقایسه با سامانه شاهد خالص افزایش‌هایی به میزان 30، 40 و 44 درصد را نشان می‌دهند (شکل 11 الف). مشابه همین روند بهبود، در شاخص چقرمگی شکست (K_{1C}) نیز قابل‌مشاهده است که نشان‌دهنده تأثیر مثبت افزودن پلی‌فنیل اتر بر مقاومت سامانه در برابر رشد ترک و گسیختگی است؛ به‌طوری که مقادیر K_{1C} برای نمونه‌های مذکور به ترتیب 1.65 MPa.m^{1/2}، 1.74 MPa.m^{1/2} و 1.79 MPa.m^{1/2} ثبت شده است که این مقادیر بیانگر افزایش‌های درخورد توجه 50، 58 و 63 درصدی نسبت به نمونه بدون عامل چقرمه‌ساز هستند. این نتایج به‌وضوح نشان می‌دهند که با افزودن پلی‌فنیل اتر، نه تنها استحکام خمشی بلکه ظرفیت تحمل بار و مقاومت در برابر شکست نیز به طور هم‌زمان تقویت

³ Polyurethane prepolymer (PUP)

¹ Bismaleimide (BMI)

² 4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline) MOCA

همچنین، بررسی کاربردها در زمینه‌های نوین مانند چاپ سه‌بعدی، الکترونیک انعطاف‌پذیر و مواد خودترمیم‌شونده، پتانسیل این رزین‌ها را برای حل مشکلات واقعی زندگی گسترش خواهد داد. در نهایت، با توجه به جنبه انسانی این پیشرفت‌ها، همکاری میان مهندسان، دانشمندان و سیاست‌گذاران ضروری است تا اطمینان حاصل شود که این نوآوری‌ها نه تنها از نظر فنی برتراند، بلکه به بهبود کیفیت زندگی و ایمنی جوامع کمک می‌کنند. این چشم‌انداز، با تأکید بر خلاقیت و مسئولیت، نویدبخش دوران جدیدی در علم مواد است که در آن رزین‌های اپوکسی به‌عنوان پلایه‌ای برای فناوری‌های تحول‌آفرین عمل خواهند کرد.

توسعه مواد چقرمه هوشمند و خودترمیم‌شونده با مقاومت مکانیکی بالا و فرایندپذیری مطلوب از طریق توسعه رزین‌های اپوکسی با پیوند کووالانسی پویا با نام شیمی ویتیریم یا چقرمه‌سازی دینامیکی است که هم چقرمه و هم قابل‌بازیافت‌اند از موضوعات نوین و کلیدی است که اقدامات موفقیت‌آموز خوبی نیز برداشته شده است [103] و از مباحث بسیار چالش‌برانگیزی هم می‌باشد. این روش در تضاد با روش‌های سنتی است که صرفاً بر ایجاد یک فاز دوم (مانند ذرات لاستیکی) برای افزایش چقرمگی متکی هستند.

8- نتیجه‌گیری

رزین‌های اپوکسی، به‌عنوان یکی از پرکاربردترین مواد پلیمری در صنایع پیشرفته مانند هوافضا، خودروسازی و الکترونیک، اغلب با چالش ذاتی شکنندگی و چقرمگی پایین مواجه هستند. بررسی جامع روش‌های چقرمه‌سازی ارائه‌شده در این مقاله نشان می‌دهد که رویکردهای متنوعی، از جمله استفاده از لاستیک‌های مایع، ذرات هسته-پوسته، گرمانرم‌ها، پلیمرهای کریستال مایع و نانوذرات، می‌توانند به طور مؤثری این محدودیت را برطرف کنند. در روش‌های لاستیکی، مکانیسم‌هایی نظیر تسلیم برشی و حفره‌زایی منجر به افزایش قابل‌توجه انرژی جذب‌شده و مقاومت ضربه می‌شوند، هرچند اغلب با کاهش مدول و استحکام همراه هستند. رویکردهای مبتنی بر ذرات هسته-پوسته و گرمانرم‌ها، با ایجاد ساختارهای چندفازی هم‌پوسته یا وارونگی فاز، تعادل بهتری میان چقرمگی و خواص مکانیکی برقرار می‌کنند و حتی پایداری حرارتی را حفظ می‌بهبود می‌بخشند. پلیمرهای کریستال مایع، با ویژگی‌های خودتقویتی و آرایش منظم، چقرمگی را بدون افت محسوس در سایر خواص ارتقا می‌دهند، درحالی‌که نانوذرات، با سطح ویژه بالا و برهم‌کنش‌های قوی در فصل مشترک، بهبودهای هم‌زمان در استحکام، سفتی و چقرمگی را فراهم می‌آورند.

در جدول 3، مهم‌ترین روش‌های چقرمه‌سازی رزین‌های اپوکسی به‌همراه مزایا و محدودیت‌های اصلی آن‌ها مقایسه شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر یک از این راهبردها مزایای مشخصی در بهبود مقاومت شکست و خواص مکانیکی سامانه اپوکسی دارند، اما هم‌زمان با چالش‌هایی نظیر کاهش پایداری حرارتی، افزایش گرانشی، دشواری در پراکندگی یکنواخت، ناسازگاری با ماتریس اپوکسی یا پیچیدگی کنترل مورفولوژی همراه هستند. روش‌های مبتنی بر لاستیک معمولاً به‌دلیل هزینه پایین و سهولت نسبی کاربرد، گزینه‌ای اقتصادی محسوب می‌شوند، اما افت خواص حرارتی و مکانیکی را به‌دنبال دارند. در مقابل، اصلاح با گرمانرم‌ها، نانوپرکننده‌ها، پلیمرهای کریستال مایع و شبکه‌های پلیمری درهم‌نفوذکننده می‌تواند به بهبود مؤثرتر چقرمگی، استحکام شکست و عملکرد حرارتی-مکانیکی منجر شود، اگرچه این روش‌ها اغلب نیازمند کنترل دقیق‌تر فرآیند، سازگاری فازی و مورفولوژی نهایی هستند. بنابراین، انتخاب روش مناسب چقرمه‌سازی باید بر اساس توازن

مثال، استفاده از نانوذرات عامل‌دار شده برای بهبود پراکنش پلیمرهای کریستال مایع می‌تواند چالش امتزاج‌پذیری را حل کند و چقرمگی را بدون قربانی کردن پایداری حرارتی افزایش دهد. علاوه بر این، تمرکز بر مواد زیست‌پایه و قابل‌بازیافت، مانند الاستومرهای طبیعی یا نانومواد سبز، نه تنها مسائل زیست‌محیطی را در نظر می‌گیرد، بلکه به سمت رزین‌های اپوکسی پلیدارتر حرکت می‌کند، امری که با اهداف جهانی؛ مانند کاهش ردپای کربن همخوانی دارد.

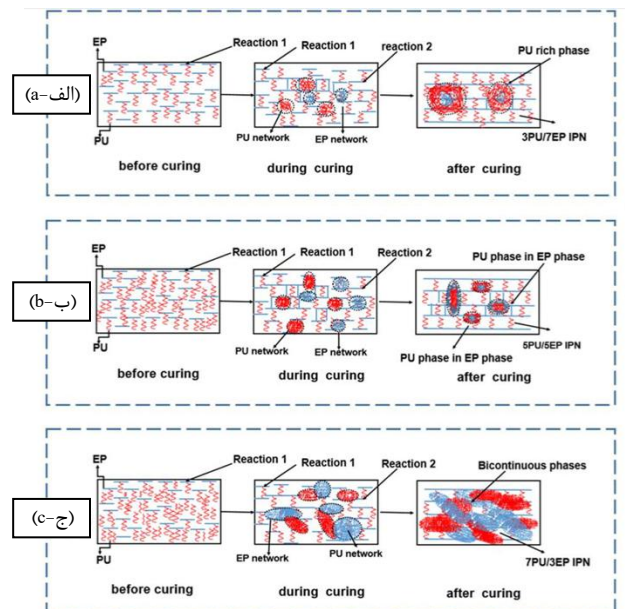


Fig. 12 Schematic depiction of the structural evolution in epoxy/PU blends containing a) 30 wt% PU, b) 50 wt% PU, and c) 70 wt% PU. Reaction 1 refers to the grafting interaction between the $-NCO$ groups of PU and the pendant $-OH$ groups of the epoxy resin before the incorporation of the curing agent. Reaction 2 describes the subsequent reaction between the $-NCO$ groups within the PU network and the $-OH$ groups of the epoxy network following curing [101].

شکل 12 تصویری از تکامل ساختاری در آمیزه‌های اپوکسی/پلی‌اورتان حاوی الف) 30 درصد وزنی پلی‌اورتان، ب) 50 درصد وزنی پلی‌اورتان و ج) 70 درصد وزنی پلی‌اورتان واکنش 1 به برهم‌کنش پیوندزنی میان گروه‌های $-NCO$ در پلی‌اورتان و گروه‌های هیدروکسیل ($-OH$) جانبی در رزین اپوکسی، پیش از افزودن عامل پخت اشاره دارد. واکنش 2 بیانگر واکنش بعدی میان گروه‌های $-NCO$ در شبکه پلی‌اورتان و گروه‌های هیدروکسیل در شبکه اپوکسی، پس از انجام پخت است. [102].

تحقیقات آینده باید بر مدل‌سازی محاسباتی (مانند شبیه‌سازی دینامیک مولکولی) برای پیش‌بینی رفتار فازی و مکانیکی تأکید کند که این امر می‌تواند فرآیند طراحی را تسریع بخشد و هزینه‌ها را کاهش دهد.

گسترش طراحی‌های مولکولی نوآورانه و توسعه سامانه‌های چقرمه‌سازی هیبریدی که بتوانند مزایای چند نوع عامل اصلاح‌کننده را به‌طور هم‌زمان به کار گیرند و در عین حال نقاط ضعف هرکدام را کاهش دهند، از مسیرهای مهم تحقیقات آینده محسوب می‌شود. این رویکرد می‌تواند شامل طراحی ریزساختارهای جدید نظیر ذرات هسته-پوسته پیشرفته، نانوذرات چندمنظوره و حتی مواد الهام‌گرفته از ساختارهای زیستی باشد که قادرند چقرمگی رزین‌های اپوکسی را افزایش دهند بدون آنکه سایر ویژگی‌های کلیدی مانند استحکام، پایداری حرارتی یا خواص فرایندی به طور قابل توجهی افت کنند.

جدول 3 مقایسه روش‌های مختلف چقرمه‌سازی رزین‌های اپوکسی [11, 55-58, 62, 66, 67, 100, 104, 105].

Table 3 Comparison of the advantages and disadvantages of different toughening methods for epoxy resins [55-58, 62, 66, 67, 100, 104, 105].

نام روش	معایب	مزایا	مراجع
چقرمه‌سازی بر پایه لاستیک	سازگاری ضعیف با ماتریس‌های اپوکسی؛ افت قابل توجه در پایداری ترمومکانیکی	بهبود متوسط در چقرمگی؛ مقرون به صرفه	[11]
چقرمه‌سازی با استفاده از رزین‌های ترموپلاستیک	افزایش ویسکوزیته سامانه و تأثیر بر انحلال پذیری؛ کاهش جزئی در عملکرد مکانیکی/حرارتی	افزایش چشمگیر چقرمگی؛ حفظ مقاومت حرارتی و مدول؛ مقرون به صرفه	[11]
چقرمه‌سازی با نانوپرکننده‌ها	توزیع غیریکنواخت ذرات؛ پرهزینه	افزایش متوسط مقاومت به ضربه؛ بهبود استحکام کششی و چقرمگی شکست	[11]
چقرمه‌سازی با پلیمرهای بلور مایع	امتزاج پذیری ضعیف با رزین اپوکسی؛ فرایند دشوار و پراکنش یکنواخت سخت؛ هزینه نسبتاً بالا	افزایش قابل توجه چقرمگی؛ پایداری حرارتی بالا؛ رفتار خودتقویت‌شوندگی	[55-58, 62, 66, 67, 104, 105]
چقرمه‌سازی با شبکه پلیمری درهم‌نفوذکننده	فرایند پیچیده و کنترل دشوار مورفولوژی؛ جدایش فازی وابسته به مقدار اصلاح‌کننده؛ احتمال کاهش استحکام در بارگذاری بالای اصلاح‌کننده	افزایش قابل توجه چقرمگی شکست؛ عملکرد حرارتی-مکانیکی هم‌افزا	[100]

for Aerospace Applications,” ACS Omega, Vol. 10, No. 16, pp. 15810–15839, 2025.

- [8] Mi, X., Liang, N., Xu, H., Wu, J., Jiang, Y., Nie, B., Zhang, D., “Toughness And Its Mechanisms in Epoxy Resins,” Progress in Materials Science, Vol. 130, pp. 100977–100977, 2022.
- [9] Zhang, J., Liu, C., Cheng, J., Miao, M., Zhang, D., “Simultaneous Toughening And Strengthening of Diglycidyl Ether of Bisphenol-a Using Epoxy-Ended Hyperbranched Polymers Obtained from Thiol-ene Click Reaction,” Polymer Engineering Science, Vol. 58, pp. 1703–1709, 2018.
- [10] Wang, L., Liang, Y., Yu, Q., Chen, S., Zhang, J., Miao, M., “Synthesis of Epoxy-Ended Hyperbranched Polyesters With Reinforcing and Toughening Function for Diglycidyl Ether of Bisphenol-A,” Polymer Composites, Vol. 39, pp. E2046–E2055, 2018.
- [11] Zhang, J., Zhang, Z., Huang, R., Tan, L., “Advances in Toughening Modification Methods for Epoxy Resins: A Comprehensive Review,” Polymers, Vol. 17, No. 9, pp. 1288–1288, 2025.
- [12] Mansour, G., Tsongas, K., Tzetzis, D., “Investigation of the Dynamic Mechanical Properties of Epoxy Resins Modified with Elastomers,” Composites Part B: Engineering, Vol. 94, pp. 152–159, 2016.
- [13] Van Velthem, P., Ballout, W., Horion, J., Janssens, Y. A., Destoop, V., Pardo, T., “Morphology and Fracture Properties of Toughened Highly Crosslinked Epoxy Composites: A Comparative Study Between High and Low Tg Tougheners,” Composites Part B: Engineering, Vol. 101, pp. 14–20, 2016.
- [14] Bucknall, C. B., Clayton, D., “Rubber-Toughening of Plastics,” Journal of Material Science, Vol. 7, pp. 202–210, 1972.
- [15] Bagheri, R., Takihamarouf, B., Motevalian, A., “Effect of Synergism on Fracture Toughness of an Epoxy-Based Blend Containing Recycled Rubber Particles,” Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol. 17, No. 5, pp. 267–272, 2005.
- [16] Jamshidi, H., Akbari, R., Beheshty, M. H., “Toughening of Dicyandiamide-Cured DGEBA-Based Epoxy Resins Using Flexible Diamine,” Iranian Polymer Journal, Vol. 24, No. 5, pp. 399–410, 2015.
- [17] Saleh, A. B. B., Ishak, Z. A. M., Hashim, A. S., Kamil, W. A., Ishiaku, U. S., “Synthesis and Characterization of Liquid Natural Rubber as Impact Modifier for Epoxy Resin,” Physics Procedia, Vol. 55, pp. 129–137, 2014.
- [18] Zhou, L., Fu, Y., Yin, T., Luo, Z., “Synergetic Effect of Epoxy Resin and Carboxylated Nitrile Rubber on Tribological and Mechanical Properties of Soft Paper-Based Friction Materials,” Tribology International, Vol. 129, pp. 314–322, 2019.
- [19] Kamar, N. T., Drzal, L. T., “Micron and Nanostructured Rubber Toughened Epoxy: A Direct Comparison of Mechanical, Thermomechanical and Fracture Properties,” Polymer, Vol. 92, pp. 114–124, 2016.

میان میزان افزایش چقرمگی، حفظ خواص حرارتی و مکانیکی، هزینه، فرآیندپذیری و الزامات کاربرد نهایی انجام گیرد.

به‌طورکلی، این روش‌ها نه تنها چقرمگی شکست (مانند افزایش K_{IC} تا 245٪ در برخی موارد) و مقاومت ضربه را افزایش می‌دهند، بلکه چالش‌هایی مانند پراکنش یکنواخت، امتزاج‌پذیری و هزینه را نیز برجسته می‌کنند. نتایج مطالعات مورد بررسی، از جمله بهبود 397٪ در چقرمگی با استفاده از گرافن عامل‌دار شده، تأکید می‌کنند که انتخاب مناسب اصلاح‌کننده و بهینه‌سازی فرآیند پخت، کلیدی برای دستیابی به مواد کامپوزیتی با عملکرد برتر است. این پیشرفت‌ها، با تمرکز بر تعامل انسانی با مواد از طراحی تا کاربرد نشان‌دهنده پتانسیل بالای رزین‌های اپوکسی برای پاسخگویی به نیازهای واقعی جوامع مدرن است، جایی که ایمنی، دوام و کارایی در اولویت قرار دارند [103].

9- منابع

- [1] Farahani, B. V., Beheshty, M. H., Bazgir, S., “Preparation of a Latent Accelerator for Heat Curing of Epoxy Resin and Study of Its Effect on Mechanical Properties of Carbon Fiber-Epoxy Composites,” Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol. 36, No. 2, pp. 135–151, 2023.
- [2] Akbari, R., Beheshty, M. H., Shervin, M., “Toughening Of Dicyandiamide-Cured DGEBA-Based Epoxy Resins By CTBN Liquid Rubber,” Iranian Polymer Journal, Vol. 22, No. 5, pp. 313–324, 2013.
- [3] Jamshidi, H., Beheshty, M. H., Akbari, R., “Effect of CTBN Liquid Rubber And Flexible Diamine Curing Agent on Epoxy/Glass Prepregs Properties,” Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 5, No. 1, pp. 25–32, 2018.
- [4] Khalina, M., Beheshty, M. H., Salimi, A., “Preparation And Characterization of DGEBA/EPN Epoxy Blends With Improved Fracture Toughness,” Chinese Journal of Polymer Science, Vol. 36, No. 5, pp. 632–640, 2018.
- [5] Chen, X., Yu, R., Yuan, X., Wang, X., “Toughening Epoxy Resins: Recent Advances in Network Architectures And Rheological Behavior,” Polymer, Vol. 334, pp. 128770–128770, 2025.
- [6] Fan, Q., Li, J., Cao, Q., Gu, C., Liu, Q., Jian, X., Weng, Z., “Bio-based Liquid Crystal Epoxy Resins: Toughening and Strengthening of Conventional Epoxy Resins With Strategically Extended Spacer Layers,” Composites Communications, Vol. 51, pp. 102068–102068, 2024.
- [7] Uniyal, P., Gaur, P., Yadav, J., Bhalla, N. A., Khan, T., Junaedi, H., Sebaey, T. A., “A Comprehensive Review on the Role of Nanosilica as a Toughening Agent for Enhanced Epoxy Composites

- [37] Xu, W., Wang, G., Chen, D., Yang, W., Ma, Y., "Synchronously Improving Mechanical and Thermal Performances of Cured Epoxy Resins by Epoxidized Polyether Sulphones as Modifiers," *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 225, pp. 2300351–2300351, 2024.
- [38] Kinloch, M., Jenkins, S. D., "Thermoplastic-Toughened Epoxy Polymers," *Journal of Materials Science*, Vol. 29, pp. 3781–3790, 1994.
- [39] Mimura, K., Ito, H., Fujioka, H., "Improvement of Thermal and Mechanical Properties by Control of Morphologies in PES-Modified Epoxy Resins," *Polymer*, Vol. 41, pp. 4451–4459, 2000.
- [40] Xu, W., Zhao, D., Jiang, X., Chen, D., Yang, W., Ma, Y., "Modification of Epoxy Resins with Different Molecular Weight Poly(Aryl Ether Sulfone) as Effective Toughening agents," *Polymer*, Vol. 325, p. 128324, 2025.
- [41] Ma, H., Geng, P., Xu, T., Bandaru, A. K., Aravand, A., Falzon, B. G., "Analytical Fracture Toughness Model for Multiphase Epoxy Matrices Modified by Thermoplastic and Carbon Nanotube/Thermoplastic," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 177, pp. 107948–107948, 2024.
- [42] Lange, F. F., "The Interaction of a Crack Front With a Second-Phase Dispersion," *Philosophical Magazine*, Vol. 22, pp. 983–992, 1970.
- [43] Dai, J. B., Kuan, H. C., Du, X. S., Dai, S. C., Ma, J., "Development of a Novel Toughener for Epoxy Resins," *Polymer International*, Vol. 58, No. 7, pp. 838–845, 2009.
- [44] Alessi, S., Conduruta, D., Pitarresi, G., Dispenza, C., Spadaro, G., "Accelerated Ageing Due to Moisture Absorption of Thermally Cured Epoxy Resin/ Polyethersulphone Blends. Thermal, Mechanical and Morphological Behaviour," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 96, pp. 642–648, 2011.
- [45] Gu, H., Ma, C., Liang, C., Meng, X., Gu, J., Guo, Z., "A Low Loading of Grafted Thermoplastic Polystyrene Strengthens and Toughens Transparent Epoxy Composites," *Journal of Materials Chemistry Part C*, Vol. 5, pp. 4275–4285, 2017.
- [46] Jiang, M., Liu, Y., Cheng, C., Zhou, J., Liu, B., Yu, M., Zhang, H., "Enhanced Mechanical and Thermal Properties of Monocomponent High Performance Epoxy Resin by Blending with Hydroxyl Terminated Polyethersulfone," *Polymer Testing*, Vol. 69, pp. 302–309, 2018.
- [47] Chen, Z., Luo, J., Huang, Z., Cai, C., Tusiime, R., Li, Z., "Synergistic Toughen Epoxy Resin by Incorporation of Polyetherimide and Amino Groups Grafted MWCNTs," *Composites Communications*, Vol. 21, pp. 100377–100377, 2020.
- [48] Bakar, M., Kobusińska, J., Szczerba, J., "Mechanical Properties of Epoxy Resin Modified with Polycarbonate and Reactive Polybutadiene," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 106, No. 5, pp. 2892–2897, 2007.
- [49] Varley, R. J., Hodgkin, J. H., Simon, G. P., "Toughening of a Trifunctional Epoxy System: Part VI. Structure Property Relationships of the Thermoplastic Toughened System," *Polymer*, Vol. 42, pp. 3847–3858, 2001.
- [50] Choi, J. K., Lee, B. W., Choi, Y. S., Jo, B. W., Choi, S. K., "Reinforcing Properties of Poly(trimethylene terephthalate) by a Thermotropic Liquid Crystal Polymer," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 132, pp. 41408–41408, 2015.
- [51] Punchaipetch, P., Ambrogio, V., Giamberini, M., Brostow, W., Carfagna, C., D'Souza, N. A., "Epoxy+Liquid Crystalline Epoxy Coreacted Networks: II. Mechanical Properties," *Polymer*, Vol. 43, pp. 839–848, 2002.
- [52] Ortiz, C., Kim, R., Rodighiero, E., Ober, C. K., Kramer, E. J., "Deformation of a Polydomain, Liquid Crystalline Epoxy-Based Thermoset," *Macromolecules*, Vol. 31, pp. 4074–4088, 1998.
- [53] Sinh, L. H., Son, B. T., Trung, N. N., Lim, D.-G., Shin, S., Bae, J.-Y., "Improvements in Thermal, Mechanical, and Dielectric Properties of Epoxy Resin by Chemical Modification With a Novel Amino-Terminated Liquid-Crystalline Copoly(Ester Amide)," *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 72, No. 8, pp. 542–548, 2012.
- [54] Zhang, B. L., Tang, G. L., Shi, K. Y., You, Y. C., Du, Z. J., Huang, J. F., "A Study on the Properties of Epoxy Resin Toughened by a
- [20] Tripathi, G., Srivastava, D., "Effect of Carboxyl-Terminated Poly(Butadiene-Co-Acrylonitrile) (CTBN) Concentration on Thermal and Mechanical Properties of Binary Blends of Diglycidyl Ether of Bisphenol-A (DGEBA) Epoxy Resin," *Material Science and Engineering, A*, Vol. 443, pp. 262–269, 2007.
- [21] Wang, C., Li, H., Zhang, H., Wang, H., Liu, L., Xu, Z., "Influence of Addition of Hydroxyl-Terminated Liquid Nitrile Rubber on Dielectric Properties and Relaxation Behavior of Epoxy Resin," *IEEE Trans Dielectric Electron Insulation*, Vol. 23, pp. 2258–2269, 2016.
- [22] Dou, H. F., Tian, B., Huang, Y. Z. J., Quan, Y. W., Chen, Q. M., Yin, G., "Improved Mechanical Properties of ATBN-Toughened Epoxy Networks by Controlling the Phase Separation Scale," *Journal of Adhesive Science and Technology*, Vol. 30, pp. 642–652, 2016.
- [23] Zhong, X., Zhang, L., Bao, J., Li, W., Liu, H., Dong, B., "Preparation and Compression Mechanical Properties of Carbon Fiber/Epoxy Nanoparticle Composites," *High Performance Polymers*, Vol. 35, No. 4, pp. 390–400, 2023.
- [24] Wu, T., Liu, Y., Li, N., Huang, G.-W., Qu, C.-B., Xiao, H.-M., "Cryogenic Mechanical Properties of Epoxy Resin Toughened by Hydroxyl-Terminated Polyurethane," *Polymer Testing*, Vol. 74, pp. 45–56, 2019.
- [25] Quan, D., Ivankovic, A., "Effect of Core-Shell Rubber (CSR) Nanoparticles on Mechanical Properties and Fracture Toughness of an Epoxy Polymer," *Polymer*, Vol. 66, pp. 16–28, 2015.
- [26] Keller, A., Chong, H. M., Taylor, A. C., Dransfeld, C., Masania, K., "Core-Shell Rubber Nanoparticle Reinforcement and Processing of High Toughness Fast-Curing Epoxy Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 147, pp. 78–88, 2017.
- [27] Dong, L., Zhou, W., Sui, X., Wang, Z., Cai, H., Wu, P., "A Carboxyl-Terminated Polybutadiene Liquid Rubber Modified Epoxy Resin with Enhanced Toughness and Excellent Electrical Properties," *Journal Electron Materials*, Vol. 45, pp. 3776–3785, 2016.
- [28] Day, R. J., Lovell, P. A., Wazzan, A. A., "Toughened Carbon/Epoxy Composites Made by Using Core/Shell Particles," *Composite Science and Technology*, Vol. 61, pp. 41–56, 2001.
- [29] Hasanzadeh, I., Mahdavian, A. R., Salehi-Mobarakeh, H., "Particle Size and Shell Composition as Effective Parameters on MFFT for Acrylic Core-Shell Particles Prepared Via Seeded Emulsion Polymerization," *Progress in Organic Coatings*, Vol. 77, pp. 1874–1882, 2014.
- [30] Quan, D., Murphy, N., Ivankovic, A., "Fracture Behaviour of Epoxy Adhesive Joints Modified with Core-Shell Rubber Nanoparticles," *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 182, pp. 566–576, 2017.
- [31] Van Velthem, P., Gabriel, S., Pardo, T., Bailly, C., Ballout, W., "Synergy Between Phenoxo and CSR Tougheners on the Fracture Toughness of Highly Cross-Linked Epoxy-Based Composites," *Polymers*, Vol. 13, pp. 2477–2477, 2021.
- [32] Wang, Y., Wang, Y., "Toughening Modification of Epoxy Resin with Different Core-Shell Particles," *Polymer Material Science and Engineering*, Vol. 28, pp. 23–27, 2012.
- [33] Ning, N., Liu, W., Hu, Q., Zhang, L., Wei, Y., "Impressive Epoxy Toughening by a Structure-Engineered Core/Shell Polymer Nanoparticle," *Composite Science and Technology*, Vol. 199, pp. 108364–108364, 2020.
- [34] Pearson, R. A., "Toughening Epoxies Using Rigid Thermoplastic Particles," in *Toughened Plastics I*, ed. Washington, DC, USA: American Chemical Society, 1993, pp. 405–425.
- [35] Li, L., Peng, W., Liu, L., Zheng, S., "Toughening of Epoxy by Nanostructures with ABA Triblock Copolymers: An Influence of Organosilicon Modification of Block Copolymer," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 62, pp. 392–404, 2022.
- [36] Wang, X., Zong, L., Han, J., Wang, J., Liu, C., Jian, X., "Toughening and Reinforcing of Benzoxazine Resins Using a New Hyperbranched Polyether Epoxy as a Non-Phase-Separation Modifier," *Polymer*, Vol. 121, pp. 217–227, 2017.

- [72] Sun, P., Liu, G., Lv, D., Dong, X., Wu, J., Wang, D., "Simultaneous Improvement in Strength, Toughness, and Thermal Stability of Epoxy/Halloysite Nanotubes Composites by Interfacial Modification," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 133, pp. 763–769, 2016.
- [73] Ma, J., La, L. T. B., Zaman, I., Meng, Q., Luong, L., Ogilvie, D., "Fabrication, Structure and Properties of Epoxy/Metal Nanocomposites," *Macromolecular Materials Engineering*, Vol. 296, pp. 465–474, 2011.
- [74] Saadatyar, S., Beheshty, M. H., Sahraeian, R., "Mechanical Properties of Multiwall Carbon Nanotubes/Unidirectional Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Hybrid Nanocomposites in Transverse and Longitudinal Fiber Directions," *Polymers and Polymer Composites*, Vol. 29, No. 9, pp. S74–S84, 2021.
- [75] Razavi, B., Ramezani, N., Ahmado, S., "Effect of Polysulfone and Graphene Nanosheets on the Flexibility of Epoxy Coatings," *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, Vol. 30, No. 2, pp. 105–114, 2017.
- [76] Akherati, S. S. R., Mortezaei, M., Amiri, A. I., "Improving Fracture Toughness of Epoxy Nanocomposites by Silica Nanoparticles," 2017.
- [77] Abdollahi, H., Salimi, A., Maghsodian, S., "Nanotechnology in Toughening of Epoxy Resins," *Basparesh*, Vol. 5, No. 1, pp. 72–88, 2015.
- [78] Zhu, M., Liu, L., Wang, Z., "Iron-Phosphorus-Nitrogen Functionalized Reduced Graphene Oxide for Epoxy Resin With Reduced Fire Hazards and Improved Impact Toughness," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 199, pp. 108283–108283, 2020.
- [79] Sun, T., Fan, H., Liu, X., Wu, Z., "Sandwich-Structured Graphene Oxide@Poly (Aminophenol-Formaldehyde) Sheets for Improved Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin," *Composites Science and Technology*, Vol. 207, pp. 108671–108671, 2021/5// 2021.
- [80] Li, J., Zhu, W., Zhang, S., Gao, Q., Li, J., Zhang, W., "Amine-Terminated Hyperbranched Polyamide Covalent Functionalized Graphene Oxide-Reinforced Epoxy Nanocomposites with Enhanced Toughness and Mechanical Properties," *Polymer Testing*, Vol. 76, pp. 232–244, 2019.
- [81] Li, Z., Wang, R., Young, R. J., Deng, L., Yang, F., Hao, L., al, e., "Control of the Functionality of Graphene Oxide for Its Application in Epoxy Nanocomposites," *Polymer*, Vol. 54, pp. 6437–6446, 2013.
- [82] Shi, G., Araby, S., Gibson, C. T., Meng, Q., Zhu, S., Ma, J., "Graphene Platelets and Their Polymer Composites: Fabrication, Structure, Properties, and Applications," *Advances in Functional Materials*, Vol. 28, pp. 1706705–1706705, 2018.
- [83] Zappalorto, M., Salviato, M., Quaresimin, M., "Mixed Mode (I+II) Fracture Toughness of Polymer Nanoclay Nanocomposites," *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 111, pp. 50–64, 2013.
- [84] Guevara-Morales, A., Taylor, A. C., "Mechanical and Dielectric Properties of Epoxy-Clay Nanocomposites," *Journal of Materials Science*, vol. 49, pp. 1574–1584, 2014.
- [85] Minosi, S., Cocchi, D., Maccaferri, E., Pirondi, A., Zucchelli, A., Mazzocchi, L., "Exploitation of Rubbery Electrospun Nanofibrous Mat for Fracture Toughness Improvement of Structural Epoxy Adhesive Bonded Joints," *Journal of Advanced Joining Processes*, Vol. 3, pp. 100050–100050, 2021.
- [86] Saghafi, H., Minak, G., Zucchelli, A., Brugo, T. M., Heidary, H., "Comparing Various Toughening Mechanisms Occurred in Nanomodified Laminates Under Impact Loading," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 174, pp. 106964–106964, 2019.
- [87] Maccaferri, E., Mazzocchi, L., Benelli, T., Brugo, T. M., Zucchelli, A., Giorgini, L., "Rubbery-Modified CFRPs with Improved Mode I fracture Toughness: Effect of Nanofibrous Mat Grammage and Positioning on Tan δ Behaviour," *Polymers*, Vol. 13, 2021.
- [88] Palazzetti, R., Zucchelli, A., "Electrospun Nanofibers as Reinforcement for Composite Laminates Materials – A Review," *Composite Structures*, Vol. 182, pp. 711–727, 2017.
- Liquid Crystal-Type Oligomer," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 71, pp. 177–184, 1999.
- [55] Liu, Z., Yuan, L., Liang, G., Gu, A., "Tough Epoxy/Cyanate Ester Resins with Improved Thermal Stability, Lower Dielectric Constant and Loss Based on Unique Hyperbranched Polysiloxane Liquid Crystalline," *Polymer for Advanced Technology*, Vol. 26, pp. 1608–1618, 2015.
- [56] Shen, Y., Cong, Y. H., Zhang, B. Y., Lang, Q. Y., Hu, B., "Dispersing Nanoparticles by Chiral Liquid Crystalline Elastomers for Performance Enhancement of Epoxy Nanocomposites," *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 303, pp. 1800215–1800215, 2018.
- [57] Liu, X. F., Luo, X., Liu, B. W., Zhong, H. Y., Guo, D. M., Yang, R., "Toughening Epoxy Resin Using a Liquid Crystalline Elastomer for Versatile Application," *ACS Applied Polymer Material*, Vol. 1, pp. 2291–2301, 2019.
- [58] Gao, Z., Yu, Y., Xu, Y., Li, S., "Synthesis and Characterization of a Liquid Crystalline Epoxy Containing Azomethine Mesogen for Modification of Epoxy Resin," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 105, pp. 1861–1868, 2007.
- [59] Lu, M. G., Shim, M. J., Kim, S. W., "Dielectric Relaxation and Mechanical Properties of Liquid Crystalline Epoxy Thermosets," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 77, pp. 1568–1573, 2000.
- [60] Robinson, E., Douglas, E., Mecholsky, J., "The Effect of Stoichiometry on the Fracture Toughness of A Liquid Crystalline Epoxy," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 42, pp. 269–279, 2002.
- [61] Sue, H. J., Earls, J. D., Hefner, R. E., "Fracture Behaviour of Liquid Crystal Epoxy Resin Systems Based on Diglycidyl Ether of 4,4'-Dihydroxy- α -Methylstilbene: Part II Effect Due to Blending With TACTIX 556 Epoxy Resin and Phenolic Monomers," *Journal of Materials Science*, Vol. 32, No. 15, pp. 4039–4046, 1997.
- [62] Harada, M., Okamoto, N., Ochi, M., "Fracture Toughness and Fracture Mechanism of Liquid-Crystalline Epoxy Resins With Different Polydomain Structures," *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, Vol. 48, pp. 2337–2345, 2010.
- [63] Tan, S. T., Wei, C., Wang, X. Y., Zhang, M. Q., Zeng, H. M., "Blends of Liquid Crystalline Polyester-Polyurethane and Epoxy: Preparation and Properties," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 88, No. 3, pp. 783–787, 2003.
- [64] Liu, Y. L., Cai, Z. Q., Wang, W. C., Wen, X., Pi, P., Zheng, D., "Mechanical Properties and Morphology Studies of Thermosets from A Liquid-Crystalline Epoxy Resin with Biphenol and Aromatic Ester Groups," *Macromolecular Materials Engineering*, Vol. 296, pp. 83–91, 2011.
- [65] Punchaipetch, P., D'Souza, N. A., Brostow, W., Smith Sr, J. T., "Mechanical Properties of Glass Fiber Composites With an Epoxy Resin Modified by A Liquid Crystalline Epoxy," *Polymer Composites*, Vol. 23, pp. 564–573, 2002.
- [66] Lu, S. R., Ban, J. F., Yu, C. H., Deng, W. X., "Properties of Epoxy Resins Modified with Liquid Crystalline Polyurethane," *Iranian Polymer Journal*, Vol. 19, pp. 669–678, 2010.
- [67] Zhang, X., Gu, A., Liang, G., Zhuo, D., Yuan, L., "Liquid Crystalline Epoxy Resin Modified Cyanate Ester for High Performance Electronic Packaging," *Journal of Polymer Research*, Vol. 18, pp. 1441–1450, 2011.
- [68] Jayan, J. S., Saritha, A., Joseph, K., "Innovative Materials of This Era for Toughening the Epoxy Matrix: A Review," *Polymer Composites*, Vol. 39, pp. E1959–E1986, 2018.
- [69] Roy, S., Petrova, R. S., Mitra, S., "Effect of Carbon Nanotube (CNT) Functionalization in Epoxy-CNT Composites," *Nanotechnol Reviw*, Vol. 7, pp. 475–485, 2018.
- [70] Quan, D., Carolan, D., Rouge, C., Murphy, N., Ivankovic, A., "Mechanical and Fracture Properties of Epoxy Adhesives Modified with Graphene Nanoplatelets and Rubber Particles," *International Journal of Adhesion and Adhesive*, Vol. 81, pp. 21–29, 2018.
- [71] Yanika, P., Kritsanachai, L., Raymond, P., "Fracture Behavior of Silica Nanoparticles Reinforced Rubber/Epoxy Composite," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 36, No. 16, 2017.

- [105] Hsieh, T. T., Tiu, C., Simon, G. P., Wu, R. Y., "Rheology and Miscibility of Thermotropic Liquid Crystalline Polymer Blends," *Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 86, No. 1/2, pp. 15–35, 2008.
- [89] Zheng, N., Sun, W., Liu, H. Y., Huang, Y., Gao, J., Mai, Y. W., "Effects of Carboxylated Carbon Nanotubes on the Phase Separation Behaviour and Fracture-Mechanical Properties of An Epoxy/Polysulfone Blend," *Composite Science and Technology*, Vol. 159, pp. 180–188, 2018.
- [90] Esmaeili, A., Ma, D., Manes, A., Oggioni, T., Jiménez-Suárez, A., Ureña, A., "An Experimental and Numerical Investigation of Highly Strong and Tough Epoxy Based Nanocomposite by Addition of MWCNTs: Tensile and Mode I Fracture Tests," *Composite Structures*, Vol. 252, pp. 112692–112692, 2020.
- [91] Chen, L., Chai, S., Liu, K., Ning, N., Gao, J., Liu, Q., Chen, F., Fu, Q., "Enhanced Epoxy/Silica Composites Mechanical Properties by Introducing Graphene Oxide to the Interface," *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 4, No. 8, pp. 4398–4404, 2012.
- [92] Ma, J., Mo, M. S., Du, X. S., Rosso, P., Friedrich, K., Kuan, H. C., "Effect of Inorganic Nanoparticles on Mechanical Property, Fracture Toughness and Toughening Mechanism of Two Epoxy Systems," *Polymer*, Vol. 49, pp. 3510–3523, 2008.
- [93] Zhu, M., Liu, L., Wang, Z., "Mesoporous Silica Via Self-Assembly of Nano Zinc Amino-Tris-(Methylene Phosphonate) Exhibiting Reduced Fire Hazards and Improved Impact Toughness in Epoxy Resin," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 392, pp. 122343–122343, 2020.
- [94] Brunner, A. J., Necola, A., Rees, M., Gasser, P., Kornmann, X., Thomann, R., "The Influence of Silicate-Based Nano-Filler on the Fracture Toughness of Epoxy Resin," *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 73, pp. 2336–2345, 2006.
- [95] Mousavi, S. R., Estaji, S., Paydayesh, A., Arjmand, M., Jafari, S. H., Nouranian, S., Khonakdar, H. A., "A Review of Recent Progress in Improving the Fracture Toughness of Epoxy-Based Composites Using Carbonaceous Nanofillers," *Polymer Composites*, Vol. 43, No. 4, pp. 1871–1886, 2022.
- [96] Dong, M., Zhang, H., Tzounis, L., Santagiuliana, G., Bilotti, E., Papageorgiou, D. G., "Multifunctional Epoxy Nanocomposites Reinforced by Two-Dimensional Materials: A Review," *Carbon*, Vol. 185, pp. 57–81, 2021.
- [97] Hou, W., Gao, Y., Wang, J., Blackwood, D. J., Teo, S., "Recent Advances and Future Perspectives for Graphene Oxide Reinforced Epoxy Resins," *Materials Today Communication*, Vol. 23, pp. 100883–100883, 2020.
- [98] Kim, T., Kwon, S. H., Kim, H. J., Lim, C. S., Chung, I., Lee, W. K., Seo, B., "Effect of the Surface Modification of Silica Nanoparticles on the Viscosity and Mechanical Properties of Silica/Epoxy Nanocomposites," *Composites Interfaces*, Vol. 29, pp. 1573–1590, 2022.
- [99] Jayan, J. S., Saritha, A., Deeraj, B. D. S., Joseph, K., "Triblock Copolymer Grafted Graphene Oxide as Nanofiller for Toughening of Epoxy Resin," *Materials Chemistry Physics*, Vol. 248, pp. 122930–122930, 2020.
- [100] Farooq, U., Teuwen, J., Dransfeld, C., "Toughening of Epoxy Systems With Interpenetrating Polymer Network (IPN): A Review," *Polymers*, Vol. 12, No. 9, p. 1908, 2020.
- [101] Guan, Q., Yuan, L., Gu, A., Liang, G., "Fabrication of In Situ Nanofiber-Reinforced Molecular Composite Nonequilibrium Self-Assembly," *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 10, No. 45, pp. 39293–39306, 2018.
- [102] Yu, P., Li, G., Zhang, L., Zhao, F., Chen, S., Dmitriev, A. I., Zhang, G., "Regulating Microstructures of Interpenetrating Polyurethane-Epoxy Networks Towards High-Performance Water-Lubricated Bearing Materials," *Tribology International*, Vol. 131, pp. 454–464, 2019.
- [103] Pouladvand A.R., B. M. H., Yeganeh H., "Self-healable and Recyclable Hydroxyurethane-Modified Aromatic and Aliphatic Epoxy Resins with Tunable Dynamic and Physicomechanical Properties Resin," *European Polymer Journal*, Vol. 239, pp. 114258–84, 2025.
- [104] Zheng, Y., Lu, M., Ren, S., Liang, L., Lan, Y., "Liquid Crystalline Epoxides With Long Lateral Substituents: Mechanical and Thermal Properties," *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, Vol. 45, pp. 2835–2841, 2007.