

ساخت و مطالعه ی خواص حرارتی و مکانیکی نانوکامپوزیت خودترمیم پایه اپوکسی با

استفاده از نانوذرات مونتموریلونیت

سپیده خستوان^۱، مصطفی فضلی^{۱*}، عبدالله عمرانی^۲، مرتضی قربانزاده آهنگری^۳، یاسر رستمیان^۴

^۱دانشکده ی شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

^۲گروه شیمی فیزیک، دانشکده ی شیمی، پردیس علوم، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

^۳گروه مهندسی مکانیک، دانشکده ی فنی و مهندسی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

^۴گروه مهندسی مکانیک واحد ساری، دانشگاه آزاد اسلامی، ساری، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۶/۰۴ تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۷/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۷/۱۸

چکیده

در این پژوهش تلاش شده که با استفاده از نانو ذرات مونتموریلونیت برای تهیه ی نانوکامپوزیت خودترمیم پایه اپوکسی استفاده شود. کپسول های اوره-فرمالدهید با استفاده از پلیمریزاسیون درجا در حضور نانو ذرات مونتموریلونیت ساخته شدند و کپسول های ساخته شده با استفاده از FT-IR و میکروسکوپ نوری (OM) بررسی شدند. نتایج نشان دادند که استفاده از مونتموریلونیت در تهیه کپسول ها موثر بوده و باعث بهبود میکروکپسول ها شده است. در نهایت نانوکامپوزیت خودترمیم پایه اپوکسی با استفاده از مونتموریلونیت (MMT) و عامل ترمیم دیسیکلوپنتادیان (DCPD) ساخته شدند و مقاوت حرارتی نانو کامپوزیت خودترمیم تقویت شده با نانوذرات رس با استفاده از آنالیز گراویمتری حرارتی و همچنین مقاوت مکانیکی قبل و بعد از آسیب بررسی شدند.

کلمات کلیدی: مونتموریلونیت، اپوکسی، خودترمیمی، دیسیکلوپنتادیان، آنالیز گراویمتری حرارتی، تست مکانیکی، SEM.

۱- مقدمه

خود ترمیمی توانایی مواد برای بازسازی و بازیابی خواص اولیه بعد از هر گونه آسیب است که به طور خودبه خودی و بدون هر گونه درخواست محیطی صورت می پذیرد و با کنترل و تعمیر آسیب های کوچک وارده می توان در بلندمدت از آسیب های جدی جلوگیری نمود. انتشار ترک و آسیب مواد در طول سرویس دهی تجهیزات، مشکلات مشترک پوشش های ساخته شده از رزین های اپوکسی می باشد. اولین استفاده از سیستم های خود ترمیم در سال ۱۹۹۶ بود که فایبر گلاس های توخالی با اپوکسی پر شده بودند [۱].

* نویسندگان مسئول:

mfazli@semnan.ac.ir

^۱دانشیار شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

ghorbanzadeh.morteza@gmail.com

^۲دانشیار مهندسی مکانیک، گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

در راه حل دیگری که توسط وایت و همکاران ارائه شد [۲] میکروکپسولهای اوره فرمالدئید حاوی دیسیکلوپنتادیان (DCPD) در ماتریس پلیمری با کاتالیزور گرابس در طی انتشار ترک ترمیم، باعث ترمیم ترک در اثر پلیمریزاسیون DCPD گردید. به طور کلی استراتژی های طراحی مواد خودترمیم بسیار متنوع هستند: شامل انتشار عامل ترمیم کننده توسط میکروکپسوله سازی [۳-۶]، فیبرهای توخالی [۷-۹] و شبکه های مویرگی [۱۰-۱۳]؛ اتصالات عرضی برگشت پذیر [۱۴-۱۵] و تکنولوژیهای متفرقه ای دیگر شامل الکتروهیپرودینامیک [۱۶]؛ هدایت [۱۷]، اثر حافظه ی ساختاری [۱۸]، مهاجرت نانوذرات [۱۹] و رسوب گذاری همزمان [۲۰] میباشد. یکی از مؤثرترین راه حل هایی که این محدودیتها را کاهش می دهد استفاده از سیستم های خود ترمیم می باشد [۲۱]. در میان روش ها ساده ترین و ارزان ترین روش خودترمیمی استفاده از میکروکپسول ها و فیبرهای توخالی (با عامل ترمیم دهنده به عنوان ماده ی هسته ای درون آنها) می باشد که در داخل ماتریس پلیمری پراکنده شده است. در بین این دو روش استفاده از میکروکپسول ها به دلیل طیف وسیع تر و سهولت روش سنتز رایج تر است [۲۲]. در هر دو حالت، فرایند خودترمیمی هنگامی رخ می دهد که میکروترکها گسترش می یابند و دیواره پوسته ای شکسته می شود؛ در نتیجه، عامل ترمیم کننده مایع به ماتریکس پلیمر آزاد می شود و با پلیمریزاسیون در حضور کاتالیست، ماتریس پلیمر ثانویه را تشکیل می دهد که سطوح جدا شده توسط میکرو ترکها را به هم متصل می کند. شایان ذکر است که قسمت اصلی در مبحث خود ترمیمی، افزایش کارایی مواد با استفاده از تکنیک های مختلف تحت خصوصیات مانند خودترمیم در آسیب استاتیک، آسیب ضربه، مقاومت در برابر خوردگی و حفاظت و هدایت الکتریکی و مواردی اینچنین می باشد [۲۳].

برای این مطالعه تلاش شد به منظور بهبود خواص و عملکرد بهتر در فرآیند خود ترمیمی میکروکپسولهای اوره- فرمالدهید جدیدی با استفاده از نانوذرات مونتموریلونیت سنتز شوند. در این میکروکپسولها از عامل ترمیم مایع DCPD در هسته استفاده گردید و با استفاده از پلیمریزاسیون درجا ساخته شدند. دو نوع کپسول ساخته شد. میکروکپسولهای اصلاح شده توسط مونتموریلونیت برای تهیه ی نانوکامپوزیت خودترمیم بر پایه اپوکسی تقویت شده با نانوذرات مونتموریلونیت استفاده شدند و خواص حرارتی و مکانیکی آن قبل و بعد از آسیب برای مطالعه ی عملکرد بررسی شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

دی-سیکلوپنتادیان (DCPD)، فرمالدئید، اوره، تری اتیلن تترامین (TETA) و کلرید وولفارم (WCl_6) از Merck تهیه شدند. ۱- اکتانول، رزورسینول و آمونیوم کلرید از Carlo Erba، نمک سدیم دودسیل بنزن سولفونیک اسید (SDBS) از Fluka، رزین اپوکسی D. E. R. 332 با وزن معادل اپوکسی 175 g^{-1} از Sigma Aldrich و مونتموریلونیت طبیعی (MMT) نیز از Sigma Aldrich

خریداری گردید. تمامی حلالها و مواد مورد استفاده برای آماده سازی با درجه‌ی خلوص بالا و گرید تجزیه‌ای خریداری شدند و بدون خلوص سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- تهیه نمونه کپسول

میکرو کپسول ها توسط پلیمریزاسیون درجا توسط تبخیر حلال در امولسیون روغن در آب تهیه شد. و به این ترتیب عمل شد که در ابتدا ۲۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه و ۵۰ میلی لیتر از محلول آبی نمک SDBS در بشر ۱۰۰۰ میلی لیتری در دمای اتاق (۲۰ تا ۲۴ درجه سانتیگراد)، مخلوط شدند. بشر در یک حمام آب تحت کنترل دمایی با حسگر قابل برنامه ریزی (SCI Finetech) معلق شد. محلول با همزن دیجیتالی سرامیکی دراگون لب مجهز به همزن چهار پره با قطر ۶۴ میلیمتر که به دقت در کفه بشر قرار داده شده بود همزده شد. در حالی که مخلوط در حال همزدن بود، ۰/۵ گرم اوره، ۰/۵ گرم آمونیم کلرید و ۰/۵ گرم رزورسینول در محلول حل شدند. pH محلول با افزودن هیدروکسید سدیم (NaOH) و اسید هیدروکلریک (HCl) به میزان ۳/۵ رسانیده شد. برای حذف حباب های سطحی یک تا دو قطره از ۱- اکتانول اضافه گردید. ۶۰ میلی لیتر DCPD با جریان آهسته به ظرف واکنش اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه به آن فرصت داده شد تا شرایط تثبیت شود. پس از تثبیت، ۱۲/۶۷ گرم از محلول آبی ۳۷٪ وزنی فرمالدئید و ۱۲ گرم MMT اضافه شدند. امولسیون با سرعت گرمادهی $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ از دمای محیط به دمای مورد نظر $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ حرارت داده شد. پس از ۳ ساعت مخلوط شدن مداوم در دمای $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، همزن و حسگر دما خاموش می شود و به ظرف آزمایش فرصت داده می شود تا به دمای محیط برسد. میکروکپسول ها تحت خلاء از مخلوط جدا شدند. میکروکپسول ها با آب دیونیزه شسته شدند و به مدت ۲۴-۴۸ ساعت در معرض هوا خشک شدند. برای مقایسه و بررسی میکروکپسول های اصلاح شده توسط MMT، میکروکپسول هایی بدون حضور نانوذرات (NM) نیز تهیه شدند. بدین ترتیب که پس از اضافه کردن DCPD و تثبیت آن در محلول، تنها ۱۲/۶۷ گرم از محلول آبی ۳۷٪ وزنی فرمالدئید به محلول اضافه گردید.

۲-۳- تهیه نمونه نانوکامپوزیت خودترمیم

برای تهیه نمونه نانوکامپوزیت خود ترمیم ۴۰ گرم اپوکسی MMT / نانوکامپوزیت در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد گرم می شود و سپس وزن بهینه MMT (که توسط مطالعات DSC برابر ۵٪ وزنی محاسبه گردید)، ۱۵٪ وزنی میکروکپسول و ۵٪ وزنی کاتالیزور WCl_6 به مدت ۱۰ دقیقه در محلول از طریق همزن مکانیکی پراکنده می شوند. در مرحله بعد، نسبت استوکیومتری دی آمین به مخلوط اضافه و برای ۱۰ دقیقه دیگر به صورت مکانیکی مخلوط شدند. برای تهیه نانوکامپوزیت خودترمیم به دلیل حساس بودن میکروکپسول ها و احتمال پارگی آنها تحت امواج فراصوت از این روش برای هموزن سازی استفاده نگردید. و تنها از روش حرارتی برای کاهش ویسکوزیته و همزن مکانیکی استفاده گردید. نمونه ها بعد از آماده سازی و قالب گیری به مدت ۱۵ دقیقه

در دمای محیط درون دسیکاتور خلا قرار گرفتند و پس از آن در دو برنامه حرارتی به ترتیب در حدود ۳۰ دقیقه در ۶۰ درجه سانتیگراد و ۱ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند.

۲-۴- طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR)

طیف‌سنجی مادون قرمز با بزرگنمایی 4 cm^{-1} با استفاده از طیف‌سنج FTIR Bruker (مدل تانسور) انجام گردید. طیف‌ها در حالت باند عبوری در محدوده $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ثبت شدند. برای آماده‌سازی قرص‌ها جهت طیف‌سنجی، ۲۰۰ میلی‌گرم از کریستال KBr اسپکتروسکوپی خشک و یک میلی‌گرم نمونه از میکروکپسول‌ها با آن مخلوط شدند و ۱۰۰ میلی‌گرم از این مخلوط برای تولید قرص استفاده شد.

۲-۵- آنالیز گراویمتری حرارتی (TGA)

دستگاه Bahr, STA504 که به واسطه‌ی دامنه‌ی وسیع دمایی قبل از استفاده کالیبره شده است برای اندازه‌گیری‌های گراویمتری حرارتی مورد استفاده قرار گرفت. سیستم‌ها در روش پویا و در دامنه دمایی ۲۵ تا 600°C و در سرعت گرمایش $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ مورد بررسی قرار گرفتند. تمام آنالیزها تحت اتمسفر نیتروژن خشک انجام شدند.

۲-۶- میکروسکوپی نوری (OM)

میکروسکوپی نوری بر روی نمونه‌ی شیشه روکش شده با پلیمر خود ترمیم به ضخامت 0.3 mm انجام شد. برای میکروسکوپی نانوکامپوزیت، بعد از مراحل آماده‌سازی نمونه‌ی پخت نشده، فیلم نازکی از آن بر روی شیشه تهیه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه درون دسیکاتور خلا قرار گرفت. سپس ۳۰ دقیقه در دمای 60°C و سپس به مدت یک ساعت در دمای 90°C تحت خلا پخت شدند. برای تهیه میکروگراف‌ها، میکروسکوپ به دوربین HD Lite مجهز شده بود. تصاویر با بزرگنمایی ۱۰ و ۴۰ برابر تهیه گردیدند.

۲-۷- آزمون کشش

نمونه‌ها توسط واحد تست SANTAM آزمایش شدند. طول اندازه‌گیری ۵۰ میلی‌متر بود. آزمایشات کششی در سرعت ۰/۵ و ۲ میلی‌متر در دقیقه با سرعت متقاطع انجام شد و طول انحنای طول سنج با استفاده از یک اندازه‌گیری کننده افزایش طول بدون تماس اندازه‌گیری شد. حداقل ۵ نمونه از نانوکامپوزیت‌ها برای آزمایش استفاده شدند.

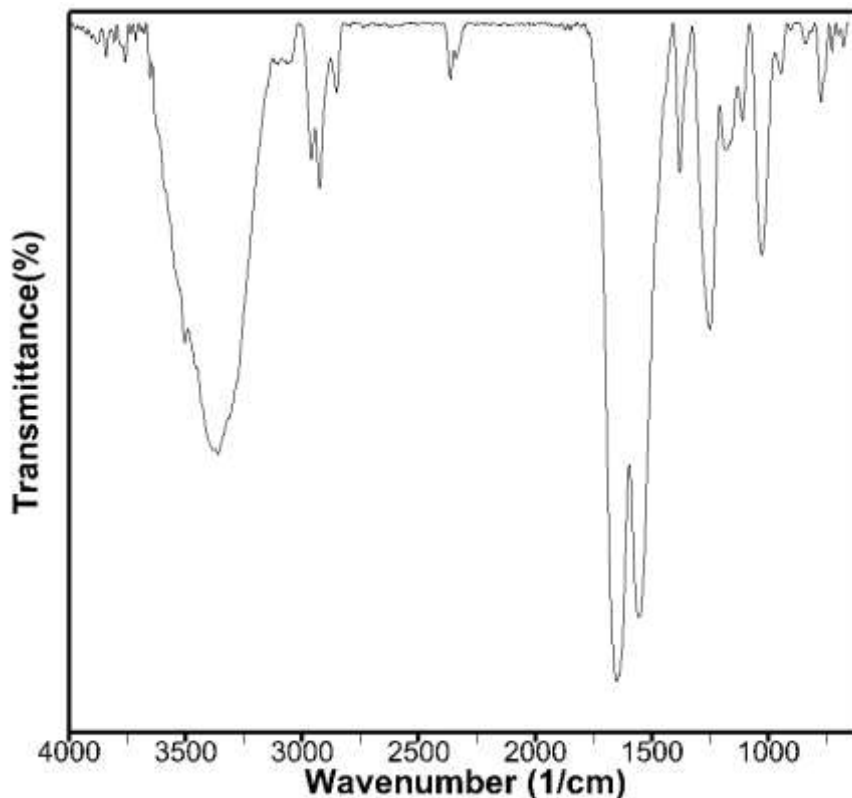
۲-۸- میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)

میکروگراف‌های SEM توسط دستگاه SEC-SNE-4500M در ۱۰ و ۳۰ کیلو ولت انجام شد. به منظور وضوح مشاهده تصاویر، قبل از تصویربرداری نمونه‌ها با لایه‌ای از جنس طلا به ضخامت $20\text{ }\mu\text{m}$ پوشانده شدند که این کار تحت گاز آرگون با استفاده از پوشش دهنده‌ی Hummer-۶۰۰ تحت جریان ۱۰mA به مدت ۲۰ S انجام شد.

۳- نتایج و بررسی

۳-۱- میکروکپسول‌های اوره- فرمالدهید اصلاح شده با نانوذرات مونتموریلونیت

همانگونه که در بخش ۲-۳ نیز گفته شد، میکروکپسول‌های اوره فرمالدهید با عامل ترمیم DCPD تقویت شده با MMT (MC) ساخته شدند. در این بخش به مطالعه و بررسی میکروکپسول‌ها با استفاده طیف سنجی FT-IR به منظور بررسی عناصر موجود در میکروکپسول‌ها می‌پردازیم. طیف FT-IR میکروکپسول‌های MC در شکل ۱ ارائه شده است که در واقع شاهدهی بر تشکیل میکروکپسول‌های مورد نظر است پیک خمشی در 1633 cm^{-1} مربوط به حضور آب در نمونه مشاهده می‌شود. DCPD منجر به ظهور پیک کششی در $2900 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ می‌شود که مربوط به پیک‌های کربن با هیبریداسیون sp^2 و sp^3 می‌باشد. مهم ترین پیک طیف FT-IR که نشان‌دهندهی ورود MMT به ساختار میکروکپسول‌ها می‌باشد در حدود 1030 cm^{-1} به علت حالت کششی Si-O دیده می‌شود. به‌علاوه پیک در 913 cm^{-1} نیز مربوط به حالت خمشی پیوند Al-O-Al می‌باشد. برخی از نقاط دیگر نیز می‌توانند در ناحیه اثر انگشت مشاهده شوند اما با طیف خمشی Si-O-Al در 750 cm^{-1} در یک سطح قرار می‌گیرند.

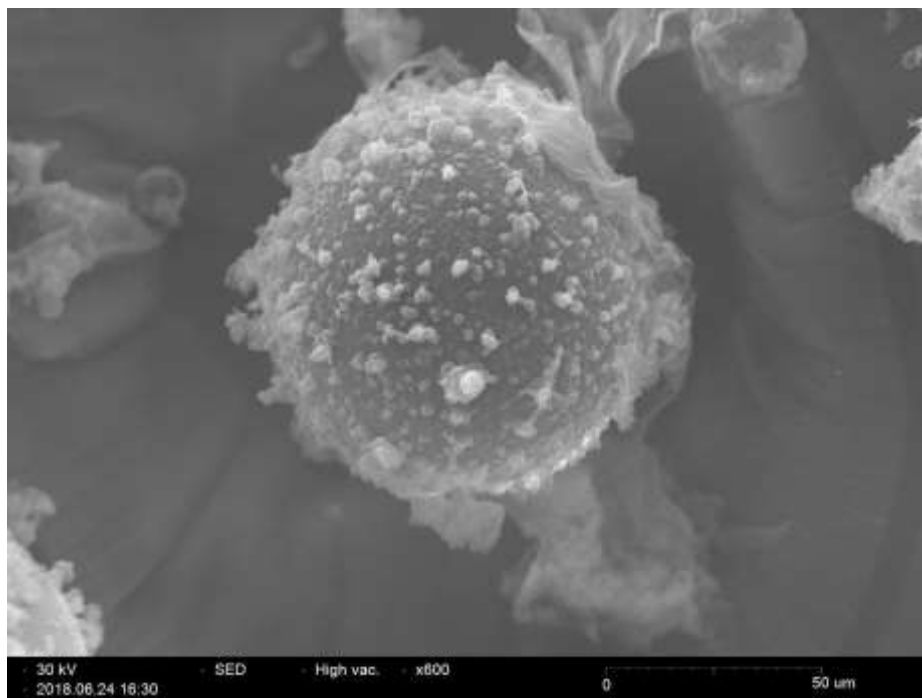


شکل ۱- طیف FT-IR میکروکپسول‌های MC

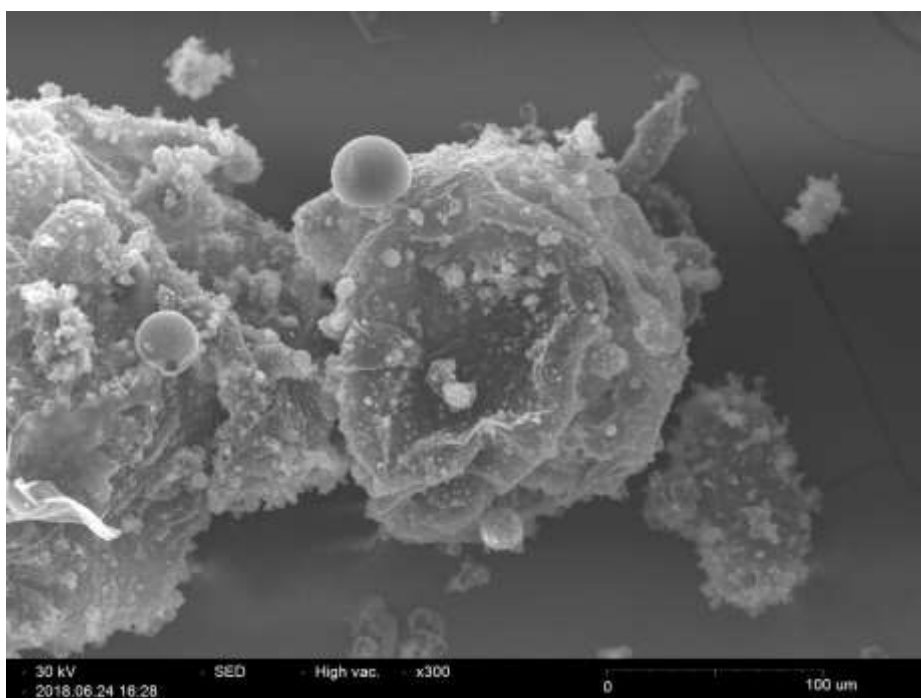
میکروسکوپی الکترونی روبشی

میکروگراف‌های SEM از میکروکپسول MC و NC به ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ قابل مشاهده است که در آن زبری سطح پوسته‌ی میکروکپسول‌های ساخته شده مشخص است که به دلیل تجمع نانوذرات پلیمری اوره-فرمالدهید در هنگام تشکیل

پوسته کپسول بر روی دیواره ی میکروکپسول ها می باشد. همینطور که در میکروگراف های SEM نیز مشخص است میکروکپسول - های ساخته شده در در حضور MMT اندازه کوچکتر و ساختار منظم تری نشان می دهند.



شکل ۲- میکروگراف SEM از میکروکپسول MC



شکل ۳- میکروگراف SEM از میکروکپسول NC

۳-۲- بررسی نانوکامپوزیت خودترمیم

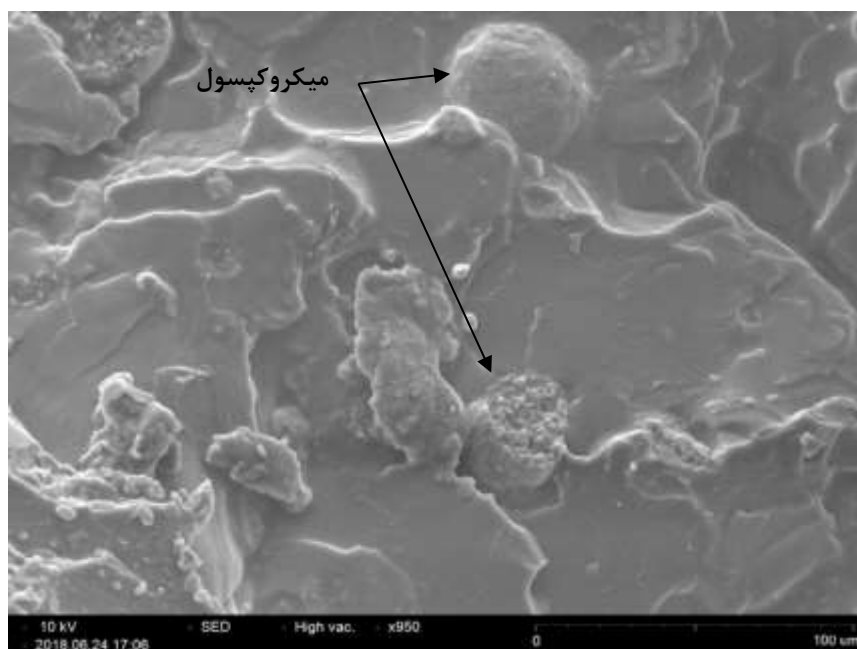
در این مطالعه برای تهیه‌ی نانوکامپوزیت خودترمیم جدید با خواص بهبود یافته از میکروکپسول‌های اصلاح شده توسط نانوذرات مونتموریلونیت استفاده گردید و نانوکامپوزیت خودترمیم با اجزای عنوان شده در جدول ۱ تشکیل شدند. بعد از تهیه نانوکامپوزیت خودترمیم برای بررسی خواص حرارتی، مکانیکی و مورفولوژی سطح نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفتند.

جدول ۱- اجزای استفاده شده در ساخت نانوکامپوزیت خودترمیم

ماتریس	پرکننده نانو	عامل ترمیم	پوسته	سخت کننده
اپوکسی	مونتموریلونیت	دی‌سیکلوپنتادی‌ان	UF-MMT	تری‌اتیلن‌تترامین

بررسی مورفولوژی سطح

تصویر ۳ حضور میکروکپسول‌ها را در کنار و کاتالیست تنگستن هگزاکلرید در ماتریس این نانوکامپوزیت نشان می‌دهد. در زمان ساخت نانوکامپوزیت خودترمیم میکروکپسول‌ها در داخل ماتریس اپوکسی جاسازی می‌شوند که تصویر SEM در شکل ۴ میکروکپسول جاسازی شده در ماتریس اپوکسی را در بزرگنمایی $2/5 K$ نشان می‌دهد. سطح زبر خارجی میکروکپسول‌ها که در شکل ۲ بخش ۳-۲ نیز نمایش داده شد، در پیوند با ماتریس پلیمری منطقه‌ای سه فازی ایجاد می‌کند؛ شامل: (۱) دیواره‌ی صاف میکروکپسولی؛ (۲) سطح زبر خارجی پوسته‌ی میکروکپسول؛ (۳) ماتریس اپوکسی. سطح زبر خارجی پوسته‌ی میکروکپسول‌ها باعث تشدید پیوندها در محیط ماتریس پلیمری ایجاد می‌کند که می‌تواند در انتقال عامل ترمیم نیز مؤثر واقع شود [۲۴].



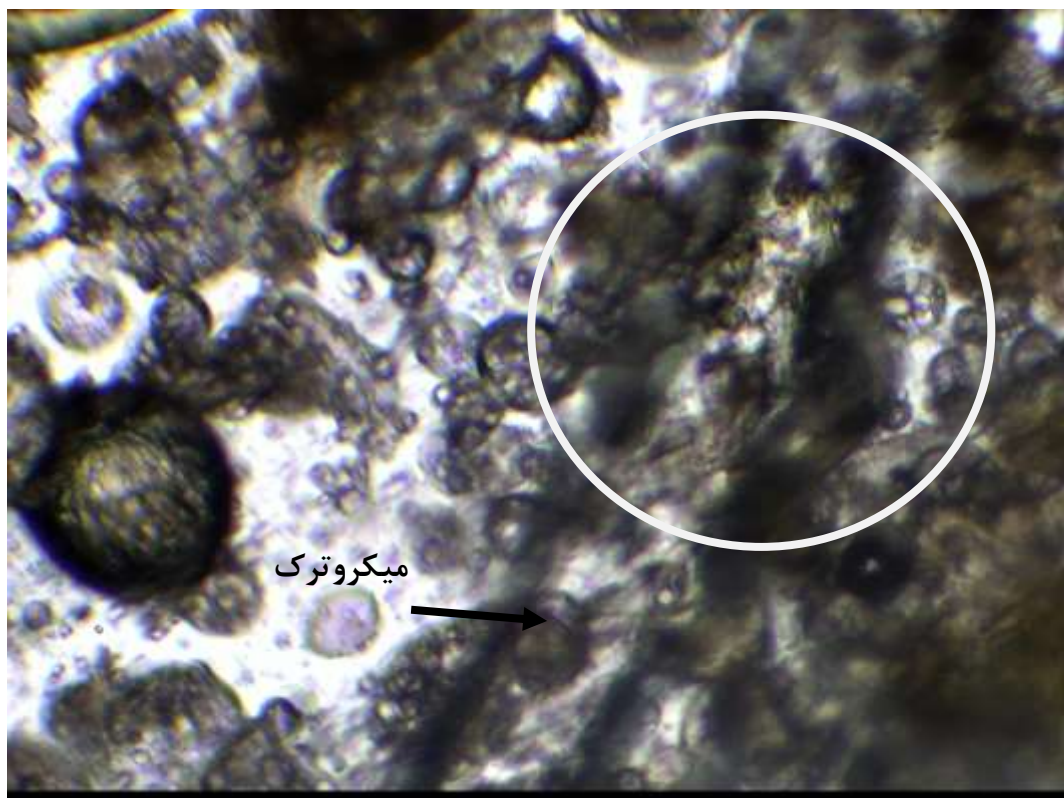
شکل ۴- حضور میکروکپسول‌ها در ماتریس اپوکسی نانوکامپوزیت خودترمیم تقویت شده با MMT



شکل ۵- میکروکپسول جاسازی شده در ماتریس اپوکسی

بررسی ترمیم ترک

برای مشاهده و بررسی خاصیت ترمیم میکروترک در نانوکامپوزیت فیلم نازکی از نانوکامپوزیت که بر روی شیشه تشکیل و پخته شده بود به وسیله میکروسکوپ نوری بررسی شد. که در شکل های ۶ و ۷ قابل مشاهده هستند.



شکل ۶- تصاویر OM از فیلم در نقطه مورد نظر بلافاصله بعد از تشکیل ترک



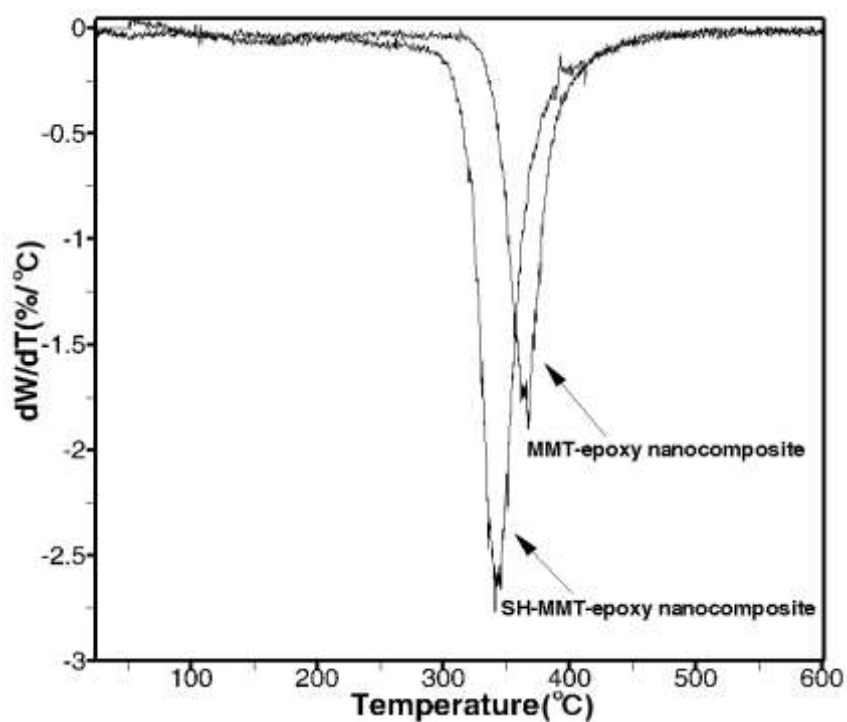
شکل ۷- تصاویر OM از فیلم در نقطه مورد نظر یک ساعت بعد از تشکیل ترک

برای این منظور شیشه روکش شده بر روی میکروسکوپ ثابت گردید و تصاویر OM از فیلم در نقطه مورد نظر تهیه شدند که در شکل ۵ قابل مشاهده می‌باشند. این تصاویر نقطه مورد بررسی را در: الف) بلافاصله بعد از تشکیل ترک (شکل ۶، ب) ۱ ساعت بعد از تشکیل ترک (شکل ۷) را نشان می‌دهد. همانطور که میکروگراف‌های OM نیز نشان می‌دهد، در اثر میکروتُرک ایجاد شده میکروکپسول پاره شده و در اثر مواد آزاد شدن مواد هسته‌ای ترمیم صورت گرفته که در شکل ۷ نیز مشخص شده است.

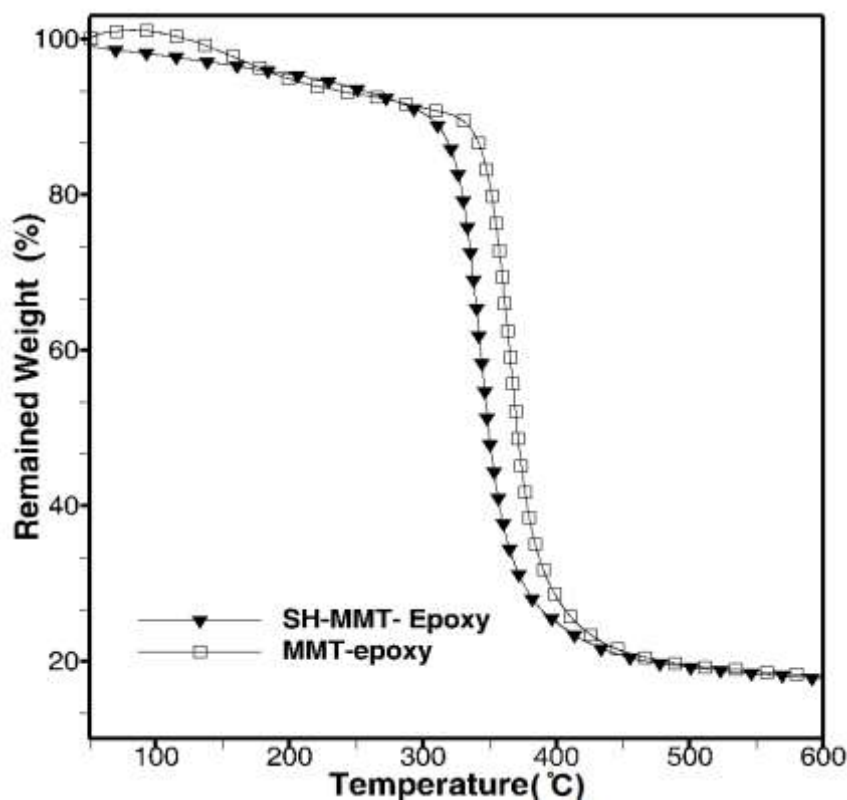
بررسی مقاومت حرارتی نانو کامپوزیت خودترمیم (TGA)

به منظور بررسی اثر حضور میکروکپسول‌ها در مقاومت حرارتی نهایی، نمونه‌های نانو کامپوزیت اپوکسی / MMT و SH / اپوکسی / MMT (نانو کامپوزیت خودترمیم که در آنها از میکروکپسول‌های MC استفاده شد)، توسط آزمایش گراویمتری حرارتی مورد بررسی قرار گرفتند. نمودارهای کاهش وزن و کاهش وزن دیفرانسیلی در شکل‌های ۸ و ۹ قابل مشاهده می‌باشند.

با استفاده از داده‌های آنالیز گراویمتری حرارتی، افزایش جزئی درصد کاهش وزن در نانو کامپوزیت SH / اپوکسی / نسبت به نانو کامپوزیت اپوکسی / MMT مشاهده می‌گردد که به دلیل تخریب میکروکپسول‌ها و تجزیه DCPPD در این نمونه بوده و با توجه به تخریب و تخلیه‌ی مواد هسته‌ای این میزان تفاوت طبیعی می‌باشد.



شکل ۸- نمودار های DTG : نمونه های نانوکامپوزیت اپوکسی / MMT و SH / اپوکسی / MMT



شکل ۹- آنالیز گراویمتری حرارتی در حالت پویا: نمونه های نانوکامپوزیت اپوکسی / MMT و SH / اپوکسی / MMT

در حالی که رفتار تخریب حرارتی به صورت کلی یکسان می‌باشد؛ بیشترین کاهش وزن برای نانوکامپوزیت اپوکسی / MMT در دمای 364°C و برای SH / اپوکسی / MMT در 342°C ثبت گردیده است و بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که مقاومت حرارتی نانوکامپوزیت با افزایش میکروکپسول‌ها به میزان قابل توجهی تحت تاثیر قرار نمی‌گیرد.

بررسی استحکام کششی در نانو کامپوزیت خودترمیم

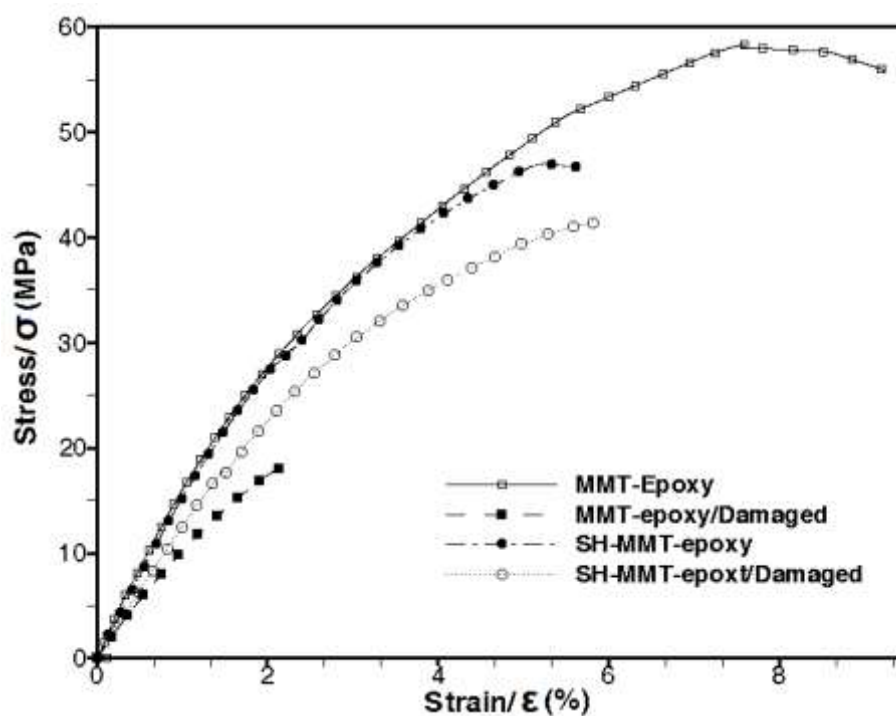
آزمون کشش بر روی نمونه‌های نانوکامپوزیت اپوکسی / MMT و SH / اپوکسی / MMT که در دو حالت با آسیب و بدون آسیب انجام شد. تمامی نمونه‌های شاهد و خودترمیم با توجه به پیشینه‌ی تحقیقات در این زمینه [۲۵]، تحت ضربه با انرژی ۲۰ ژول قرار گرفتند. بعد از ۲۴ ساعت زمان آسایش برای تمامی نمونه‌ها، آزمایش استحکام کششی بر روی آنها انجام شد که نتایج آزمون در جدول ۲ جمع‌بندی شده است.

همانطور که از نمودار تنش- کرنش که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود و مقادیر جدول ۲ مشخص است، نمونه‌های نانوکامپوزیت اپوکسی / MMT دارای مقاومت کششی بیشتری از SH / اپوکسی / MMT می‌باشد، ولی پارامترهای کششی چندان افت نکرده است که می‌توان نتیجه گرفت با وارد کردن میکروکپسول‌ها و کاتالیزور مقاومت مکانیکی نانوکامپوزیت چندان تحت تاثیر قرار نمی‌گیرد.

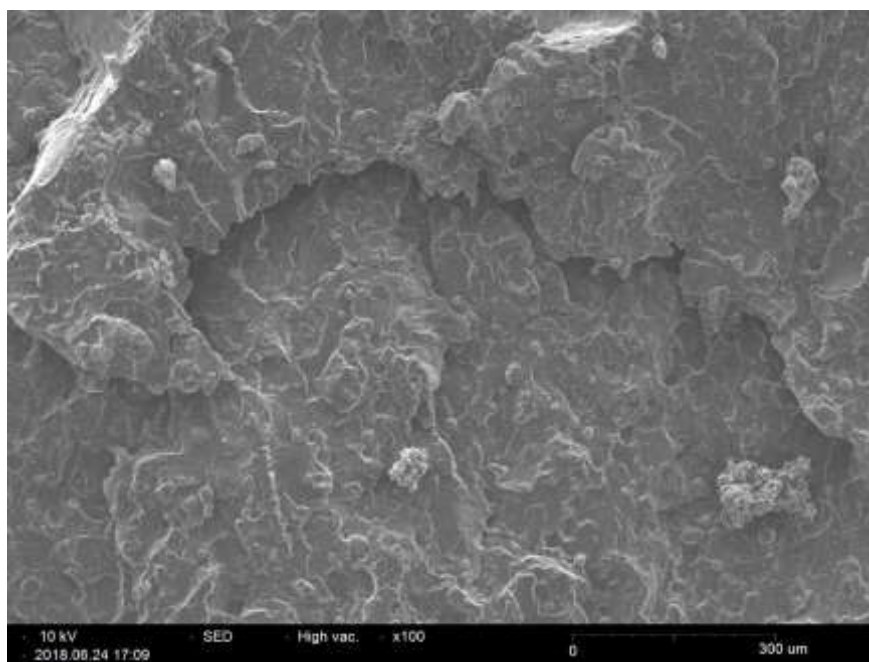
جدول ۲- نتایج آزمون کشش در نمونه‌های SH / اپوکسی / MMT و اپوکسی / MMT سالم و بعد از آسیب

محتوا	SH / اپوکسی / MMT بدون آسیب	SH / اپوکسی / MMT بعد از آسیب	اپوکسی / MMT بدون آسیب	اپوکسی / MMT بعد از آسیب
استحکام خمشی (MPa)	۱۱۳۶/۷۵	۹۸۴/۹۹	۱۲۵۰/۶۹	۴۳۲/۱۶
مدول خمشی (GPa)	۰/۹۱۱	۰/۷۰۰	۱/۵۱۸	۰/۸۵۵
کشیدگی، (ϵ) %	۲/۵۷	۲/۹	۷/۵۸	۲/۰۸
تنش، (σ) (MPa)	۴۶/۹۸	۴۰/۷۰	۵۸/۳۷	۱۷/۸۶

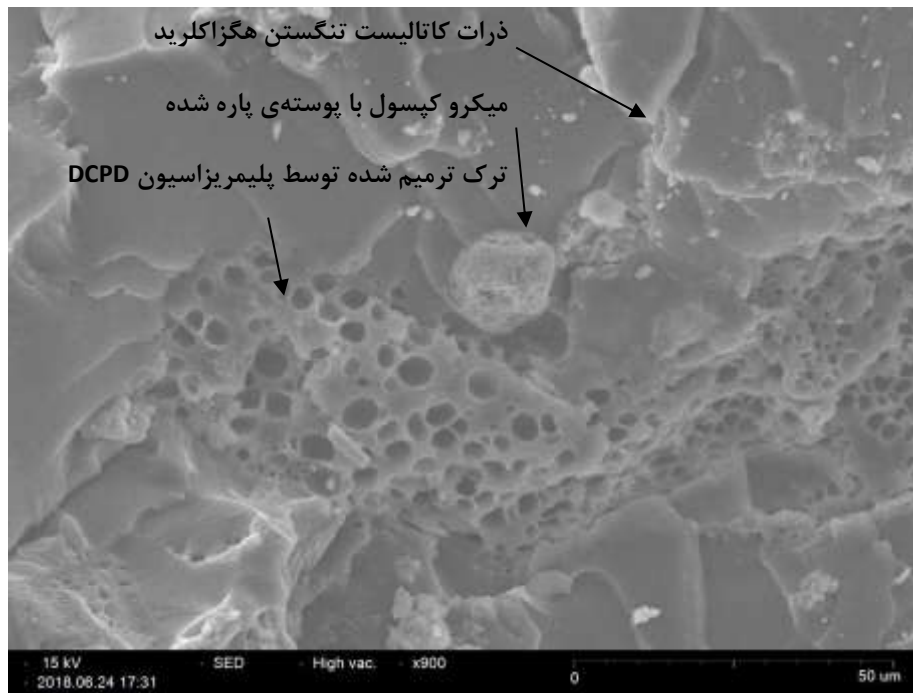
ولی آزمایشات انجام شده بر روی نمونه‌های آسیب دیده بعد از زمان آسایش، عملکرد شگفت انگیز و بسیار بهتر نمونه‌های SH / اپوکسی / MMT را نشان می‌دهد که به دلیل ترمیم میکروتراک‌های ایجاد شده توسط فرآیند خودترمیمی در زمان آسایش می‌باشد. و البته مقداری از خواص نمونه‌ی ترمیم شده بعد از آسیب می‌تواند به دلیل چسبندگی و برهم‌کنش خوب بین پلیمر DCPD که بعد از ترمیم ترک ایجاد شده و ماتریس پلیمر اپوکسی باشد. نقطه‌ی شکست در هر دو نوع نمونه کانون ضربه در آسیب بود. در تصاویر SEM از محل شکست نمونه‌ها (شکل‌های ۱۱ و ۱۲) نیز ترک‌های ترمیم شده بعد از آسیب برای نمونه‌ی SH / اپوکسی / MMT قابل مشاهده است.



شکل ۱۰- نمودار تنش- کرنش نمونه‌های SH/اپوکسی/ MMT و اپوکسی/ MMT سالم و بعد از آسیب



شکل ۱۱- تصویر SEM از محل شکست نمونه‌ی نانوکامپوزیت اپوکسی/ MMT بعد از آسیب



شکل ۱۲- تصویر SEM از محل شکست نمونه ی SH/ اپوکسی / MMT بعد از آسیب

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه برای تهیه‌ی نانوکامپوزیت خودترمیم از میکروکپسول‌های اوره-فرمالدهید با هسته DCPD استفاده شد. برای بهبود میکروکپسول‌ها در مراحل سنتز آنها از نانوذرات مونتموریلونیت استفاده شد (MC). کپسول‌ها در ابتدا با استفاده از طیف‌های FT-IR شناسایی شدند و حضور MMT در دیوار میکرونی میکروکپسول و DCPD در هسته‌ی میکروکپسول تأیید گردید. بررسی‌های انجام شده با استفاده از میکروگراف‌های SEM و میکروسکوپ نوری (OM) نشان دادند که استفاده از مونتموریلونیت در تهیه کپسول‌ها موثر بوده و باعث کاهش قطر ذرات، کاهش زبری سطح میکروکپسول‌های MC شده است. در نهایت نانوکامپوزیت خودترمیم بر پایه اپوکسی با استفاده از: مونتموریلونیت، میکروکپسول‌های MC و عامل ترمیم DCPD ساخته شدند و با استفاده از آنالیزهای TGA، SEM و OM بررسی شد. بررسی‌های OM نشان داد که در صورت ایجاد ترک انتشار ماده هسته‌ای و ترمیم ترک در ماتریس نانوکامپوزیت SH/ اپوکسی / MMT انجام می‌شود. بررسی‌های مکانیکی نشان داد که نانوکامپوزیت SH/ اپوکسی / MMT نه تنها کاهش شدیدی در خواص مکانیکی در اثر حضور میکروکپسول‌ها و کاتالیست ترمیم نشان نمی‌دهد، بلکه بعد از ایجاد آسیب توانایی ترمیم ترک را داشته و نسبت به نانوکامپوزیت اپوکسی / MMT آسیب دیده خواص مکانیکی بسیار بهتری از خود نشان می‌دهد. به علاوه مقاومت حرارتی نیز در نانوکامپوزیت SH/ اپوکسی / MMT مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج نشان داد که مقاومت حرارتی در نانوکامپوزیت خودترمیم دستخوش تغییرات قابل ملاحظه‌ای نمی‌گردد.

۵- مراجع

- [1] C. Dry, *Compos. Struct.* **35** (1996) 263.
- [2] S. R. White, N. R. Sottos, P. H Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown and S. Viswanathan, *Nature* **409** (2001) 794.
- [3] C. Thies, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc, New York, **9** (1987) pp. 724.
- [4] S. Benita, *Microencapsulation: Methods and Industrial Applications*, Marcel Dekker, New York, **73** (1996) pp.1.
- [5] R. Arshady, *Microspheres, Microcapsules and Liposomes*, Citrus Books, London, (1999) pp.4.
- [6] S. K Ghosh, *Functional Coatings by Polymer Microencapsulation*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany (2006) pp.15.
- [7] G. E. Larin, N. Bernklau, M. R. Kessler and J.C. DiCesare, *Polym. Eng. Sci.* **46**, (2006) 1804.
- [8] C. M. Dry, *Smart Structures and Materials: Smart Sensing, Processing, and Instrumentation*, Proc. SPIE. Int. Soc. Opt. Eng. **2444** (1995), pp 410.
- [9] C. M. Dry and W. McMillan, *Smart Structures and Materials 1996: Smart Sensing, Processing, and Instrumentation*”, Proc. SPIE. Int. Soc. Opt. Eng. **2718** (1996) pp 448.
- [10] D. Therriault, R. F. Shepherd, S. R. White and J. A Lewis, *Adv. Mater.* **17** (2005) 395.
- [11] S. Kim, S. Lorente and A. Bejan, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 0635251.
- [12] K. S. Toohey, S.R., White and N. R. Sottos, *Annual Conference and Exposition on Experimental and Applied Mechanics*, (2005) 241.
- [13] J. A. Lewis and G. M. Gratson, *Mater. Today*, **7** (2004) 32.
- [14] B. Adhikari, D. De and S. Maiti, *Prog. Polym. Sci.* **25** (2000) 909.
- [15] S. D. Bergman and F. Wudl, *J. Mat. Chem.* **18** (2008) 41.
- [16] S. D. Bergman, F. Wudl, and S. Van der Zwaag, *Self-healing materials. An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*, Springer, (2007) pp. 45.
- [17] K. A. Williams, A. J. Boydston and C. W. Bielawski, *J. R. Soc. Interface.* **4** (2007) 359.
- [18] K. Otsuka and C. M. Wayman, *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, (1998) pp.49.
- [19] J. Y. Lee, G. A. Boxtton and A.C. Balazs, *J. Chem. Phys.*, 121 (2004) 5531.
- [20] D. G. Schukin and H. Mohwald, *Small*, **3** (2007) 926.
- [21] S. K Ghosh, *Self-Healing Materials (Fundamentals, Strategies and Applications)*, 9th ed. Pune 411 014, Wiley-VCH, India, (2017).
- [22] Y. Jinglei, M. W. Keller, J. S. Moore, S. R. White and N. R. Sottos, **41** (2008) 9650.
- [23] I. L. Hia, *Polym. Rev.* **0** (2016)1.
- [24] B. J. Biaiszik, *Polymer*, **50** (2009) 990.

[25] E. Woldesenbet, *ICEM 14 – 14th International Conference on Experimental Mechanics*, **6** (2010)

1.

