



پوشش‌های نانوکامپوزیتی اپوکسی اصلاح‌شده با پلیمرهای پرشاخه

لعیا قاضی مرادی^۱، مرتضی گنجایی ساری^{۲*}، بهرام رمضان زاده^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی نانوفناوری رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران،

صندوق پستی ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- استادیار، گروه پژوهشی نانوفناوری رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- استادیار، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۵/۳۱ تاریخ بازبینی نهایی: ۱۳۹۶/۰۸/۰۶ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۸/۰۷ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۶/۰۹/۲۲

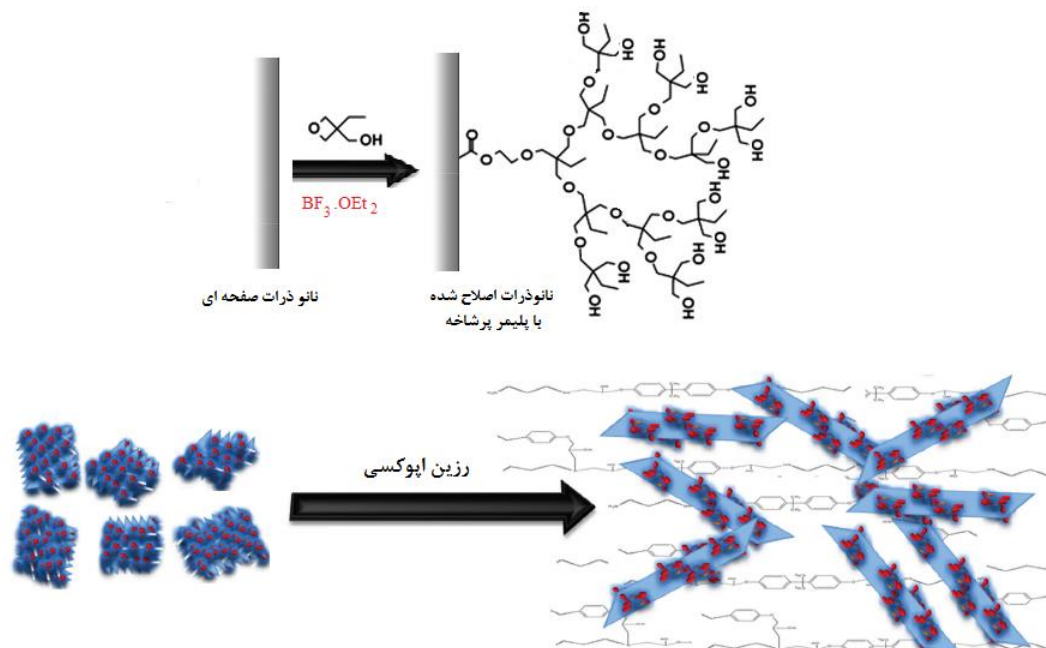
چکیده

در این مقاله مروری، به پوشش‌های نانوکامپوزیتی بر پایه اپوکسی پرداخته می‌شود. پوشش‌هایی که در این مقاله مدنظر است با استفاده از نانوپرکننده‌های اصلاح شده با پلیمرهای پرشاخه کامپوزیت شده‌اند. برای این منظور ابتدا کلیدواژه‌هایی مانند اپوکسی، نانوکامپوزیت، پلیمر پرشاخه، روش‌های ساخت و اصلاح پوشش‌های نانوکامپوزیتی، دسته‌بندی‌های مختلف، مزایا و معایب آنها تعریف شده، سپس اثر اصلاح و افزودن نانوذرات مختلف بر روی خواص پوشش‌ها مانند خواص فیزیکی- مکانیکی، خواص ضد خوردگی و نحوه پخت آنها بررسی می‌شود. با توجه به این بررسی‌ها می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از پلیمرهای پرشاخه در اصلاح نانوذرات برای بهبود پخش و پایداری پراکنه و استفاده از آنها در بهبود ویژگی‌های مختلف پوشش‌های نانوکامپوزیتی ساخته شده از آنها، مفید و موثر است.

واژه‌های کلیدی

پوشش نانوکامپوزیتی، اپوکسی، پلیمرهای پرشاخه، اصلاح سطحی، خواص فیزیکی- مکانیکی.

چکیده تصویری





Hyperbranched Polymers-Modified Epoxy-Based Nanocomposite Coatings

Layaa Ghazi Moradi¹, Morteza Ganjaee Sari^{*1}, Bahram Ramezanzadeh²

1- Department of Nanomaterials and Nanocoatings, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran,
P. O. Box: 654-16765

2- Department of Surface Coating and Corrosion, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran,
P. O. Box: 654-16765

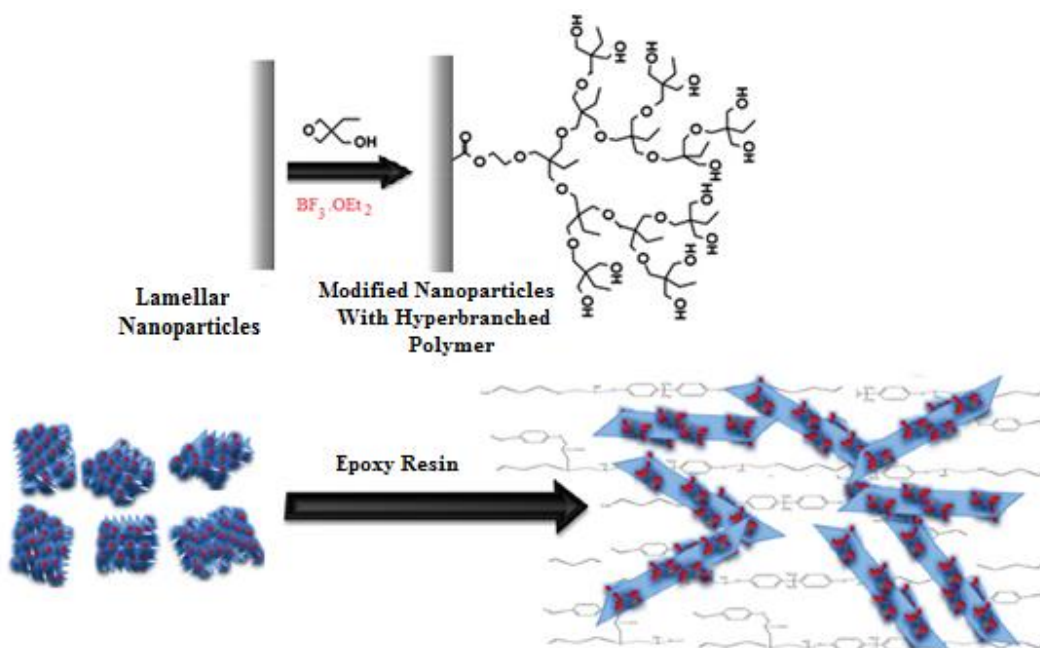
Abstract

In this review paper, Epoxy-based nanocomposite coatings are focused that are produced by hyperbranched polymer-modified nanofillers. At first, keywords like epoxy, nanocomposite, hyperbranched polymer are defined and then fabrication methods and modification of nanocomposite coatings, various categorizations, advantages and disadvantages are investigated. Consequently, the effect of modification and addition of different nanoparticles on the characteristics of the coating such as physical-mechanical properties, anticorrosion and dispersion level are reviewed. Considering the discussions it can be concluded that using hyperbranched polymers as modifier for nanoparticles in order to improve the dispersion and its stability and increasing the various properties of the nanocomposite coatings, is useful and promising.

Keywords

Nanocomposite coatings, Epoxy, Hyperbranched polymers, Surface modification, Physical-mechanical properties.

Graphical abstract



۱- مقدمه

استفاده شده در نانوکامپوزیت‌های پلیمری بر پایه رزین‌های اپوکسی، مورد توجه قرار گرفته است [۱۰]. در این مطالعه به بررسی این نوع از پوشش‌های نانوکامپوزیتی اپوکسی و ویژگی‌های به دست آمده از این رویکرد پرداخته می‌شود. برای شروع به تعریف کوتاهی از کلیدواژه‌های اشاره شده پرداخته می‌شود.

۲- رزین اپوکسی

رزین اپوکسی در میان رزین‌های گرماسخت به دلیل خواص ویژه و مطلوبی که دارد، قابل توجه است. این رزین‌ها به علت دارا بودن خواص بسیار عالی مکانیکی، گرمایی، الکتریکی، مقاومت در برابر رطوبت و مواد شیمیایی به خوبی شناخته شده‌اند [۱۲]. هم‌چنین آنها محدوده‌هایی از مایع با گرانبوی کم تا مواد جامد غیرچسبنده^۳ را شامل می‌شوند [۱۳]. مقادیر زیادی از رزین‌های اپوکسی در بسیاری از پوشش‌ها، چسب‌ها، ترکیبات قالب‌ها و کامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شوند. این رزین‌ها خواص ترمومکانیکی و قابلیت فرآیندپذیری فوق العاده ای دارند [۱۴]. ویژگی‌های عالی رزین اپوکسی از جمله دوام و چسبندگی تا حد زیادی به ساختار رزین بستگی دارد. به طور مثال با توجه به ساختار رزین BPA (بیس فنل A) می‌توان گفت [۱۵]:

۱- گروه‌های اپوکسی در دو انتهای مولکول و گروه‌های هیدروکسیل در وسط مولکول بسیار فعال‌اند و باعث می‌شوند که رزین‌ها حتی در دمای محیط پخت شوند. علاوه بر این، رزین با واکنش باز شدن حلقه پخت می‌شود و در نتیجه درجه پخت کوچک‌تری نسبت به سایر رزین‌های گرماسخت دارد.

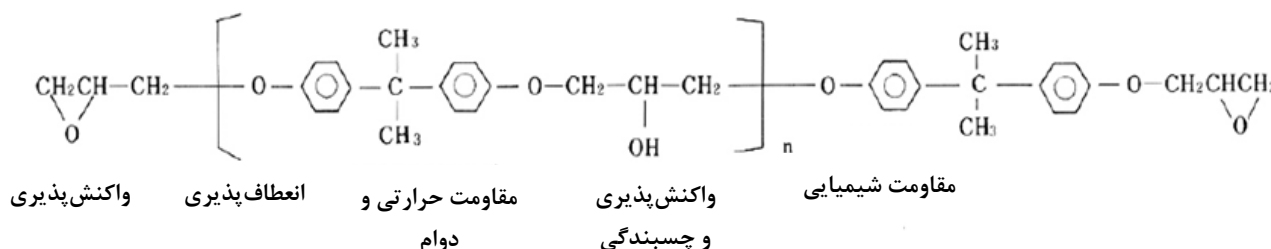
۲- پل اتری که در زنجیر اصلی قرار دارد مقاومت شیمیایی و خاصیت ارتجاعی را بهبود می‌بخشد.

۳- حلقه بنزن باعث مقاومت شیمیایی، چسبندگی، دوام، مقاومت گرمایی و خواص الکتریکی مطلوب می‌شود.

۴- وجود گروه‌های آب‌دوست و آب‌گریز به صورت هم‌زمان در مولکول، به طور چشم‌گیری چسبندگی را به زیرآیندهای مختلف افزایش داده است. ویژگی‌های بالا به طور خلاصه در شکل ۱ آورده شده است.

رزین اپوکسی یکی از رزین‌های دوجزئی بسیار پرمصرف در صنایع رنگ، پوشش و تهیه کامپوزیت‌های پلیمری گرماسخت می‌باشد. علت کاربرد فراوان این دسته از رزین‌ها، ویژگی‌های منحصر به فردی از جمله چسبندگی خوب به سطح اغلب فلزات، سختی بالا، مدول بالا و نفوذپذیری پایین می‌باشد [۱]. به رغم این ویژگی‌ها، داشتن برخی معایب مانند شکنندگی بالا، مقاومت به ضربه پایین و خواص سدکنندگی ناکافی در محیط خورنده سبب محدود شدن کاربرد آنها می‌شود و در نتیجه اصلاح این رزین‌ها را گزیرناپذیر می‌سازد [۲]. رویکردها و روش‌های گوناگونی برای اصلاح سامانه‌های اپوکسی در طی سالیان متمادی پیشنهاد و بررسی شده‌اند که از آن جمله می‌توان آلیاژ کردن با پلاستیکی‌ها و الاستومرها دیگر [۲]، استفاده از سخت‌کننده‌های گوناگون [۳]، استفاده از افزودنی‌ها و نرم‌کننده‌ها [۴] و استفاده از پرکننده‌های آلی و معدنی [۵] را نام برد. در میان اصلاح‌کننده‌های سامانه‌های اپوکسی، استفاده از نانوپرکننده‌ها و تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری توجه بیشتری را نسبت به سایر روش‌ها جلب کرده است [۶].

نانوذرات به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بسیار بالا در مقایسه با هم‌نوعان میکروبی‌شان، در مقادیر بسیار پایین (کمتر از ۵٪ وزنی) برهم‌کنش‌های متعددی را ایجاد می‌کنند و این برهم‌کنش‌ها تأثیرات بسیار شگرفی بر روی خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی دارند [۶]. به رغم این مزایا، نانوذرات با چالش‌هایی نیز روبرو هستند. این ذرات تمایل زیادی برای تجمع و کم کردن سطح خود دارند. به دلیل طبیعت عموماً آب‌دوست آنها، سازگاری مناسبی با رزین‌های عموماً آب‌گریز ندارند. به همین دلیل، جلوگیری از تجمع و پخش مناسب نانوذرات در بستر پلیمری برای دستیابی به بیشینه برهم‌کنش‌ها، بسیار دشوار است [۷]. برای غلبه بر این مشکل، اصلاح سطحی نانوذرات برای تغییر شیمی- فیزیک سطح و افزودن گروه‌های عاملی برای تقویت برهم‌کنش‌ها با بستر، به عنوان یکی از روش‌های موثر در بهبود برهم‌کنش‌ها بین ذرات و بستر و همچنین بهبود پخش نانوذرات در بستر پلیمری، می‌باشد [۷]. روش‌های متفاوتی برای اصلاح سطحی نانوذرات وجود دارد که در این میان می‌توان به اصلاح با ترکیبات سیلانی (سل-ژل) [۸]، پلیمریزاسیون بر روی سطح نانوذره [۹]، استفاده از مواد فعال سطحی [۱۰] و استفاده از پلیمرهای پرشاخه^۱ [۱۱] اشاره کرد. به تازگی استفاده از پلیمرهای پرشاخه که خود دسته‌ای از پلیمرهای درخت‌سان^۲ به حساب می‌آیند، برای اصلاح سطحی نانوذرات



شکل ۱- ساختار شیمیایی رزین اپوکسی BPA [۱۵].

¹ Hyperbranched Polymers

² Dendritic Polymers

³ Tack-Free Solid

جدول ۱- مزایا و معایب استفاده از پرکننده‌ها در پوشش اپوکسی [۱۸].

مزایا	معایب
بهبود سختی و استحکام	افزایش وزن افزایش گرانشی افزایش ثابت دی الکتریک
افزایش هدایت گرمایی	
کاهش جذب آب	
کاهش ضریب انبساط گرمایی	
کاهش جمع‌شدگی	
افزایش دمای خمش گرمایی	
بهبود مقاومت در برابر سایش	
کاهش هزینه فرمول‌بندی	

۴- پوشش‌های نانوکامپوزیتی

به طور کلی نانوکامپوزیت‌ها را می‌توان ساختارهای پیچیده جامدی در نظر گرفت که دست کم یکی از فازها به صورت فاز پراکنده و در مقیاس نانومتری باشد و یکی از فازها به صورت فاز پیوسته در بر گیرنده فاز پراکنده باشد. این مواد معمولاً از یک جزء معدنی (میزبان) که شامل یک جزء آلی است و یا برعکس، تشکیل شده‌اند. همچنین می‌توانند از دو یا چند فاز معدنی/آلی یا شکلی ترکیبی تشکیل شده باشند که دست کم یکی از فازها در مقیاس نانو باشد [۲۰]. بستر پلیمری، به عنوان فاز پیوسته که میزبان جامد فاز نانومتری است، می‌تواند منشأ تولیدی متفاوتی داشته باشد (طبیعی، طبیعی اصلاح‌شده و سنتزی). با این حال، تقریباً و به طور خاص در فرمول‌بندی پوشش‌های محافظتی از پلیمرهای سنتزی استفاده می‌شود. بستر پلیمری آلی معمولاً رزین‌های اپوکسی، پلی استری، پلی آکریلاتی یا پلی یورتانی هستند. همچنین بسترهای پلیمری بر پایه پلی ایمید، پلی پروپیلن، پلی استایرن و پلی سیلکوکسان هم استفاده می‌شود. انتخاب نوع بستر به عملکرد و استفاده نهایی پوشش بستگی دارد و این بسترها می‌توانند گرمانرم و یا گرماسخت باشند [۲۰].

نانو پرکننده‌ها از نظر ترکیب شیمیایی، می‌توانند منشأ فلزی (مانند طلا، نقره، پلاتین و تیتانیوم)، منشأ شبه فلزی (مانند نانوذرات سیلیکا و سیلیکات لایه‌ای) و یا منشأ غیرفلزی مانند نانو لوله‌های کربنی، نانوالیاف کربنی، گرافن و اکسید گرافن) داشته باشند [۲۰]. همچنین از نظر ریخت و شکل می‌توانند کروی، لوله‌ای و یا صفحه‌ای باشند در رابطه با ابعاد نانوپرکننده‌ها، همه ترکیباتی که دست کم یک بعد کمتر از ۱۰۰ نانومتر داشته باشند، به عنوان نانوذره در نظر گرفته می‌شوند. به این معنی که نانوذرات 0D (=) اندازه در همه ابعاد زیر ۱۰۰ نانومتر، پرکننده‌های 1D (=) یک بعد ذره بالای ۱۰۰ نانومتر) و پرکننده‌های 2D (=) دو بعد ذره بالای ۱۰۰ نانومتر) می‌توانند به عنوان نانوذره مطرح باشند. سیلیکای کروی، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، سلول‌های مکعبی POSS^۵ و نقاط کوانتومی از انواع پرکننده‌های 0D، نانو لوله‌ها و نانوالیاف کربنی از انواع 1D، نانورس، صفحات گرافن و اکسید گرافن از انواع پرکننده‌های 2D می‌باشند. پس با

این ویژگی‌ها در کنار برخی معایب مانند شکنندگی بالا، مقاومت در برابر ضربه و ترک پایین و مهم‌تر از همه خواص سدکنندگی ناکافی در برابر محیط خورنده، کاربردهای رزین اپوکسی به ویژه به عنوان پوشش را محدود می‌کند. بنابراین آنطور که انتظار می‌رود در زمانهای طولانی تماس با محیط‌های خورنده خواص محافظتی مناسبی ندارند [۱۶]. علاوه بر این، جمع‌شدگی^۱ در طول فرآیند پخت اپوکسی یکی دیگر از اشکالات عمده است؛ چرا که انقباض منجر به تولید میکرو ترک‌ها و یا تنش‌های داخلی می‌شود و می‌تواند از دست دادن خواص مکانیکی رزین‌های اپوکسی را به دنبال داشته باشد. از این رو اصلاح این پوشش‌ها برای از بین بردن معایب و بهبود خواص یک نیاز ضروری است [۱۷].

۳- اصلاح کننده‌های سامانه اپوکسی

علاوه بر دو جزء اصلی تشکیل‌دهنده پوشش اپوکسی، رزین و عامل پخت یا سخت‌کننده، مواد زیادی برای اصلاح خواص و ویژگی‌های پوشش‌های اپوکسی استفاده می‌شوند که این مواد هم برای رزین پخت نشده و هم برای رزین پخت شده به کار گرفته می‌شوند. افزودنی‌ها و اصلاح کننده‌های رزین اپوکسی را می‌توان به صورت زیر دسته‌بندی کرد [۱۸]:

- رقیق‌کننده‌ها^۲
- پرکننده‌ها
- اصلاح‌کننده‌های رزینی^۳
- افزودنی‌های منعطف‌کننده/روان‌کننده^۴
- اصلاح الاستومری
- اصلاح گرمانرمی

به غیر از رزین و عامل پخت، پرکننده‌ها رایج‌ترین جزء استفاده شده در فرمول‌بندی اپوکسی هستند. صدها نوع پرکننده برای تغییر و اصلاح خواص اپوکسی استفاده می‌شود. در جدول ۱ مزایا و معایب استفاده از پرکننده‌ها آورده شده است [۱۸].

با پیشرفت فناوری نانو در دهه‌های اخیر، از پلیمرهای تقویت شده با پرکننده‌هایی که اندازه نانومتری دارند، برای کاربردهایی که وزن کم و کارایی بالا نیاز باشد، استفاده می‌شود. استفاده از این پرکننده‌های نانومتری به تشکیل پوشش‌های نانوکامپوزیتی منجر می‌شود.

خواص ویژه و چشم‌گیر مواد با اندازه ذرات نانومتری، به علت داشتن نسبت سطح به حجم بسیار بالا در مقایسه با ذرات بزرگ‌تر و میکرومتری است. هرچه سطح برهم‌کنش بین این ذرات و بستر پلیمری افزایش می‌یابد، اللقاء ویژگی‌های ذرات به کل نانوکامپوزیت فزونی می‌گیرد. اما چالش اصلی استفاده از این مواد به عنوان پرکننده، کنترل و بهینه‌سازی پخش این پرکننده‌ها داخل بستر پلیمری و پایداری آنها می‌باشد [۱۹].

¹ Shrinkage

² Diluents

³ Resin modifiers

⁴ Plasticiser

⁵ Polysilsesquioxane

توجه به تنوع بسترهای پلیمری و نانوپرکننده‌ها، خواص متفاوت و گسترده‌ای از نانوکامپوزیت‌ها به دست می‌آید [۲۰].

۵- اصلاح نانوذرات در پوشش‌های نانوکامپوزیتی

از دیدگاه ترمودینامیکی فرآیند کوچک‌سازی اندازه ذرات و ایجاد سطح جدید، فرآیندی با انرژی آزاد مثبت است و این یعنی فرآیند خودبخودی نیست و بایستی انرژی مصرف شود. به همین دلیل، این ذرات تمایل به کم‌کردن سطح و تشکیل تجمعات از خود نشان می‌دهند [۲۱]. از طرف دیگر طبیعت آب‌دوست نانوذرات با طبیعت آب‌گریز بسترها سازگاری ندارد و این چالش فرآیند تشکیل تجمعات را افزایش می‌دهد. بنابراین برای غلبه بر این مشکل عموماً طبیعت شیمی- فیزیکی سطح ذرات را با بهره‌گیری از اصلاح فیزیکی یا شیمیایی بر روی نانوذرات، تغییر و یک سد انرژی (الکترواستاتیک یا آنتالپیک) بر روی ذرات قرار می‌دهند [۲۱]. به این ترتیب هم‌سازگاری بین ذرات و بستر بالا می‌رود و هم پراکنش از پایداری بهبودیافته‌تری برخوردار می‌شود. از این رو نانوذرات اصلاح شده که به خوبی در بستر پلیمری پراکنده و تثبیت شده باشند، خواص فیزیکی، مکانیکی و سطحی بهبود یافته‌تری از نانوکامپوزیت نهایی به دست می‌دهند. برای جلوگیری از تجمع این ذرات و رسیدن به پخش مناسب و خواص مطلوب این نانوذرات در بستر پلیمری، سطح این نانوذرات با برخی از مواد آلی دارای عاملیت‌های واکنش‌گر اصلاح می‌شود [۵]. عاملیت‌های واکنش‌گر بسته به نوع و تعدادشان، می‌توانند برهم‌کنش‌های بین ذرات و زنجیره‌های پلیمر را افزایش دهند، برهم‌کنش‌های فیزیکی، هیدروژنی و کووالانس تشکیل دهند و در مجموع انرژی آزاد گیبس را به نفع پایداری فاز پراکنده تغییر دهند. به علت برهم‌کنش‌های سطحی بسیار زیاد بین سطح نانوذرات و پلیمرها، نانوذرات اصلاح‌شده اثرگذاری چشم‌گیری را در خواص نهایی نانوکامپوزیت در مقایسه با نانوذرات اصلاح نشده، از خود نشان می‌دهند. عامل‌دار کردن سطحی نانو ذرات با انواع مختلف گروه‌های عاملی مانند الکل‌ها، آمین‌ها، سولفونیک‌ها، اسید کربوکسیلیک‌ها و سایر گروه‌های فعال انجام می‌شود [۷]. نانوذرات اصلاح سطحی شده افزایش خواص مکانیکی، رئولوژیکی، نوری، الکتریکی، گرمایی و خواص مقاومتی در برابر شعله را در پی دارند [۷]. ویژگی‌های بهبود یافته و فوق‌العاده نانوکامپوزیت‌ها به میزان و درجه پخش‌شدگی نانوذرات در بستر پلیمری و همچنین پایداری این پخش‌شدگی بستگی دارد. اگر نانوذرات به صورت یکنواخت و با اندازه ذرات اولیه^۱ خود داخل بستر پلیمری پخش شوند، با توجه به سطح ویژه بالای نانوذرات برهم‌کنش‌های بسیاری بین سطح ذرات و بستر پلیمری برقرار می‌شود که در واقع باعث برتری نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با کامپوزیت‌های سنتی و متداول می‌باشد [۲۲]. با این حال رسیدن به یک پخش مناسب به دو دلیل زیر همواره خیلی سخت و چالش برانگیز است:

(۱) نانوذرات اتم‌های سطحی بسیار فعالی دارند که همواره برای کاستن از سطح ویژه، تمایل به تجمع دارند.

(۲) امکان دارد نانوذرات از نظر شیمیایی با زنجیره‌های بستر پلیمری سازگاری نداشته باشند (برای مثال آب‌دوست در برابر آب‌گریز).

روش‌های گوناگونی برای بهبود پخش نانوذرات در بستر پلیمری پیشنهاد و انجام شده است مانند اصلاح سطحی نانوذرات و عامل‌دار کردن آنها، سنتز درجی^۲ نانوذرات، عامل‌دار کردن زنجیره‌های پلیمری و غیره [۲۲]. همان‌گونه که در بخش مقدمه آمد، به تازگی استفاده از پلیمرهای پرشاخه برای اصلاح و عامل‌دار کردن نانوذرات مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته‌اند. در ادامه به معرفی پلیمرهای پرشاخه و روش اصلاح سطحی نانوذرات با استفاده از این پلیمرها پرداخته می‌شود.

۶- پلیمرهای پرشاخه

پلیمرهای پرشاخه به دسته‌ای از درخت‌مولکول‌های درخت‌سان سه‌بعدی سنتزی تعلق دارند. این‌ها پلیمرهایی با ساختار متراکم شاخه‌ای و تعداد زیادی گروه‌های انتهایی^۳ می‌باشند. پلیمرهای درخت‌سان از لحاظ ساختار به چهار دسته تقسیم می‌شوند [۲۳]:

۱- پلیمرهای پرشاخه

۲- دندری‌گرفت‌ها^۴

۳- دندرون‌ها^۵

۴- دندریمرها^۶

ساختار انواع پلیمرهای درخت‌سان در شکل ۲ آورده شده است. دندریمرها به طور کامل شاخه‌ای شده‌اند و ساختاری مانند ستاره دارند ولی پلیمرهای پرشاخه به صورت ناقص شاخه‌ای شده‌اند و ساختارهای نامنظمی دارند. هر دو نوع دندریمرها و پلیمرهای پرشاخه از واحدهای تکرار شونده‌ای که از یک هسته چندعاملی شروع می‌شود، تشکیل شده‌اند. می‌توان گفت پلیمرهای پرشاخه از یک واحد دندان‌ای، یک واحد خطی تشکیل‌دهنده شاخه‌ها و گروه‌های انتهایی‌ای که در مجموع این سه بخش ساختار نامنظم آن را سبب می‌شود، تشکیل شده‌اند [۲۳].

با توجه به تعدد گروه‌های عاملی بسیار در ساختار پلیمر پرشاخه، این مواد توانایی طراحی دوباره گروه‌های انتهایی خود را تحت شرایط فرآیندهای مختلف دارند [۲۵]. شکل ۳ ساختار شمایی از یک پلیمر پرشاخه را نمایش می‌دهد. این دسته از پلیمرها عموماً از پلیمریزاسیون یک مرحله‌ای مونومرهای AB_x (که x دو و یا بیشتر است) یا ماکرومونومرهایی طی واکنش‌های تراکمی^۷، باز شدن حلقه^۸ و یا واکنش‌های افزایشی^۹ به دست می‌آیند، از این رو محصولات معمولاً توزیع وزن مولکولی پهن دارند [۲۶].

² In-situ

³ Terminal-groups

⁴ Dendrigraft

⁵ Dendron

⁶ Dendrimer

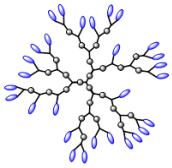
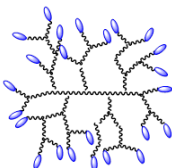
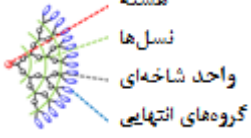

⁷ Polycondensation

⁸ Ring Opening

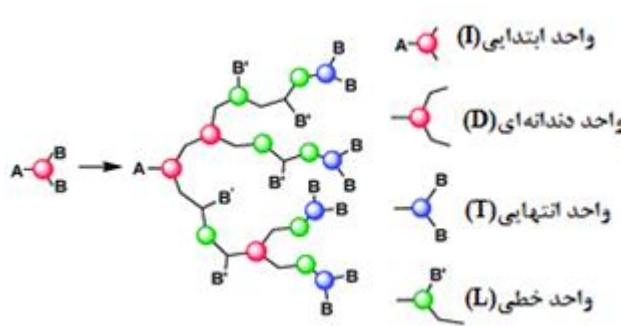
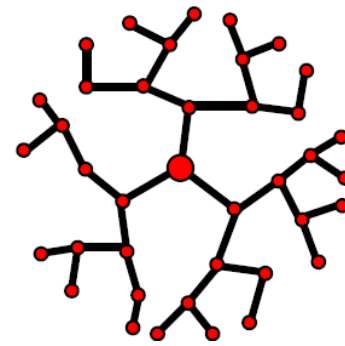
⁹ Addition

۴۹

¹ Primary particles

ساختار نامنظم	ساختار نیمه کنترل شده	ساختارهای کنترل شده	
			
$M_w = 1 - 100$ $M_w/M_n = 2 - 10$	$M_w = 1 - 10^4$ $M_w/M_n = 1.1 - 1.5$	$M_w = 1 - 10^3$ $M_w/M_n = 1.0000 - 1.05$	$M_w = 1 - 10^3$ $M_w/M_n = 1.0000 - 1.05$
پرشاخه تصادفی	دندریگرفت	دندرون	دندریمر

شکل ۲- ساختار پلیمرهای دندانه‌ای [۲۴].

شکل ۴- پلیمریزاسیون پلیمر پرشاخه از مونومر AB_2 [۲۶].

شکل ۳- ساختار شمایی پلیمر پرشاخه [۲۳].

پلیمرهای پرشاخه درجه شاخه‌ای شدن آنهاست که بر روی انعطاف‌پذیری اجزا شاخه‌های موجود در ساختار و هم چنین گرانشی ذاتی پلیمر اثر می‌گذارد. پلیمرها با درجه شاخه‌ای شدن بالاتر گرانشی کمتری دارند. به علت داشتن گرانشی پایین، حلالیت بالا و تعداد زیاد گروه‌های عاملی انتهایی، این پلیمرها می‌توانند به عنوان سخت‌کننده بسیار خوب برای کامپوزیت‌های اپوکسی، اجزا ترکیبی^۳، اصلاح‌کننده رئولوژی و به عنوان ماده پایه در صنعت پوشش مانند پوشش‌هایی با درصد جامد بالا، پوشش‌های پودری و پوشش‌های مقاوم در برابر گرما استفاده شوند [۲۳]. طبیعت و تعداد گروه‌های انتهایی پلیمر پرشاخه روی خواص نهایی پلیمر مانند دمای انتقال شیشه‌ای و حلالیت در حلال‌های متفاوت اثر می‌گذارد [۲۷]. به طور کلی، پلیمرهای پرشاخه از حلالیت بسیار خوبی در بیشتر حلال‌های آلی برخوردارند. اما به سبب درهم تنیدگی‌های ضعیف بین زنجیری، دندریمرها و پلیمرهای پرشاخه به تنهایی خواص مکانیکی چندان مطلوبی ندارند. در نتیجه پلیمرهای دندانه‌ای عموماً طبیعت شکننده‌ای دارند که استفاده از آنها را به عنوان مواد گرمانرم محدود می‌کند در حالی که رفتار تنش-کرنش آنها شبیه به فلزات انعطاف‌پذیر می‌باشد [۲۷]. در میان خواص فیزیکی، دمای انتقال شیشه‌ای مهم‌ترین ویژگی است که باید بررسی شود. پلیمرهای پرشاخه عموماً به دلیل

نمای شمایی پلیمریزاسیون مونومر AB_2 در شکل ۴ آورده شده است. پارامترهای ساختاری مختلفی برای مشخص شدن توپولوژی^۱ پلیمرهای پرشاخه استفاده می‌شود که یکی از این عوامل درجه شاخه‌ای شدن^۲ است است که توسط رابطه ۱ تعیین می‌شود [۲۶].

$$B = 2D / (2D + L) \quad (1)$$

که در این رابطه D تعداد واحدهای کاملاً شاخه‌ای شده و L تعداد واحدهایی است که به صورت جزئی واکنش داده‌اند. درجه شاخه‌ای شدن بین ۰ تا ۱ تغییر می‌کند و عدد صفر نشان‌دهنده خطی بودن کامل پلیمر و عدد ۱ نشان‌دهنده شاخه‌ای بودن کامل پلیمر است [۲۳]. پلیمرهای شاخه‌ای خواص ویژه‌ای از جمله چندعاملی بودن، حلالیت خوب و گرانشی کم در مقایسه با انواع مشابه خطی‌شان، دارند. تعداد گروه‌های انتهایی به بالا رفتن نسل به صورت نمایی افزایش پیدا می‌کند، بنابراین در جرم مولکولی‌های پایین تعداد بسیار زیادی گروه عاملی در دسترس قرار می‌دهند. همچنین به دلیل ساختار کروی شکل و درهم‌تنیدگی کم، گرانشی پلیمرهای پرشاخه در حالت محلول و هم چنین در حالت مذاب کمتر از نوع مشابه خطی‌شان است [۲۷]. خاصیت جالب توجه دیگر

¹Topology²Degree of branching³ Blend Component

می‌رود که امتزاج‌پذیری پلیمر پرشاخه با اصلاح و جایگزینی گروه‌های انتهایی بهبود داده شود [۲۷]. همانگونه که گفته شد، پژوهشگران بسیاری از پلیمرهای پرشاخه، هم به عنوان اصلاح‌کننده سطحی نانوذرات و هم به عنوان اصلاح‌کننده بستر رزینی، برای بهبود ویژگی‌های گوناگون پوشش‌های نانوکامپوزیتی استفاده کرده‌اند. در ادامه با توجه به ویژگی بهبود داده شده، این پژوهش‌ها دسته‌بندی و بررسی می‌شوند.

۸- خواص فیزیکی - مکانیکی نانوکامپوزیت‌های بر پایه اپوکسی

حاوی پلیمر پرشاخه

به تازگی پژوهش‌های فراوانی بر روی نانوکامپوزیت‌های حاوی پلیمر پرشاخه انجام شده است. استفاده از پلیمر پرشاخه با اهداف مختلفی انجام می‌شود، مانند:

۱. اصلاح بستر پلیمری توسط پلیمر پرشاخه [۲۸، ۲۹]
۲. اصلاح سخت‌کننده بستر پلیمری توسط پلیمر پرشاخه [۳۰]
۳. اصلاح نانوذره داخل بستر پلیمری توسط پلیمر پرشاخه [۳۱، ۳۲]
۴. اصلاح بستر پلیمری با استفاده از پلیمرهای پرشاخه متنوع (تغییر در نسل^۴) [۳۳]

۸-۱- اصلاح بستر پلیمری توسط پلیمر پرشاخه

لی^۵ و همکارانش [۲۸]، اثر هم افزایی پرک‌های شیشه^۶ و پلیمر پرشاخه را در کامپوزیت اپوکسی بررسی کردند. در این مطالعه پرک‌های شیشه (GF) و پلیمر پرشاخه با گروه‌های عاملی انتهایی آمینو (HBPA) برای تهیه کامپوزیت اپوکسی به داخل سیستم اپوکسی/پلی آمید (عامل پخت) افزوده شدند. مزیت این روش هم‌افزا در تهیه کامپوزیت اپوکسی/GF/HBPA این است که گروه‌های عاملی در زنجیرهای انتهایی پلیمر پرشاخه نه تنها با بستر پلیمری پیوند شیمیایی دارند، بلکه سازگاری بین پرک‌های شیشه و بستر پلیمری را بهبود می‌بخشند. همانگونه که در شکل ۵ مشخص است، اصلاح رزین اپوکسی با پلیمر پرشاخه بدون حضور پرک شیشه، نسبت به رزین خالص افزایش در استحکام خمشی را باعث شده است. هرچند با افزودن GF به رزین اصلاح شده با HBPA بهبود بسیار بیشتری در استحکام خمشی مشاهده می‌شود و مقدار بهینه پرک شیشه طبق آزمایشات انجام شده، ۲ درصد وزنی است.

همچنین در مطالعه‌ای دیگر، لیو^۷ و همکارانش [۲۹]، پلیمر پرشاخه پلی اتری با گروه‌های انتهایی اپوکسی (HBPEE) را در مقادیر وزنی مختلف برای اصلاح رزین اپوکسی DGEBA استفاده کردند. نتایج نشان داد اضافه کردن HBPEE به رزین اپوکسی به طور چشم‌گیری روی خواص مکانیکی کامپوزیت پخت شده نهایی اثر مثبت گذاشته است.

ساختار پرشاخه توانایی تشکیل بلور ندارند و بی‌شکل هستند. پلیمرهای بی‌شکل هنگامی که گرم می‌شوند، برای مواد با جرم مولکولی کم از حالت شیشه‌ای به حالت مایع و برای مواد با جرم مولکولی بالا از حالت شیشه‌ای به حالت لاستیکی تغییر می‌کنند. در حالت مذاب، هر زنجیر حرکات براونی دارد و این حرکات در دماهای کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای تا حد زیادی متوقف می‌شوند و همچنین حرکت سگمنت‌ها^۱ در پلیمرهای پرشاخه به علت حضور شاخه‌ها، محدود می‌شود [۲۷]. دمای انتقال شیشه‌ای این دسته از پلیمرها به پیکره ساختار و گروه‌های انتهایی بستگی دارد. افزایش در T_g با افزایش عدد نسل^۲ به علت کاهش حرکات ناشی از ساختار پرشاخه است [۲۷]. پلیمرهای پرشاخه و پلیمرهای اصلاح‌شده آن حلالیت، سازگاری، پایداری گرمایی، واکنش‌پذیری و خواص تابناکی^۳ متفاوتی ارائه می‌دهند. بنابراین کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلفی از مهندسی تا نانو و زمینه‌های پزشکی به علت خواص جالب توجه و روش آسان سنتز دارند [۲۷].

۷- پلیمرهای پرشاخه در پوشش‌های نانوکامپوزیتی

پوشش‌های کامپوزیتی آلی-معدنی توجه زیادی را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده است زیرا هم‌زمان ترکیبی از مزایای پلیمرهای آلی (انعطاف‌پذیری، وزن سبک، مقاومت به ضربه بالا و فرآیندپذیری خوب) و مزایای مواد معدنی (استحکام مکانیکی بالا، مقاومت شیمیایی خوب، پایداری گرمایی و خواص نوری مناسب) را به صورت هم‌زمان ارائه می‌دهد [۲۷]. حضور تعداد زیاد گروه‌های عاملی انتهایی و کروی شکل پلیمرهای پرشاخه این دسته از پلیمرها را به انتخاب‌های مناسبی برای استفاده در نانوکامپوزیت‌ها تبدیل کرده است. گروه‌های انتهایی فعال می‌تواند باعث به وجود آمدن برهم‌کنش‌های شیمیایی و فیزیکی بیشتر فاز پراکنده با فاز پیوسته شود. شکل کروی و ساختار شاخه‌ای این پلیمرها سبب جریان‌پذیری عالی و خواص فرآیندپذیری خوب می‌شود. به این ترتیب پلیمرهای پرشاخه می‌توانند پتانسیل بالایی برای اصلاح فیزیکی و شیمیایی سطح نانوذرات در پوشش‌های نانوکامپوزیتی داشته باشند [۲۷]. افزون بر موارد گفته شده، استفاده از پلیمرهای پرشاخه به عنوان جزء افزودنی در سامانه‌های نانوکامپوزیتی، سبب بهبود خواص رئولوژی، جریان‌پذیری و خواص سطحی در کنار پایداری‌های گرمایی (به دلیل بالا بردن چگالی شبکه‌ای شدن)، می‌شود. این کاربردها وابسته به ساختار و خواص گوناگون این پلیمرها است که از آن جمله شاخه‌های متراکم، گرانروی کم، تنوع بالای واکنش‌پذیری و عاملیت و همچنین ساختار نامنظم آنها که سبب حلالیت عالی آن می‌شود، گفتنی است. همانطور که گفته شد، پلیمرهای پرشاخه می‌توانند به عنوان افزودنی برای پلیمرهای معمولی، یا در مخلوط‌های پلیمری به عنوان ماده گرماسخت یا گرمانرم استفاده شوند. در مخلوط‌های پلیمری انتظار

⁴ Generation

⁵ Li

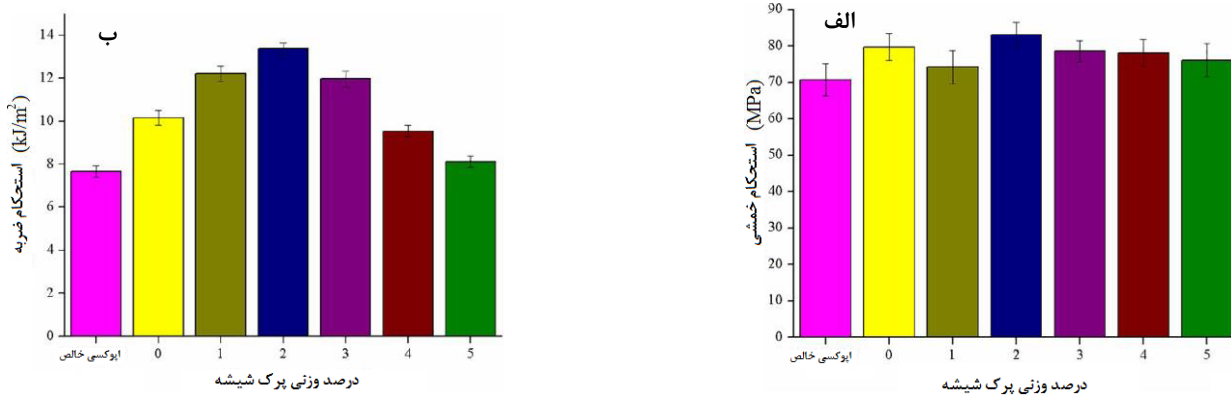
⁶ Glass Flake (GF)

⁷ Luo

¹ Segmental

² Generation

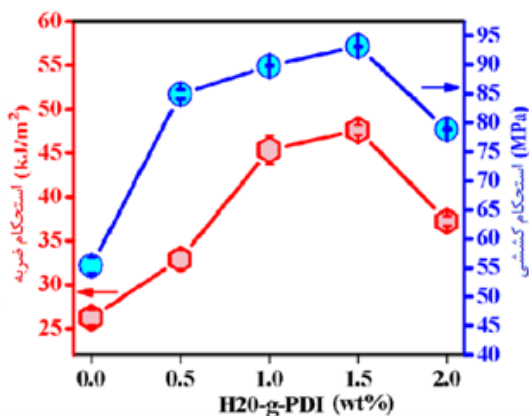
³ luminescence properties



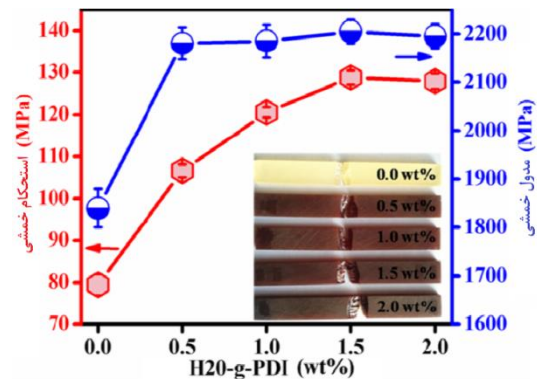
شکل ۵- استحکام خمشی (الف) استحکام ضربه و (ب) اپوکسی خالص و اصلاح شده [۲۸].

جدول ۲- خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی [۲۹].

نمونه	استحکام کششی (MPa)	استحکام ضربه (KJ/m²)	استحکام خمشی (MPa)
DGEBA	۶۹/۱ ± ۳/۲	۱۹/۱ ± ۳/۲	۱۱۲/۸ ± ۲/۲
۳٪ وزنی HBPEE	۷۹/۷ ± ۲/۷	۲۴/۳ ± ۱/۶	۱۳۲/۷ ± ۲/۳
۵٪ وزنی HBPEE	۸۲/۲ ± ۱/۱	۳۵/۲ ± ۳/۸	۱۳۶/۶ ± ۳/۰
۱۰٪ وزنی HBPEE	۸۲/۴ ± ۱/۳	۲۹/۸ ± ۳/۹	۱۳۹/۱ ± ۱/۲
۲۰٪ وزنی HBPEE	۸۲/۷ ± ۱/۶	۲۹/۰ ± ۲/۲	۱۳۹/۳ ± ۳/۱



شکل ۷- استحکام و مدول خمشی رزین خالص و کامپوزیت‌های آن [۳۰].



شکل ۸- استحکام ضربه و کششی رزین خالص و کامپوزیت‌های آن [۳۰].

داده شده با پرلین دی ایمید (PDI) به دست آمده است. این عامل سخت‌کننده برای بهبود خواص مکانیکی و گرمایی رزین اپوکسی استفاده شد. نتایج به دست آمده در این تحقیق نشان داد که استحکام ضربه، استحکام کششی، استحکام خمشی و مدول خمشی رزین اصلاح‌شده به بالاترین مقادیر در مقایسه با رزین خالص رسیده است (شکل ۶).

همانگونه که در نمودار شکل ۷ نشان داده شده است، با افزودن H2O-g-PDI به مقدار ۱/۵ درصد وزنی به سامانه اپوکسی، مدول و استحکام خمشی به ترتیب ۱۹٪ و ۶۹٪ افزایش یافتند. در این سامانه نیز پلیمر پرشاخه برای اصلاح یک مقدار بهینه دارد و با افزایش بیش از اندازه، ویژگی‌های مکانیکی کاسته می‌شوند. دلایل این افزایش را می‌توان به واکنش بین گروه‌های اپوکسی در رزین اپوکسی و گروه‌های هیدروکسیل متصل به سطح H2O-g-PDI که سبب بهبود سختی کامپوزیت اپوکسی می‌شوند، نسبت داد. همچنین ساختار شبکه‌ای با چگالی شبکه بالاتر

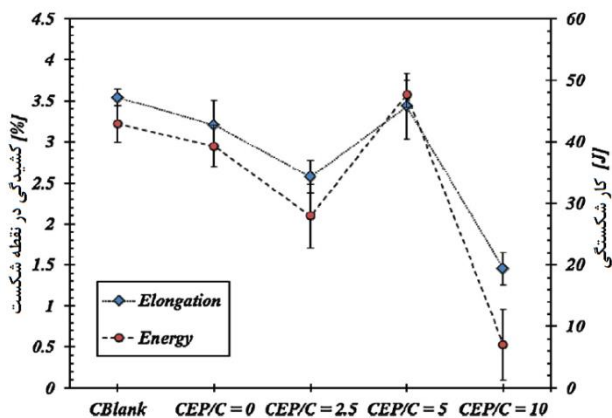
همچنین مولکول‌های فعال HBPEE تاثیر زیادی در بهبود استحکام ضربه، استحکام کششی، کشیدگی در نقطه شکست و استحکام خمشی داشتند (جدول ۲). در نتیجه تحقیقات و آزمایشات انجام شده، نشان داده شد که در ۵ درصد وزنی از پلیمر پرشاخه، خواص مکانیکی متعادل و مطلوبی در نانوکامپوزیت نهایی به دست می‌آید.

۸-۲- اصلاح سخت‌کننده بستر پلیمری با استفاده از پلیمر پرشاخه

لو^۱ و همکارانش [۳۰]، یک عامل سخت‌کننده جدید به نام H2O-g-PDI سنتز کردند که در واقع از سنتز پلیمر پرشاخه پلی استری (H2O) پیوند

^۱ Lu

استحکام خمشی نشان دادند. افزایش این خواص مکانیکی می‌تواند به دو دلیل باشد. اول، زنجیره‌های پلیمر پرشاخه پیوند شده روی صفحات GO سبب ممانعت فضایی می‌شوند و از تجمع صفحات GO بر روی هم جلوگیری می‌کنند. این موضوع افزایش پخش‌شدگی و پایداری صفحات GO در بستر DCPDCE را در پی دارد که یکی از مهم‌ترین فاکتورهای افزایش خواص مکانیکی کامپوزیت می‌باشد. دوم اینکه، واکنش بین $-NH_2$ و $-OCN$ به راحتی در حرارت ملایم اتفاق می‌افتد. شکل ۱۰ نتایج به دست آمده از آزمون‌های اندازه‌گیری استحکام ضربه و خمشی برای این نانوکامپوزیت‌ها را نشان می‌دهد. نمودار نشان می‌دهد با افزایش HBPGO تا ۰/۶ درصد وزنی خواص مکانیکی کامپوزیت بهبود چشمگیری دارد و در درصدهای بالاتر به علت انباشتگی صفحات اصلاح‌شده، کاهش خواص مکانیکی رخ می‌دهد [۳۲].



شکل ۸- نمودار کشیدگی در نقطه شکست و کار شکستگی برای نمونه‌های خالص و اصلاح شده اپوکسی [۳۱].

تشکیل می‌شود و زمانی که کامپوزیت تحت تنش است، می‌تواند بار مکانیکی بیشتری تحمل کند.

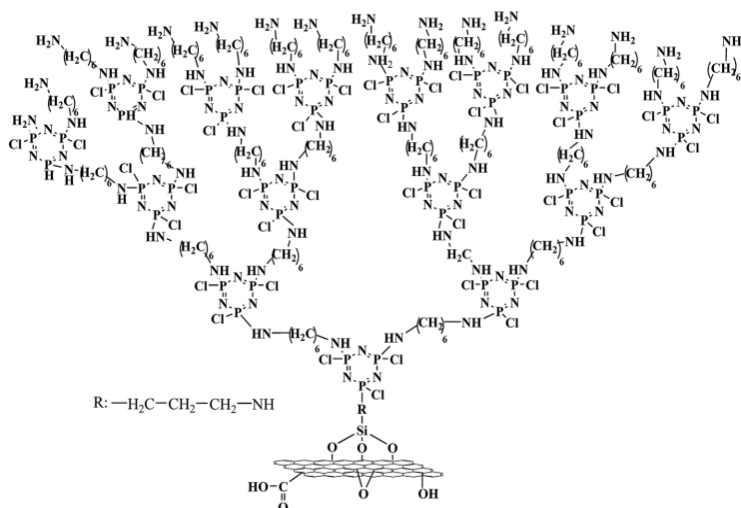
۸-۳- اصلاح نانوذره داخل بستر پلیمری توسط پلیمر پرشاخه

گنجایی و همکارانش [۳۱]، نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-پلی آمیدی را با استفاده از نانوصفات نانورس که به‌وسیله پلیمر پرشاخه پلی‌استر آمیدی اصلاح شده بودند، تهیه کردند. در این مطالعه سطح نانورس خالص با استفاده از پلیمر پرشاخه پلی‌استر-آمیدی در نسبت‌های مختلف پلیمر به رس (P/C) اصلاح شد. نتایج نشان داد که HBP به خوبی بر روی صفحات کلی جذب شده و فواصل بین لایه‌های افزایش یافته است. سپس مقادیر مختلف به بستر اپوکسی/پلی آمید اضافه شد. همانگونه که در شکل ۸ مشخص است، نتایج آزمون‌های DMA و Tensile نشان داد که نسبت $P/C=5$ بهبود فوق‌العاده‌ای در رفتار ویسکو الاستیک و ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت ایجاد می‌کند. در مجموع، با توجه به خواص فیزیکی-مکانیکی بهبود یافته، می‌توان با اطمینان گفت که اصلاح نانوذرات رس با پلیمر پرشاخه پلی‌استر-آمیدی یک روش عملی و مطلوب برای تهیه نانوکامپوزیت‌های اپوکسی/رس می‌باشد.

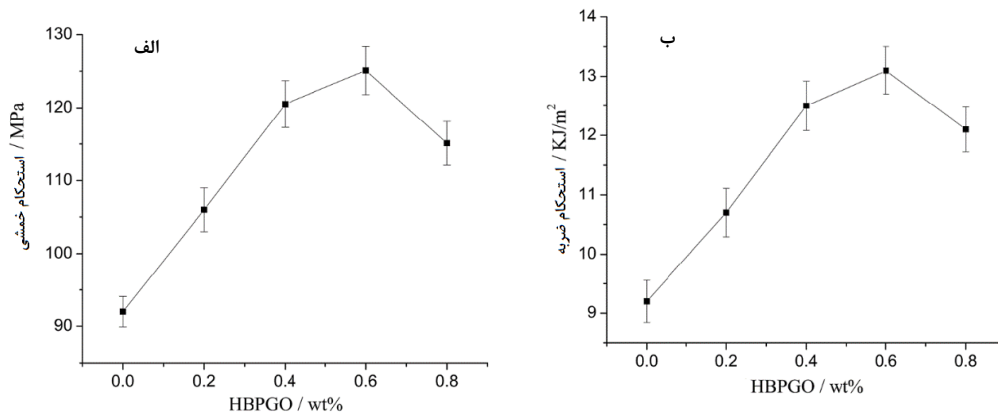
ژانگ^۱ و همکارانش [۳۲]، تاثیر صفحات اکسید گرافن (GO) اصلاح شده با پلیمر پرشاخه را بر روی خواص مکانیکی و گرمایی کامپوزیت‌های سیانات استر بررسی کردند. در این تحقیق صفحات اکسید گرافن با پلیمر پرشاخه سیکلوتری فسفازین اصلاح شدند. سپس صفحات اصلاح شده GO به داخل دی سیکلو پنتادین بیس فنل سیانات استر (DCPDCE) برای تهیه کامپوزیت، افزوده شدند (شکل ۹).

در مقایسه با رزین خالص، کامپوزیت‌ها افزایش در مقاومت به ضربه و

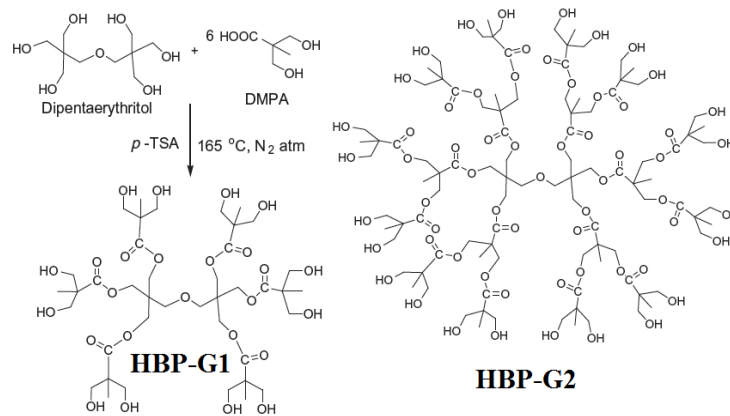
¹¹ Zhang



شکل ۹- اصلاح نانوصفات اکسید گرافن با پلیمر پرشاخه [۳۲].



شکل ۱۰- نمودار استحکام ضربه (الف) و خمشی کامپوزیت‌های (ب) HBPGO/DCPDCE [۳۲].



شکل ۱۱- پلیمر پرشاخه سنتز شده نسل ۱ و ۲ [۱۶].

بیشتر از اپوکسی خالص) است و نشان دهنده پخش خوب پلیمرهای پرشاخه و پلیمرهای منعطف پلی یورتانی می‌باشد. کاهش استحکام ضربه در نمونه G4 مربوط به تشکیل اندازه‌های بزرگ‌تر ذرات لاستیکی است. به علاوه، نمونه‌های اصلاح شده، استحکام کششی پایین‌تری (مانند حالت خطی) نسبت به رزین خالص نشان می‌دهند که به علت اتصال ذرات لاستیکی به داخل بستر اپوکسی است و منجر به انعطاف‌پذیری می‌شود. در شکل ۱۴ مدول و استحکام خمشی نمونه‌های مختلف نمایش داده شده است. این شکل نشان می‌دهد، در میان G1 تا G4، استحکام خمشی و مدول به صورت خطی با افزایش نسل بیشتر می‌شود که به علت افزایش سفتی^۲ مواد است.

در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که اپوکسی‌های اصلاح شده با انواع پلیمرهای پرشاخه، در مقایسه با حالت خالص و استفاده از پلیمر خطی، رفتار سختی بهتری از خود نشان داده‌اند که به علت ریخت‌شناسی دوفازی و ذرات لاستیکی تشکیل شده است. این اتفاق پدیده رشد ترک‌ها را کاهش می‌دهد.

۸-۴- اصلاح بستر پلیمری با استفاده از پلیمرهای پرشاخه متنوع (تغییر در نسل)

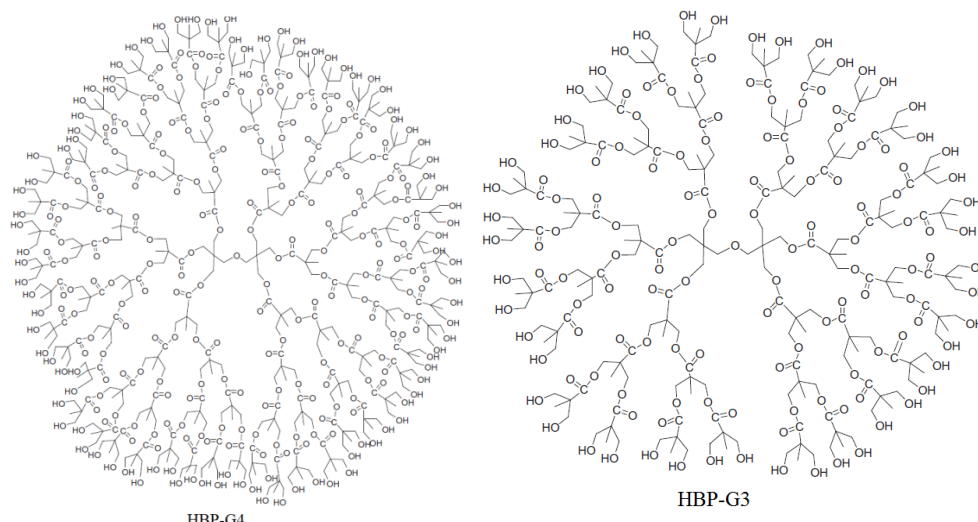
پاتاک^۱ و همکارانش [۱۶]، از پلیمرهای پرشاخه برای بهبود شکنندگی ذاتی رزین اپوکسی DGEBA استفاده کردند. ۴ نوع پلیمر پرشاخه پلی استری متفاوت با افزایش نسل از ۱ تا ۴ سنتز شدند (شکل ۱۱).

بعد از سنتز پلیمرهای پرشاخه، این پلیمرها به عنوان سخت‌کننده رزین اپوکسی به داخل بستر وارد و از طریق پل‌های پلی یورتانی به اپوکسی متصل شدند. هم چنین یک نمونه پلی آل-پلی یورتانی خطی برای مقایسه نوع خطی و پرشاخه سنتز شد (شکل ۱۲).

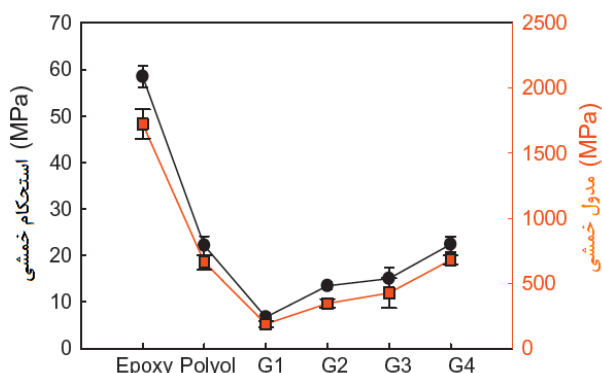
همانگونه که در شکل ۱۳ نشان داده شده است، به جز پلیمر خطی، همه نسل‌های پلیمر پرشاخه مقاومت به ضربه بالاتری را نسبت به حالت خالص نشان می‌دهند. البته استحکام ضربه برای G4 نسبت به G3 کاهش یافته است اما همچنان از اپوکسی خالص بالاتر است. در میان نمونه‌های اصلاح شده بالاترین استحکام ضربه مربوط به نمونه G3 (۳۵، ۹/۵ درصد

^۱ Pathak

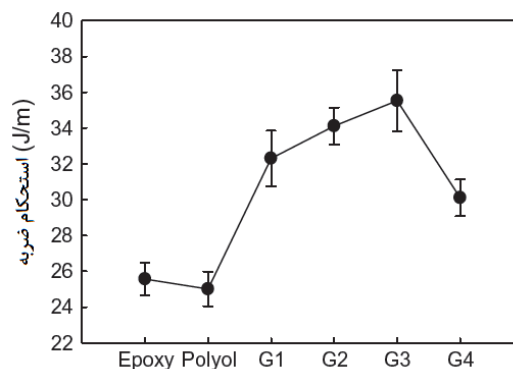
^۲ Rigidity



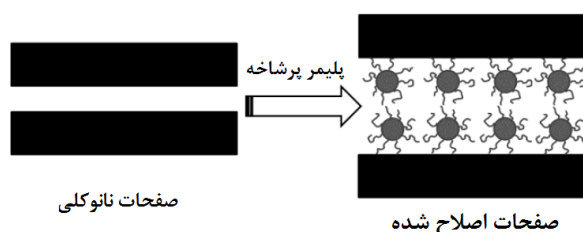
شکل ۱۲- پلیمر پرشاخه سنتز شده (الف) نسل ۳ و (ب) ۴ [۱۶].



شکل ۱۴- استحکام و مدول خمشی نمونه‌های خالص و اصلاح شده اپوکسی [۱۶].



شکل ۱۳- استحکام ضربه نمونه‌های خالص و اصلاح شده اپوکسی [۱۶].



شکل ۱۵- صفحات نانوکلی قبل و بعد از اصلاح با پلیمر پرشاخه: افزایش فاصله بین لایه‌ای [۳۳].

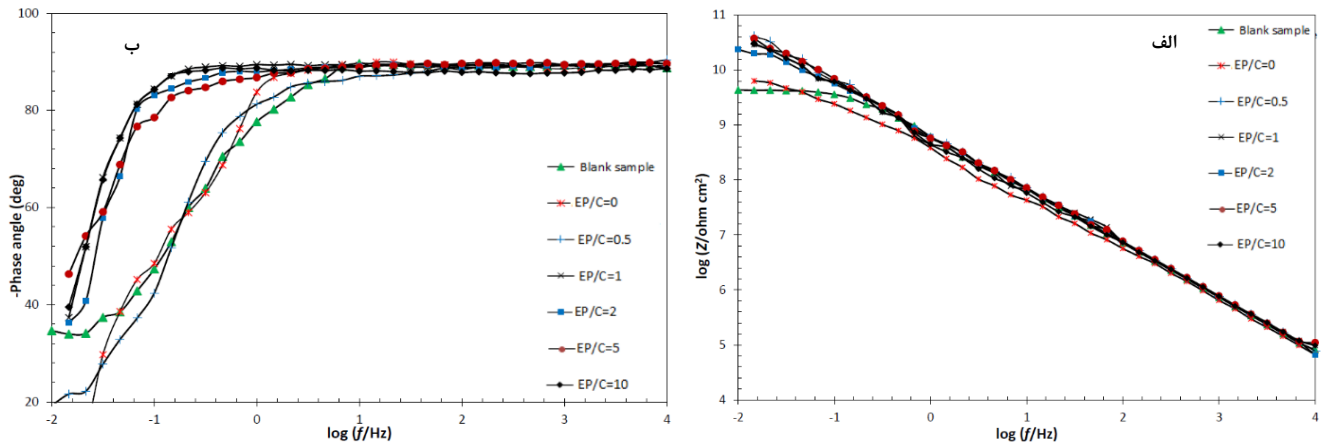
همانطور که نمودارها نشان می‌دهد، امپدانس در پایین‌ترین فرکانس بعد از ۲ روز غوطه‌وری برای همه پوشش‌ها 10^1 و زاویه فازی همچنان 90° - است که نشان‌دهنده رفتار خازنی پوشش‌ها است. با افزایش زمان غوطه‌وری محلول الکترولیت به آرامی به پوشش اپوکسی نفوذ کرده است (شکل ۱۶). نتایج EIS نشان داد که اضافه کردن ۱ درصد وزنی از نانوذرات اصلاح نشده به علت لایه‌برداری ضعیف نانوذرات رس خواص ضد خوردگی مناسبی را برای پوشش اپوکسی نشان نمی‌دهد.

۹- خواص ضد خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی دارای

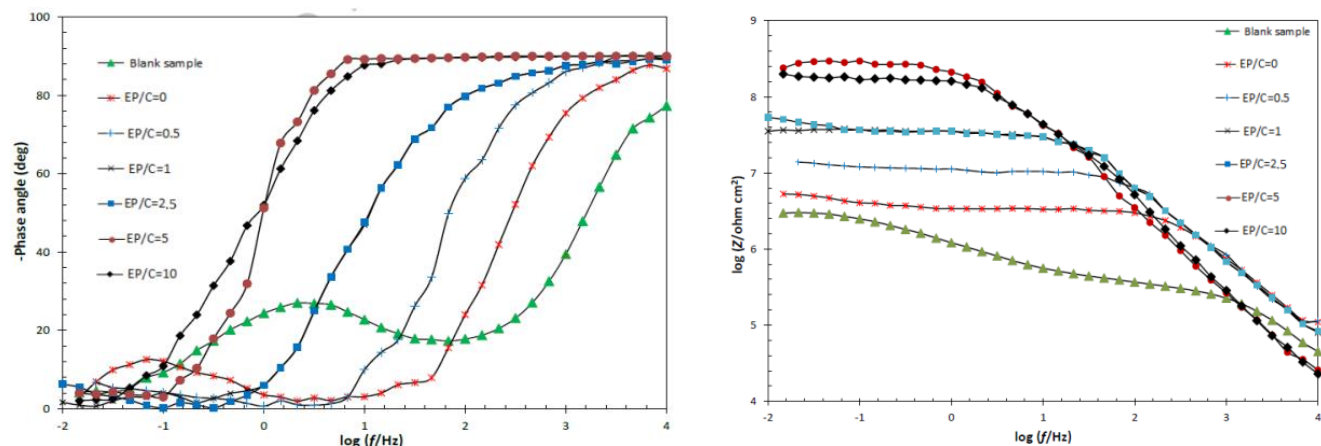
پلیمر پرشاخه

گنجایی و همکارانش [۳۳]، اصلاح سطحی نانوذرات رس^۱ با مقادیر مختلف پلیمر پرشاخه پلی استر-آمیدی را انجام دادند و خواص ضد خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی اپوکسی حاوی این نانوذرات اصلاح شده با پلیمر پرشاخه را بررسی کردند. نانوذرات رس با مقادیر مختلف پلیمر پرشاخه به رس (P/C= ۰.۵، ۱، ۲، ۵، ۱۰) اصلاح شدند (شکل ۱۵). نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی ۱ درصد وزنی از نانوذرات رس اصلاح شده با پلیمر پرشاخه و نانوذرات رس اصلاح نشده، برای ۲، ۳۰ و ۵۰ روز در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl غوطه‌ور شدند. منحنی‌های باد-نایکوئیست^۲ پوشش‌های مختلف در زمان‌های غوطه‌وری متفاوت در نمودارهای زیر آورده شده است.

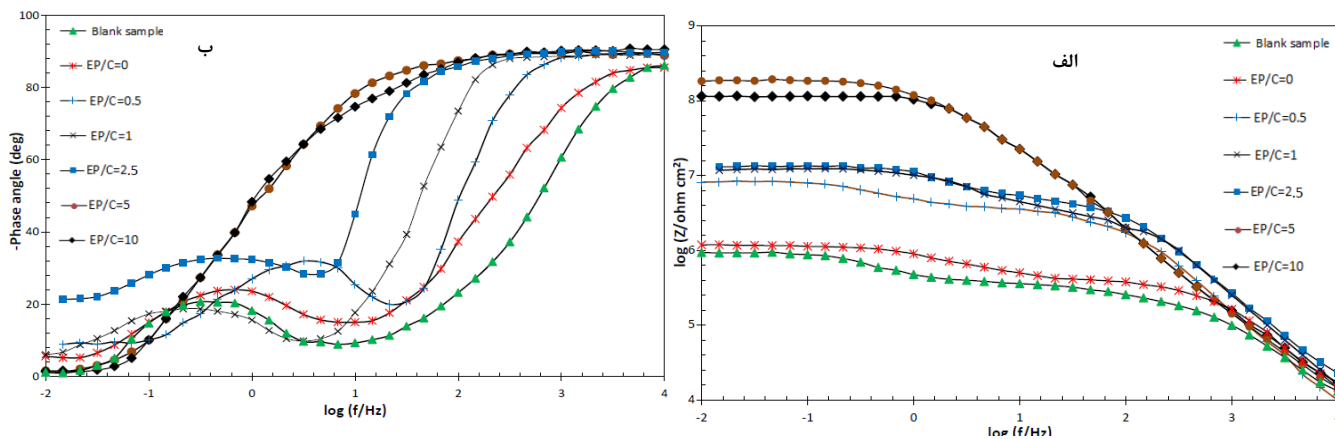
¹ Clay
² Bode-Nyquist



شکل ۱۶- منحنی‌های باد (امپدانس (الف) و زاویه فاز (ب)) پوشش‌های نانوکامپوزیتی اپوکسی بعد از ۲ روز غوطه‌وری [۳۳].



شکل ۱۷- منحنی‌های باد (امپدانس (الف) و زاویه فاز (ب)) پوشش‌های نانوکامپوزیتی اپوکسی بعد از ۳۰ روز غوطه‌وری [۳۳].



شکل ۱۸- منحنی‌های باد (امپدانس (الف) و زاویه فاز (ب)) پوشش‌های نانوکامپوزیتی اپوکسی بعد از ۵۰ روز غوطه‌وری [۳۳].

پوشش اپوکسی برای نانوذرات رس اصلاح‌شده با نسبت $P/C=5$ می‌باشد. در واقع نانوذرات رس اصلاح‌شده با این نسبت سد فیزیکی مطلوبی را برای پوشش اپوکسی ایجاد کردند که منجر به افزایش طول مسیر نفوذ مواد خورنده به پوشش شده است (شکل ۱۸).

اما اصلاح سطحی نانوذرات رس با پلیمر پرشاخه بهبود فوق‌العاده‌ای در خواص ضد خوردگی پوشش اپوکسی نشان داده است. زمانیکه نسبت P/C افزایش می‌یابد، مقاومت پوشش در برابر نفوذ الکترولیت نیز افزایش می‌یابد (شکل ۱۷). به طور کلی، نتایج نشان داد بیشترین افزایش در مقاومت به خوردگی

۱۰- اثر پلیمرهای پرشاخه بر روی واکنش‌های پخت بستر

رزینی

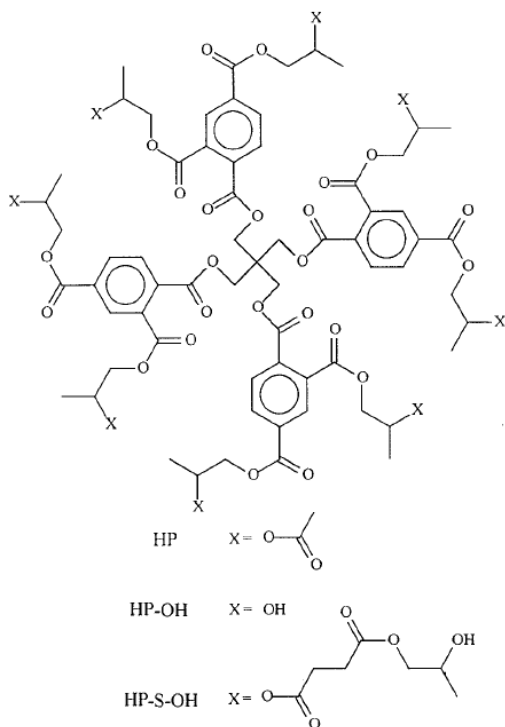
ژو و همکارانش^۱ [۳۴]، اثر سه نوع پلیمر پرشاخه پلی‌استری (شکل ۱۹) را بر روی سینتیک پخت رزین اپوکسی DGEBA در حضور m -فنیلن دی آمین به عنوان سخت‌کننده با DSC غیرهم‌دما بررسی کردند. نتایج این پژوهش نشان داد که اضافه کردن پلیمر پرشاخه پلی‌استری فرآیند پخت رزین را با سخت‌کننده آمینی بهبود می‌بخشد که در واقع با کاهش پیک دما در منحنی پخت و کاهش انرژی فعال‌سازی می‌باشد. شکل ۲۰، نمودارهای DSC اپوکسی خالص و حاوی پلیمر پرشاخه HBOH را در نرخ‌های حرارتی مختلف نشان می‌دهد.

T_i دمای پخت اولیه و T_p پیک دمایی است که با افزایش نرخ حرارتی، افزایش می‌یابد. در یک نرخ حرارتی یکسان، T_p گرمازا با اضافه کردن پلیمر پرشاخه به مخلوط کاهش می‌یابد (جدول ۳).

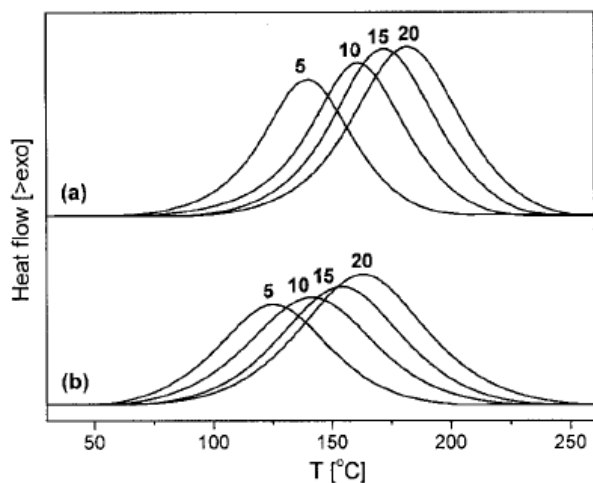
نتایج این پژوهش نشان داد که با اضافه کردن پلیمرهای پرشاخه، فعالیت گروه‌های اپوکسی بهبود می‌یابد، این در حالی است که افزودن پلیمرهای خطی واکنش اپوکسی با آمین را سخت‌تر می‌کند. کاهش گرانیوی بستر پلیمری و اضافه کردن افزودنی‌های الکترون‌دوست، باعث تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی با گروه‌های اپوکسی می‌شود که در نتیجه واکنش‌پذیری را افزایش می‌دهد [۳۴].

در مطالعه‌های دیگر، سانیتاگو^۲ و همکارانش [۳۵]، اثر مقدار گروه‌های انتهایی هیدروکسیل را در پلیمر پرشاخه پلی‌گلیسیدول بر روی پخت و ریخت‌شناسی رزین اپوکسی DGEBA بررسی کردند (شکل ۲۱). در این مطالعه دو نوع پلیمر پرشاخه با تفاوت در تعداد گروه‌های هیدروکسیل به کار گرفته شدند. همچنین هر دو نوع پلیمر در درصد‌های وزنی ۲، ۵ و ۱۰ استفاده شدند. پلیمر پرشاخه پلی‌گلیسیدول (PG) با میانگین گروه‌های عاملی ۱۰۰ هیدروکسیل در یک مولکول و نوع دوم با گروه‌های بنزوئیل (PGBz) با میانگین گروه‌های عاملی ۳۰ هیدروکسیل در یک مولکول سنتز شدند. گروه‌های انتهایی هیدروکسیل پلیمر پرشاخه، نه تنها می‌تواند به عنوان عامل انتقال به زنجیر^۳ عمل می‌کند، بلکه می‌تواند سبب تشکیل آسان‌تر پلیمری شود و درصد تبدیل را در نقطه ژل کاهش دهد.

جدول ۴ داده‌های به دست آمده از DSC را برای نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد [۳۵]. داده‌های به دست آمده نشان می‌دهد که درصد تبدیل در نقطه ژل برای نمونه‌های حاوی PG با افزایش درصد وزنی این پلیمر، به صورت قابل توجهی افزایش می‌یابد، اما برای نمونه‌های حاوی PGBz تقریباً ثابت و به آرامی در حال افزایش است. به عبارتی استفاده از PG با تعداد زیادی گروه انتهایی هیدروکسیل باعث انتقال به زنجیر می‌شود و همچنین غلظت بالای گروه‌های هیدروکسیل سبب شبکه‌ای شدن با تعداد زیادی از زنجیرهای در حال رشد می‌شود.



شکل ۱۹- پلیمرهای پرشاخه پلی‌استری استفاده شده در این مطالعه [۳۴].



شکل ۲۰- نمودار DSC نمونه (a) اپوکسی خالص و (b) HBOH در نرخ‌های حرارتی مختلف [۳۴].

جدول ۳- مشخصات پخت نمونه‌های ارزیابی شده با DSC [۳۴].

		نرخ گرمایی (°C/min)			
نمونه	ویژگی	۵	۱۰	۱۵	۲۰
Epoxy	T_i	۵۴/۹	۵۸/۶	۷۲/۷	۸۰/۹
	T_p	۱۴۰	۱۶۰/۷	۱۷۲	۱۸۲
HBOH	T_i	۵۳/۴	۵۴/۸	۵۸/۵	۷۰/۴
	T_p	۱۲۲/۸	۱۴۱	۱۵۴/۱	۱۶۲/۶
HBSOH	T_i	۴۸/۹	۵۶/۵	۶۱/۱	۶۵/۳
	T_p	۱۲۹/۸	۱۴۷/۹	۱۵۵/۸	۱۶۸/۲

¹Xu
² Santiago
³ Chain Transfer Agent

این در حالی است که در PGBz به علت کمتر بودن غلظت گروه‌های هیدروکسیل، اثر انتقال به زنجیر کمتر است و در نتیجه برای رشد شبکه حضور PGBz اثر چندانی ندارد.

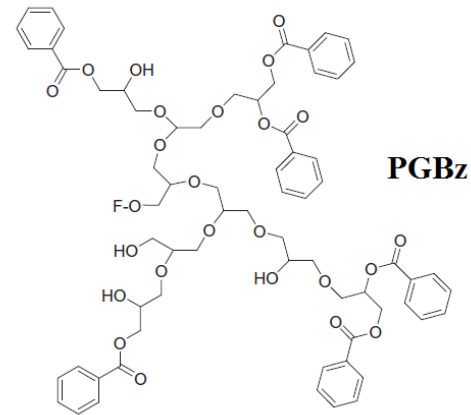
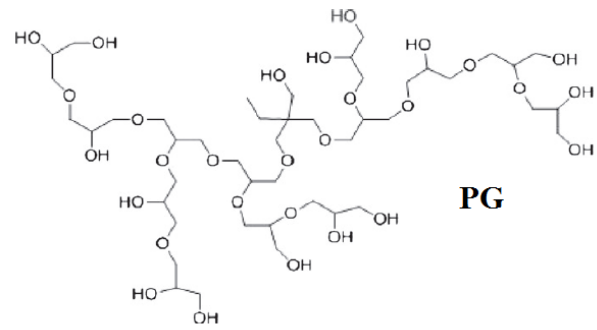
به طور کلی اضافه کردن PG و PGBz فرآیند پخت نانوکامپوزیت را آهسته‌تر می‌کند و منجر به تشکیل مواد با چگالی شبکه‌ای کمتر می‌شود که در واقع مربوط به شرکت کردن گروه‌های هیدروکسیل انتهایی پلیمرهای پرشاخه در فرآیند پخت با واکنش‌های انتقال به زنجیر می‌باشد [۳۵].

۱۱- بررسی سایر خواص

علاوه بر خواص ذکر شده، پژوهش‌های بسیاری بر روی بهبود خواص دی الکتریک [۳۶]، خواص حرارتی و گرمایی [۳۷] و خواص الکتریکی [۳۸] نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی پلیمرهای پرشاخه انجام گرفته است، که در این مقاله نمی‌گنجد.

۱۲- نتیجه گیری

به طور کلی برای بهبود خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمری، استفاده از پلیمرهای پرشاخه در فرمول‌بندی چه به عنوان سخت‌کننده رزین و چه به عنوان اصلاح‌کننده نانوذره در بستر پلیمری، یک روش بسیار موثر می‌باشد. استفاده از این پلیمرها در پوشش‌های نانوکامپوزیتی بر پایه اپوکسی از شکنندگی ذاتی رزین اپوکسی می‌کاهد و خاصیت انعطاف‌پذیری به این پوشش‌ها می‌دهد. همچنین نتایج آزمون ضربه انواع مختلف این نوع پوشش‌ها حاکی از افزایش مقاومت به ضربه و افزایش مقاومت کششی این نانوکامپوزیت‌ها نسبت به رزین خالص می‌باشد. همچنین نتایج پژوهش‌ها نشان داده است که استفاده از پلیمرهای پرشاخه در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی، خواص ضدخوردگی این پوشش‌ها را نیز تا حد زیادی بهبود می‌بخشد. اما استفاده از پلیمرهای پرشاخه در این پوشش‌ها یک مقدار بهینه دارد که بیشتر از آن مقدار سبب تجمع و پخش نامناسب این پلیمرها می‌شود و خواص نامطلوبی را ایجاد خواهد کرد. بنابراین رسیدن به مقدار بهینه مورد استفاده از پلیمرهای پرشاخه در نانوکامپوزیت‌های پلیمری بسیار مهم است.



شکل ۲۱- پلیمرهای پرشاخه PG و PGBz [۳۵].

جدول ۴- داده‌های DSC نمونه‌های مورد آزمایش [۳۵].

نمونه	$\Delta H_{total}(J/g)$	$\Delta H_{total}(kJ/ee)$	$Tg^{\infty} (^{\circ}C)$	$X_{gel,2}$
DGEBA	۵۲۵	۱۰۰	۱۳۵	۰.۲
DG-PG-2	۵۶۶	۱۱۰	۱۰۸	۰.۳۸
DG-PG-5	۵۵۱	۱۱۱	۱۰۸	۰.۴۴
DG-PG-10	۵۰۷	۱۰۷	۱۰۹	۰.۴۸
DG-PGBz-2	۵۲۳	۱۰۲	۱۲۵	۰.۱۶
DG-PGBz-5	۵۰۰	۱۰۰	۱۱۹	۰.۱۷
DG-PGBz-10	۴۸۹	۱۰۴	۱۰۹	۰.۲

* Δh_{total} : گرمای میانگین واکنش در نرخ‌های حرارتی مختلف

* T_{gel} : دمای پخت میانگین نمونه‌ها در نرخ‌های حرارتی مختلف

* $X_{gel,2}$: درصد تبدیل در نقطه ژل شدن (اندازه‌گیری شده در $2 \frac{^{\circ}C}{min}$)

۱۳-مراجع

1. R. S. Bauer, "Epoxy resin chemistry": ACS Publications, 1979.
2. R. Drake, D. Egan, and W. Murphy, "Elastomer-modified epoxy resins in coatings applications," ACS Publications, 1983.
3. B. H. Jones, D. R. Wheeler, H. T. Black et al., "Stress Relaxation in Epoxy Thermosets via a Ferrocene-Based Amine Curing Agent," Macromolecules, 50, 5014-5024, 2017.
4. J. M. Misasi, Q. Jin, K. M. Knauer et al., "Hybrid POSS-Hyperbranched polymer additives for simultaneous reinforcement and toughness improvements in epoxy networks," Polymer, 117, 54-63, 2017.
5. D. Laouachedi, B. Bezzazi, C. Aribi, "Elaboration and

- characterization of composite material based on epoxy resin and clay fillers," *Appl.Rsc.Technol.*, **2017**.
6. H. Yao, S. A. Hawkins, H.-J. Sue, "Preparation of epoxy nanocomposites containing well-dispersed graphene nanosheets," *Compos.Sci.Technol.*, 46,161-168, **2017**.
 7. P. Chu, H. Zhang, J. Zhao et al., "On the volume resistivity of silica nanoparticle filled epoxy with different surface modifications," *Composites Part A.* 99, 139-148, **2017**.
 8. S. Ponyrko, L. Kobera, J. Brus et al., "Epoxy-silica hybrids by nonaqueous sol-gel process," *Polymer*, 54, 6271-6282, **2013**.
 9. Y. Luo, X. Cheng, X. Zhang et al., "Fabrication of a three-dimensional reinforcement via grafting epoxy functionalized graphene oxide onto carbon fibers," *Matter.lett.*,209, 463-466, **2017**.
 10. U. Šebenik, M. Krajnc, "Epoxy emulsions stabilized with reactive bio-benzoxazine surfactant from epoxidized cardanol for coatings," *Eur.Polym.J.*,81,138-151, **2016**.
 11. A. Saikia, N. Karak, "Renewable resource based thermostable tough hyperbranched epoxy thermosets as sustainable materials," *Polym.Degrad.Stab.*,135, 8-17, **2017**.
 12. R. Mezzenga, J. Månson, "Thermo-mechanical properties of hyperbranched polymer modified epoxies," *J.Mater.Sci.Technol.*,36,4883-4891, **2001**.
 13. D. Ratna, "*Handbook of thermoset resins*", ISmithers Shawbury, England, **2009**.
 14. L. Boogh, B. Pettersson, and J.-A. E. Månson, "Dendritic hyperbranched polymers as tougheners for epoxy resins," *Polymer*, 40, 2249-2261, **1999**.
 15. J.-P. Pascault, R. J. Williams, "*Epoxy polymers: new materials and innovations*", John Wiley & Sons, **2009**.
 16. M. G. Sari, B. Ramezanzadeh, M. Shahbazi et al., "Influence of nanoclay particles modification by polyester-amide hyperbranched polymer on the corrosion protective performance of the epoxy nanocomposite," *Corros.Sci.*,92, 62-172, **2015**.
 17. S. Li, C. Cui, H. Hou et al., "The effect of hyperbranched polyester and zirconium slag nanoparticles on the impact resistance of epoxy resin thermosets," *Composites Part B*, 79, 342-350, **2015**.
 18. B. Ellis, "*Chemistry and technology of epoxy resins*", Springer, **1993**.
 19. E. Petrie, "*Epoxy adhesive formulations*", McGraw Hill Professional, **2005**.
 20. V. Mittal, "*Polymer Nanocomposite Coatings*", CRC Press, **2013**.
 21. G. M. Kontogeorgis, S. Kiil, "*Introduction to Applied Colloid and Surface Chemistry*", John Wiley & Sons, **2016**.
 22. V. Mittal, "*Surface modification of nanoparticle and natural fiber fillers*", John Wiley & Sons, **2015**.
 23. T. C. Le, "Computational simulation of hyperbranched polymer melts under shear," Swinburne University of Technology, Centre for Molecular Simulation, **2010**.
 24. D. A. Tomalia, "Birth of a new macromolecular architecture: dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic polymer chemistry," *Prog.Polym.Sci.*, 30, 294-324, **2005**.
 25. م.شكراله نيا روشن، س.باستانی، م.گنجایی ساری، "اصلاح سطحی و مشخصه یابی پلیمر پرشاخه پلی استر آمیدی با استفاده از مرکاپتوسیلان به روش سل-ژل"، نشریه علمی-پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۱۱، ۶۶-۵۹، **۱۳۹۶**.
 26. D. A. Tomalia, J. M. Frechet, "*Dendrimers and other dendritic polymers*", Wiley Online Library, **2001**.
 27. D. Yan, C. Gao, H. Frey, "*Hyperbranched polymers: synthesis, properties, and applications*", John Wiley & Sons, **2011**.
 28. S. Li, Q. Wu, C. Cui et al., "Synergetic reinforcements of epoxy composites with glass fibers and hyperbranched polymers," *Polym.Compos.*, **2017**.
 29. L. Luo, Y. Meng, T. Qiu et al., "An epoxy-ended hyperbranched polymer as a new modifier for toughening and reinforcing in epoxy resin," *J.Appl.Polym.Sci.*, 130, 2, 1064-1073, **2013**.
 30. F. L. Jin, S. J. Park, "Thermal properties and toughness performance of hyperbranched-polyimide-modified epoxy resins," *J.Polym.Sci.,Part B: Polym.Phys.*,44, 23, 3348-3356, **2006**.
 31. M. G. Sari, B. Ramezanzadeh, A. S. Pakdel et al., "A physico-mechanical investigation of a novel hyperbranched polymer-modified clay/epoxy nanocomposite coating," *Prog.Org.Coat.*, 99,263-273, **2016**.
 32. M. Zhang, H. Yan, X. Yang et al., "Effect of functionalized graphene oxide with a hyperbranched cyclotriphosphazene polymer on mechanical and thermal properties of cyanate ester composites," *Rsc Advances*,4, 45930-45938, **2014**.
 33. D. M. Dhevi, S. Jaisankar, M. Pathak, "Effect of new hyperbranched polyester of varying generations on toughening of epoxy resin through interpenetrating polymer networks using urethane linkages," *Eur. Polym.J.*, 49, 3561-3572, **2013**.
 34. G. Xu, W. Shi, S. Shen, "Curing kinetics of epoxy resins with hyperbranched polyesters as toughening agents," *J.Polym.Sci.,Part B: Polym.Phys.*, 42, 2649-2656, **2004**.
 35. D. Santiago, M. Morell, X. Fernández-Francos et al., "Influence of the end groups of hyperbranched poly (glycidol) on the cationic curing and morphology of diglycidylether of bisfenol A thermosets," *React.Funct.Polym.*, 71, 4, 380-389, **2011**.
 36. X. Huang, P. Peng, W. Peng et al., "Thermal conductivity and dielectric properties of epoxy composites with hyperbranched polymer modified boron nitride nanoplatelets." *International Conference on. IEEE.* 1089-1092, **2012**.
 37. J. Yu, X. Huang, L. Wang et al., "Preparation of hyperbranched aromatic polyamide grafted nanoparticles for thermal properties reinforcement of epoxy composites," *Polym.Chem.*, 2,1380-1388, **2011**.
 38. R. Atif, I. Shyha, F. Inam, "Mechanical, thermal, and electrical properties of graphene-epoxy nanocomposites—A review," *Polymers*, 8, **2016**.