



## تأثیر نفوذ آب بر دوام پوشش‌ها و نانو کامپوزیت‌ها

فروزان غلامیان<sup>۱</sup>، سارا غریبان لواسانی<sup>۲\*</sup>، فریده باتقوا<sup>۳</sup>، ابوالقاسم مروجی<sup>۴</sup>، زهرا رنجبر<sup>۳</sup>

۱. دانشیار، گروه شیمی و مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵

۲. کارشناس ارشد، گروه شیمی و مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵

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

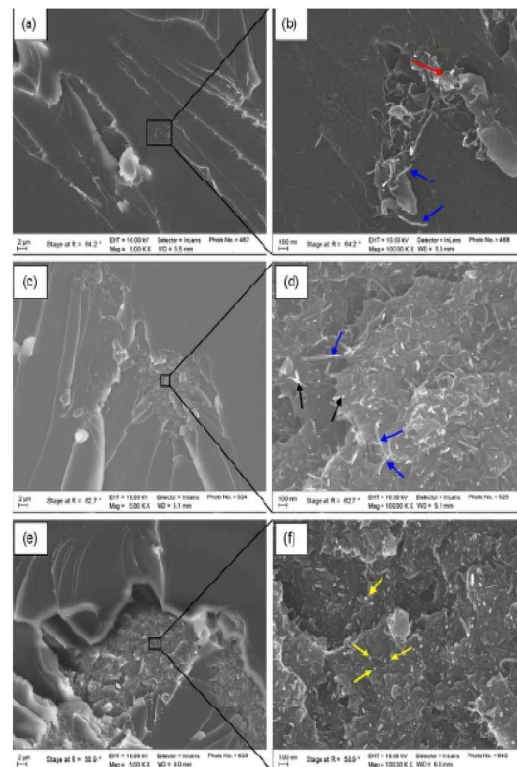
تاریخ دریافت: ۹۱/۱/۱۵ بازبینی ۱: ۹۱/۲/۹ بازبینی ۲: ۹۱/۳/۲۲ بازبینی ۳: ۹۱/۴/۳ تاریخ پذیرش: ۹۱/۴/۵

### چکیده

در این فرآیند دوام پوشش‌ها و نانو کامپوزیت‌ها در آب دریا و محیط‌های گرم بررسی مورد مطالعه قرار گرفته است این مسأله به منظور مطالعه تأثیر آب دریا و دما بر خواص ساختاری در پوشش‌های اپوکسی و پلی یورتان انجام شده است. تأثیر این عوامل بر جذب آب، نفوذ نمک، پیوندهای فیزیکی و شیمیایی در سطح و تخریب خواص مکانیکی مطالعه شده است. موارد مورد آزمایش شامل زمان غوطه‌وری، دمای غوطه‌وری و تأثیر ترکیبات مختلف می‌باشد. با افزایش زمان و دمای غوطه‌وری، جذب آب افزایش می‌یابد. رطوبت منجر به تورم، شکست پیوند شیمیایی بین زمینه و رنگدانه‌ها در سطح و کاهش چسبندگی و خواص مکانیکی می‌شود. همچنین در دمای بالاتر سازوکار تخریب در پوشش پلی‌یورتان شدت می‌یابد ولی برای پوشش اپوکسی تغییر قابل ملاحظه‌ای در مدول و مقاومت کششی مشاهده نمی‌شود. لاستیکی شدن به علت جذب رطوبت نیز به نرم‌شدگی کامپوزیت می‌شود. در نانو کامپوزیت‌های آمایش شده به علت بالاتر رفتن چگالی شبکه‌ای شدن و ایجاد پیوندهای بیشتر دارای مقاومت بالاتری در برابر نفوذ آب هستند، در نتیجه امروزه به‌طور گسترده‌ای در آنها استفاده می‌شود.

### واژه‌های کلیدی

دوام، پوشش، نانو کامپوزیت، آب دریا.



۱- مقدمه

پوشش‌های کامپوزیتی دسته وسیعی از مواد هستند که بنا به کاربرد خاصی که برای آنها در نظر گرفته می‌شود دارای شکل‌ها و انواع مختلفی می‌باشند. آنها به علت استحکام بالا، وزن کمتر و خاصیت ضد خوردگی بهتر نسبت به دیگر مواد کاربرد زیادی در صنایع هوافضا، خودروسازی، کشتی‌سازی، شیمیایی، الکتریکی و ورزشی دارند. پدیده‌ای که برای انواع کامپوزیت‌ها رخ می‌دهد پیرشدگی<sup>۱</sup> است که عبارت است از تغییر در خواص ماده، با گذشت زمان که عموماً به‌کندی در دمای معمولی و با سرعت دردهای بالا صورت می‌پذیرد. این پدیده شامل یک فرآیند نسبتاً پیچیده و برگشت ناپذیر فیزیکی است که در انواع کامپوزیت‌ها رخ می‌دهد. چرا که بسیاری از آنها شامل مخلوطی از مواد مختلفی هستند که در طی زمان بر هم اثر گذاشته و تحت شرایط مختلف تغییراتی در آن رخ می‌دهد. تمام کامپوزیت‌ها در اثر دما در طول زمان انبساطی تغییراتی را از خود نشان خواهند داد. حتی اگر کامپوزیت در معرض دمای بالا هم واقع نشده باشد، واکنش‌های کندی وجود دارد که موجب تخریب کامپوزیت‌ها می‌شود [۱].

نانو کامپوزیت‌های پلیمری دسته جدیدی از مواد کامپوزیتی هستند که در آنها اجزائی با طبیعت معدنی و اندازه‌های بسیار کوچک (در ابعاد نانو) و با ساختاری مختلف مانند اکسیدهای فلزی با ساختاری سه بعدی [۲]، خاک رس با ساختاری لایه‌ای و دوبعدی [۳] و نانو لوله‌های کربنی با ساختاری یک بعدی [۴] به‌عنوان جزء تقویت‌کننده در زمینه‌های پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرند. تلاش‌های اخیر برای کوچک‌سازی اندازه پرکننده‌ها<sup>۲</sup> به‌منظور بارگذاری بهتر و نیز رسیدن به خواص فیزیکی و مکانیکی بالاتر صورت گرفته است. بعد از معرفی مواد پرکننده نانویی روندی منطقی از ساخت مواد شکل گرفته است که خواص فوق‌العاده‌ای را به وجود آورند [۵]. اگرچه نانو مواد جایگاهی به‌عنوان دسته‌بندی متمایز و مرتبه قابل توجهی از مباحثات و تفکرات را بین محققان ندارد [۶]، اما نانو کامپوزیت‌ها پیشرفت قابل ملاحظه‌ای را در خواص مکانیکی و فیزیکی در مقایسه با کامپوزیت‌های معمولی داشته‌اند چرا که دارای انقباض کمتر و مقاومت فرسایشی بالاتری هستند [۸، ۷]. میزان استفاده از این مواد به‌عنوان جزء تقویت‌کننده خیلی کم (غالباً کمتر از ۶٪ وزنی) است. بنابراین نانو کامپوزیت‌ها ترکیبی از دو مفهوم کامپوزیت و مواد نانو ذره هستند. نانو کامپوزیت‌ها دارای خواص برجسته‌ای مانند موارد زیر می‌باشد: سختی و استحکام بالا با وزن بسیار کم در مقایسه با کامپوزیت‌های سنتی، افزایش خواص مکانیکی در دو بعد در نانو کامپوزیت‌هایی که در آنها از نانو ذرات با ساختار دو بعدی استفاده شده بدون استفاده از ساختارهای کامپوزیتی لایه‌ای، داشتن خواص عالی در برابر نفوذ گازها و به‌کار نبردن روش‌های سنتی مانند استفاده از لایه‌های زیاد (افزایش مقاومت در برابر نفوذ گازها با استفاده از نانو ذرات خاک رس به‌علت ساختار صفحه‌ای این ذرات و ایجاد بی‌منظمی می‌باشد) راحتی فرآیند بازیافت.

و فاز تقویت‌کننده استفاده شده دارای ضخامت کم در حد ۱ نانومتر است و ضخامت کمتر نسبت به طول موج نور تابیده منجر به عبور نور شده و در نتیجه باعث شفاف به نظر رسیدن می‌شود [۹]. همچنین به دلیل استفاده از نانو ذرات در مقیاس کم سطح قطعات رنگ شده نیز خوب به نظر می‌آیند [۱۱-۱۰]. همچنین نانو کامپوزیت‌ها ضریب انبساط حرارتی پایینی را دارا می‌باشند [۱۲].

مجموعه این خواص سبب شده است که این دسته از مواد توسط دولت‌ها، مراکز تحقیقاتی، دانشمندان و صنعت بسیار مورد توجه قرار گیرد [۱۳]. تحقیقات بسیاری برای ساخت محصولات کامپوزیتی با استفاده از پرکننده‌های نانو انجام شده است. به عنوان مثال اضافه کردن مقدار کمی نانو سیلیکا می‌تواند به‌طور قابل ملاحظه‌ای خواص مکانیکی کامپوزیت را افزایش دهد. تیان<sup>۳</sup> [۱۴] با اضافه کردن ۲/۵٪ - ۱ سیلیکا مقاومت شکست را در مقایسه با کامپوزیت‌های معمولی افزایش داده است. وی این نتیجه را، اثر تقویت حاصل از پخش‌شدگی و تشکیل فاز یکنواخت می‌داند. با توجه به انباشتگی<sup>۴</sup> نانو ذرات، ذرات به شکل پیچیده خوشه‌ای تجمع می‌یابند و با اندازه میکرو باعث می‌گردد که کامپوزیت با ذرات میکرو رفتار کند [۱۵]. به منظور جلوگیری از این مطلب باید نانو ذرات، فاز یکنواخت‌تری را با ماده‌ای با گرانشی کمتر مثل عامل پیوندی<sup>۵</sup> که منطقه غنی شده از پرکننده در زمینه نامیده می‌شوند، تشکیل دهد [۱۶]. برای مثال خوشه‌های تجمع یافته نانو ذرات به وسیله عامل پیوندی سیلان پخش می‌شوند [۱۷] که این ماده باعث برافیت کامپوزیت تهیه شده با میکرو پرکننده‌ها و همچنین خواص فیزیکی و مکانیکی بهتری ماده می‌شود [۱۸]. مشارکت نانو پرکننده‌ها و عامل پیوندی منجر به پیوندهای ساختار یافته‌تر در کامپوزیت می‌شود [۱۹]. پیوند سیلان‌های، بین پرکننده‌های سیلیکایی و عامل پیوندی سیلان با واکنش تراکمی بین گروه‌های سیلانول در روی سطح سیلیکا و عامل پیوندی سیلان آبکافت شده، تشکیل می‌شوند [۲۰، ۲۱]. به‌طور هم‌زمان گروه کربونیل عامل پیوندی سیلان، تشکیل پیوند کووالانسی و هیدروژنی بین ساختار رزین و شبکه سیلان‌دار شده را بین رزین / پرکننده آغاز می‌کند. متعاقباً پایداری سیلان تشکیل لایه‌ای چسبنده بین خود باشد سیلان و متناسب با آن پیوند هیدروژنی، بر پایداری آبی و جلوگیری از تخریب سریع در برابر آب به‌شدت تاثیرگذار است [۲۲]. بررسی انواع تخریب از دیر زمان مورد توجه محققان بوده است. از بین رفتن سلولز در چوب، لاستیک در تایر ماشین‌ها و ترک خوردن و زرد شدن پوشش‌ها، از مثال‌هایی هستند که می‌توان نام برد. انواع فرآیندهای تخریبی، بسته به شرایط محیطی مورد استفاده، تاریخچه ساخت و ساختار آنها متفاوت هستند و همگی نقش مکملی را در کنترل مرحله تعیین‌کننده سرعت کلی تخریب ایفا می‌کنند. امروزه، با وجود شناخته شدن تخریب و اکسایش پلیمرهای طبیعی، سازوکار تخریب آنها به‌طور کامل مشخص نیست (برای مثال پشم و سلولز). تخریب‌ها می‌تواند منجر به مسائل دیگری از جمله قابلیت شعله‌وری، ناپایداری، آبکافت و رها شدن اسید شود که در استرهای سلولزی رخ می‌دهد. در حقیقت هر گونه درک اساسی در مورد سازوکار این فرآیندها، طی سال‌های اخیر حاصل گردیده است. عوامل موثر بر پیرشدگی مواد شامل زمان، دما (تغییرات آن)، برهم‌کنش بین ترکیبات، وجود ناخالصی شبکه‌ای، نقص شبکه‌ای و رطوبت است. با ورود ترموپلاستیک‌های مصنوعی نوین مسایل جدید بسیاری در مورد تخریب آشکار گردیده است، چرا که هر یک در نوع و پیچیدگی متفاوت هستند، برای مثال پلی متیل متاکریلات در دماهای بالا تقریباً ۱۰۰٪ به منومر، واپیلمریزه<sup>۶</sup> می‌شود. همچنین، پلی وینیل کلراید<sup>۷</sup> با

<sup>3</sup> Tian

<sup>4</sup> Agglomeration

<sup>5</sup> Coupling agent

<sup>6</sup> depolymerization

<sup>7</sup> PVC

<sup>1</sup> Aging

<sup>2</sup> filler

همچنین آب می‌تواند خواص توده کامپوزیت را به وسیله تغییر دمای انتقال شیشه‌ای، غلبه بر ترک‌ها یا به وسیله واکنش‌های شیمیایی تغییر دهد. تنها چسب‌های اپوکسی هستند که تنها تحت شرایط خیلی سخت آب‌کافت می‌شوند. کامپوزیت‌ها پس از استفاده طولانی مدت، به واسطه اثرات محیطی تخریب می‌شوند. این اثرات شامل:

(۱) از دست رفتن قدرت فاز تقویت کننده به واسطه فشار خوردگی.

(۲) از دست رفتن چسبندگی و کاهش قدرت پیوند برهم‌کنش زمینه/الیاف

(۳) تخریب شیمیایی مواد زمینه

(۴) شتاب تخریب ایجاد شده با ترکیب اثر دما و محیط شیمیایی [۳۱]

مطالعات بسیاری درباره اثر عوامل محیطی بر نگهداری طولانی مدت کامپوزیت‌ها [۳۲-۳۳] ارائه شده است. همچنین اهمیت درک سازوکار جذب آب و ماهیت اثر آب در رزین اپوکسی نیز بسیار بررسی شده است. آب در دو حالت مختلف در رزین مشبک گرماسخت ظاهر می‌شود [۳۴، ۳۵]: آب پیوند داده شده و آب پیوند نداده. آب پیوند نداده، می‌تواند در حجم آزاد مولکول ظاهر و به‌عنوان آب آزاد تلقی شود. همچنین مولکول آب می‌تواند به‌طور شیمیایی با مولکول‌های آب‌دوست (برای مثال مولکول‌های حاوی گروه‌های هیدروکسیل) پیوند شیمیایی برقرار کند [۳۶]. یک تحقیق سیستماتیک توسط سولس و همکارانش<sup>۲</sup> [۳۷] برای تعیین میزان سهم حجم آزاد و برهم‌کنش‌های قطبی، در پیش بردن تعادل رطوبت سیستم‌های مختلف اپوکسی-آمین انجام شده است. آنها به کمک دستگاه PALS<sup>۳</sup> گزارش دادند که آب آزاد و پیوند داده در حال رقابت هستند و منوال رقابت به شدت وابسته به توپولوژی سیستم اپوکسی-آمین و چگالی شبکه‌ای شدن دارد. همان نویسنده [۳۸] گزارش داده است که سینتیک جذب آب در سیستم رزین مستقل از حجم آزاد است. در ادامه آنها فرض کردند که حجم آزاد در پلیمر تنها در پله آغازین (پلیمر خشک) در فرآیند نفوذ شرکت می‌کند و بر هم‌کنش قطبی، سینتیک جذب را در سیستم رزین اپوکسی-آمین تحت تاثیر قرار می‌دهد. تجمع پیوند هیدروژنی بین مکان‌های قطبی در مولکول‌های اپوکسی و آب نیز سینتیک نفوذ را تنظیم می‌کند [۳۹]. در تحقیق دیگری لی و همکاران<sup>۴</sup> [۴۰] سازوکار جذب را بررسی و بیان کردند که محتوای تعادل جذب آب یک سیستم اپوکسی خاص به شدت به محتوای حجم آزاد آن بستگی دارد. همچنین لوکاس<sup>۵</sup> و ژو<sup>۶</sup> [۴۱] پیشنهاد دادند که دو نوع واکنش اصلی برای آب جذب شده در رزین اپوکسی وجود دارد در حالی که آپیکلا و همکارانش<sup>۷</sup> [۴۲] پیشنهاد دادند سه نوع واکنش آب با رزین اپوکسی وجود دارد که شامل موارد زیر است:

(الف) تشکیل محلولی از پوشش و حل شونده

(ب) جذب گروه‌های آب‌دوست با پیوند هیدروژنی

(ج) جذب در حفره‌های ساختار شیشه‌ای

همچنین آنها دریافتند که با قرار گرفتن در دمای بالاتر و زمان طولانی‌تر

یک سازوکار سلسله وار تخریب می‌شود و تولید مواد پلیمری اشباع نشده و بخارات اسید کلریدریک می‌کند. هر عاملی که باعث تغییر وزن مولکولی کامپوزیت‌ها شود، می‌تواند برخی خواص آنها را به‌طور قابل ملاحظه‌ای تغییر دهد. مقادیر اندکی از ناخالصی‌ها و آلاینده‌ها می‌تواند سبب تخریب زنجیره پلیمری شود، هیدروپراکسیدها، در بسیاری از کامپوزیت‌ها، یکی از مهم‌ترین اجزای شروع کننده تخریب واکنش‌های اکسایشی هستند. تغییراتی که در کامپوزیت هنگام تخریب رخ می‌دهد، بسته به نوع فرآیند تخریبی صورت گرفته، از راه‌های متعددی آشکار می‌گردد. در تحقیق پیش رو فرآیندهای تخریبی، بنا به کاربرد روز افزون کامپوزیت‌ها به‌عنوان پوشش در آب دریا و به دنبال آن نانو کامپوزیت‌ها به‌طور اجمالی بررسی شده است.

### ۱-۱- تخریب با آب (تخریب هیدرولیکی)

یکی از کاربردهای کامپوزیت‌ها در تهیه پوشش‌های دریایی است. طراحی و ساخت سازه‌های دریایی و همچنین نیاز به بازسازی و تعمیر سازه‌های موجود، انجام تحقیقات وسیعی درباره روش‌های کنترل فرآیندهای پیرشدگی این سازه‌ها را ضروری ساخته است. به‌طور کلی، سازه‌های دریایی از قبیل کشتی‌ها، سکوها ثابت و شناور، پل‌ها، اسکله‌ها از فولاد ساخته می‌شوند. این سازه‌ها در معرض محیط خورنده دریایی قرار می‌گیرند. در چنین حالتی فولاد به شدت تمایل دارد که به حالت اولیه خود، یعنی اکسید آهن، بازگردد. بنابراین، با استفاده از اصلاحات می‌توان از این بازگشت جلوگیری کرد [۲۴-۲۳]. یکی از متداول‌ترین روش‌های حفاظت سازه‌های دریایی به کارگیری پوشش‌های آلی است. این پوشش‌ها به شکل لایه نازکی با ضخامت ۵۰۰-۱۲۵ μm روی سطح فلز قرار می‌گیرد و از تماس عوامل خورنده محیطی با فلز جلوگیری می‌کنند. این پوشش‌ها هیچ نقشی در افزایش استحکام سازه نداشته و تنها باعث حفظ استحکام آن طی مدت بهره‌برداری می‌شوند. چسبندگی، سختی، مقاومت در برابر مواد شیمیایی، آب، رطوبت، پرتوهای خورشیدی، نفوذ یون‌ها و گازها از جمله خواصی هستند که باید این پوشش‌ها داشته باشند [۲۶-۲۵]. تحقیقات وسیعی به منظور تأثیر آب بر خواص مکانیکی کامپوزیت اپوکسی صورت گرفته است [۲۸-۲۷]. آب، نور فرابنفش و دما عوامل شناخته شده در تخریب پوشش‌های آلی هستند [۲۹]. مطالعات بسیاری درباره تأثیر این عوامل صورت گرفته است که شامل ترکیب دو یا سه مورد از آنهاست. پاشش نمک، محفظه UV یا غوطه‌وری برای مطالعه تخریب پوشش‌ها به کار برده می‌شود. این آزمایش‌ها بر مبنای پیرشدگی تسریع یافته<sup>۱</sup> (AA) انجام گرفته و تحقیقات به منظور مقایسه این آزمایش‌ها با شرایط طبیعی ادامه دارد [۳۰]. آب ماده‌ای است که بیشترین مشکلات را در پایداری محیطی کامپوزیت به وجود می‌آورد. میزان قابل توجهی از شبکه تشکیل شده، در معرض هوای مرطوب بی حفاظت می‌گردد و اگر نسبت رطوبت بالا باشد، در پایان یک دوره زمانی استحکام کامپوزیت، اغلب کاهش می‌یابد. قطبیت و انرژی آزاد بالای آب منجر به تشدید مشکل ساز بودن آن می‌شود، در حالی که سایر مایعات معمولی از قبیل روغن‌ها و سوخت‌ها که قطبیت کم یا صفر دارند، موجب تضعیف، قابل توجهی در اتصالات نمی‌شود. همه کامپوزیت‌ها تا اندازه‌ای آب را جذب می‌کنند،

<sup>1</sup> Accelerated ageing

<sup>2</sup> Soles

<sup>3</sup> Positron annihilation lifetime spectroscopy

<sup>4</sup> Li

<sup>5</sup> Lucas

<sup>6</sup> Zhou

<sup>7</sup> Apicella

به کاهش مقاومت ضربه‌پذیری می‌شود. الیاف شیشه/ رزین اپوکسی و الیاف شیشه/ پلی یورتان از جمله موادی هستند که برای ساخت پوشش‌های دریایی استفاده می‌شوند. مطالعات بسیاری تأثیر رطوبت و دما را بر کامپوزیت اپوکسی- شیشه نشان داده است [۴۷-۴۸]. جذب آب مقطر و آب دریا در این کامپوزیت‌ها به‌علت تغییرات بوجود آمده مورد توجه قرار گرفته که این تغییرات شامل تغییرات ترموفیزیکی، مکانیکی و شیمیایی/ اپوکسی است که به‌علت لاستیکی‌شدن و آبکافت رخ می‌دهد [۴۹]. همچنین بسیاری تحقیقات تأثیر جذب آب بر کامپوزیت‌ها، به ویژه رزین‌های تقویت شده با الیاف کربن پرداخته‌است. نفوذ معمولاً با قانون فیک تطابق دارد [۵۰، ۵۱] و ضریب نفوذ و سطح اشباع نیز به راحتی قابل اندازه‌گیری است. مشاهده شده است که عموماً نفوذ تابعی از دماست ولی مستقل از رطوبت است، در حالیکه سطح اشباع شدن به وسیله رطوبت کنترل می‌شود و مستقل از دماست [۵۲]. این رفتار بیانگر آن است که با افزایش دمای محیط، نفوذ آب و تأثیر آن بر روی پوشش بیشتر می‌شود که این رفتار برگشت‌پذیر است، اگرچه رفتار مطابق با فیک همیشه مشاهده نمی‌شود و فرآیندهای پیچیده‌تر و غیر برگشت‌پذیری نیز مشاهده می‌شود که می‌تواند تحت تأثیر دما باشد [۵۳، ۵۴]. برای مطالعه آزمون‌های تسریع یافته برای پیرشدگی از استاندارد ISO ۱۱۳۴۶ استفاده می‌شود [۵۵]. همچنین، برای اندازه‌گیری موادی که برای ساختارهای دریایی به‌کار می‌روند از آزمون غوطه‌وری استفاده می‌شود. مطالعات بسیاری درباره دوام پلیمرها در محیط‌های دریایی انجام گرفته است. از جمله در سال ۱۹۶۹ در همایش ASTM، که برای موادی که در اعماق دریا استفاده می‌شود (شامل پلیمرهای رایج) برگزار شده است [۵۶]. بودیش<sup>۹</sup> سازوکارهای مختلفی را بر دوام چسبندگی پلیمر در حضور آب بررسی کرد [۵۷]. این سازوکارها شامل آبکافت، تورم، لاستیکی شدن و جدایش پیوند پرکننده‌ها می‌باشد. کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف، به‌طور وسیعی در ساختارهای دریایی به‌کار می‌رود و توجه ویژه‌ای را به‌خود جلب کرده‌اند. یک مقاله مروری به دوام پوشش‌های دریایی پرداخته که نشان دهنده وسعت کاربرد این مواد است [۵۸]. داده‌های به‌دست آمده از نمونه‌های جدا شده از روی کشتی پس از ۲۰ سال با آزمون‌های شتاب داده شده آزمایشگاهی تطابق خوبی دارند [۵۹]. عوامل آسیب دیده به‌منظور اندازه‌گیری تأثیر تخریب پیرشدگی با آب دریا بر پلیمر و کامپوزیت‌های حاصل به‌کار رفته است [۶۰]. نمودارهای جامع<sup>۱۰</sup> بر پایه تعادل دما- زمان برای اندازه‌گیری به‌زمان‌های بلند مدت، برای تخمین سختی و قدرت کامپوزیت‌ها در آب دریا به‌کار می‌رود [۶۱]. درجه تخریب و کاهش خواص مکانیکی بستگی به دمای غوطه‌وری دارد. غوطه‌وری در دمای بالا می‌تواند منجر به افزایش جذب رطوبت، کاهش در قدرت کشش [۶۲]، انعطاف و چسبندگی [۶۳] سطح شیشه/ اپوکسی گردد. ردکووسکا<sup>۱۱</sup> و همکارانش [۶۴] تخریب پلی استر را با پایه پلی یورتان در آب دریا بررسی کردند و نشان دادند میزان تخریب با میزان شبکه‌ای بودن ارتباط دارد. پلی- اتر- اوره مشبک شده مقاومت بالایی در برابر تخریب نشان داده و پس از یک

تعداد زیادی پیوند هیدروژنی داخلی، با انرژی فعال‌سازی کم تشکیل می‌شود (واکنش نوع دوم). همچنین آنها فرض کردند که در نوع اول، آب نیروی واندروالس اصلی، که در شبکه اصلی پوشش، در ناحیه لاستیکی، حضور دارد را می‌شکند که منجر به تشکیل پیوند پیچیده‌ای می‌شود. آپیکلا سیستم DGEBA /TETA را بر پایه آزمون وزن‌سنجی و کالریمتری پوشی تفاضلی<sup>۱</sup> مطالعه و سازوکار جذب آب را بررسی کرد. در ابتدا مولکول‌های آب برهم‌کنش بسیار قوی با پوشش دارند اما بعد از زمان جذب (بسته به دما) برهم‌کنش مولکول‌ها اشباع شده و در نتیجه جذب به حالت شبه تعادل می‌رسد. پس از آن جذب شدن آب مجدداً آغاز می‌شود و مولکول‌های آب تنها در حفره‌های میکرو باقی می‌مانند و تشکیل خوشه می‌دهند، در نهایت جذب به یک تعادل واقعی رسیده (هنگامی که حفره‌ها پر شده باشند). خواص حفاظتی پوشش‌های آلی به‌وسیله روش الکتروشیمیایی اسپکتروسکوپی امپدانس (EIS)<sup>۲</sup>، که یکی از روش‌های پرکاربرد است، نیز بررسی می‌شود هیلتز و کیوگ<sup>۳</sup> [۴۳] تأثیر جذب آب در Tg را برای پلی آمیدین با استفاده از دستگاه آنالیز دینامیکی- حرارتی<sup>۴</sup> و DSC مطالعه کرده‌اند. نتایج DMTA نشان می‌دهد که کاهش Tg از ۵۶۸ به ۴۹۷ درجه کلوین به دلیل جذب آب از ۴/۲۵٪ به ۰٪ می‌باشد، در نتیجه یک رابطه همبستگی بین جذب آب و Tg وجود دارد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که جذب آب منجر به تورم نمونه می‌شود. [۴۴] تامسون و همکارانش<sup>۵</sup> تأثیر آب را بر Tg رزین اپوکسی بررسی کردند. آنها Tg را به وسیله اندازه‌گیری مدول کشش به‌عنوان تابع دما بررسی کردند. تأثیر آب نمک بر نگهداری طولانی مدت (به‌خصوص برای کاربردهای دریایی) موضوع جذابی است که سولیر<sup>۶</sup> [۴۵] به آن علاقه‌مند بوده است. وی به بررسی تأثیر آب نمک بر رفتار رزین خالص و کامپوزیت تقویت شده با کربن پرداخته است. وی از قانون فیک<sup>۷</sup> برای اندازه‌گیری نفوذ آب استفاده کرد و رابطه بین محتوای آب و رفتار ویسکو الاستیک را مورد بررسی قرار داده است. او متوجه شد که نمک سدیم کلراید افزایش وزن را در هنگام تعادل کاهش می‌دهد و افزایش وزن را فقط می‌توان به جذب آب مرتبط دانست. [۴۶] استرایت و همکارانش<sup>۸</sup> تأثیر غوطه‌وری در آب دریا را بر مقاومت ضربه‌ای کامپوزیت اپوکسی- شیشه بررسی کردند، نمونه‌ها در این بررسی به مدت سه ماه در آب دریا بودند. آنها متوجه شدند که در اثر غوطه‌وری انرژی شکست با اولین آسیب افزایش می‌یابد، چرا که جذب رطوبت منجر به لاستیکی شدن نمونه شده و نتیجه حاصل بیانگر این مطلب است که رطوبت باعث افزایش حجم آزاد شده که در نهایت منجر به افزایش هدایت الکتریکی می‌شود. افزایش هدایت، نتیجه افزایش در انرژی مورد نیاز برای اولین شکست است. با توجه به تمام موارد بالا، مجموع انرژی جذب شده پس از غوطه‌وری به یکباره در سیستم کاهش می‌یابد و تخریب منجر

<sup>1</sup> Differential scanning calilometry (DSC)

<sup>2</sup> Electrochemical impedance spectroscopy

<sup>3</sup> Hiltz and Keough

<sup>4</sup> Dynamic Mechanical Thermal Analysis

<sup>5</sup> Thomson

<sup>6</sup> soulier

<sup>7</sup> Fick's law

<sup>8</sup> Strait

<sup>9</sup> Bowditch

<sup>10</sup> Master curve

<sup>11</sup> Rutkowska

قابل تعمیم نیست. این تأثیرات پیرشدگی اغلب با اندازه‌گیری خواص کششی، که یکی از آسان‌ترین آزمون‌ها است، انجام می‌شود. روش‌های موازی دیگری نیز با خواص مکانیکی همراه می‌شوند که شامل طیف‌سنجی زیر قرمز<sup>(۱)</sup> (FT-IR)، تغییرات وزن، نفوذپذیری، کروماتوگرافی ژل‌تراوایی<sup>(۲)</sup> (GPC) و آزمون با رزونانس مغناطیسی هسته<sup>(۳)</sup> (NMR) به‌کار رفته است. در زیر چند نمونه از پر کاربردترین دستگاه‌های مورد استفاده در مطالعه دوام بطور مختصر آورده شده است.

## ۲- مطالعه دوام

### ۲-۱- دستگاه آزمون دینامیکی - مکانیکی

آزمون دینامیکی - مکانیکی یک آزمون غیرتخریبی اندازه‌گیری خواص مکانیکی است. این آزمون دینامیکی نامیده می‌شود، چرا که خواص فیزیکی در حالت نوسان متناوب انجام می‌شود. خواص دینامیکی - مکانیکی، از خواص مکانیکی مواد است که تحت نیروی تناوبی مختلف اندازه‌گیری می‌شوند. در ناحیه خطی، نیروی اعمال شده و تغییرات حاصل شدیداً به زمان وابسته است. از این آزمون، می‌توان مدول ذخیره و مدول اتلاف را به دست آورد که به کمک این دو می‌توان خواص دینامیکی - مکانیکی را به دست آورد. مدول ذخیره مشابه مدول یانگ است و سختی ماده را در بارگذاری دینامیکی خاص نشان می‌دهد. مدول دینامیک می‌تواند کششی، خمشی یا مربوط به شکست باشد که بسته به نوع تغییرات متفاوت است. مدول اتلاف، نشان دهنده انرژی آزاد شده در طول تغییرات است و مدول ذخیره برابر بزرگی تنش در داخل فاز، در کرنش است. تقسیم بر بزرگی کرنش در حالیکه مدول اتلاف، برابر بزرگی تنش خارج از فاز در کرنش تقسیم بر بزرگی کرنش است. در عمل، پاسخ دینامیکی - مکانیکی را اغلب در یک بسامد (یا زمان) خاص به‌عنوان تابع دما (اندازه‌گیری هم‌زمان<sup>(۴)</sup>) یا در یک دمای خاص (اندازه‌گیری هم‌دما<sup>(۵)</sup>) در محدوده‌ای از بسامدها اندازه‌گیری می‌کنند. عموماً، کاربردترین روش برای مواد ویسکوالاستیک و کامپوزیت‌ها، اندازه‌گیری در یک زمان است. مدول ذخیره و مدول اتلاف از مهم‌ترین خواص مکانیکی است که به‌عنوان تابعی از زمان و دما به‌دست می‌آیند. مدول اتلاف شده نه تنها به بسیاری از حرکات مولکولی بلکه به انتقالات مختلف فرآیندهای آسایش و ساختار وابسته است که به تنهایی می‌توانند اطلاعات مفیدی از تغییر رفتار در حین پیرشدگی ارائه دهند [۷۴].

### ۲-۲- آزمون کشش<sup>(۶)</sup>

متداول‌ترین آزمون مکانیکی، آزمون کشش است، که یک آزمون تخریبی است. برای طراحی ساختاری مواد ضروری است. آزمون تنش - کرنش متداول‌ترین آزمون درمیان آزمون‌های مکانیکی است و توسط ASTM در شماره‌های ۶۳۸ D، ۸۸۲ D و ۴۱۲ D تشریح شده است. این آزمون

سال غوطه‌وری در آب دریا نیز قدرت خود را از دست نمی‌دهد، در حالیکه پوشش پلی‌استر جفت شده با یورتان مقاومت معمولی را نشان می‌دهد. تحقیقات دیگر نیز افت خواص برگشت‌پذیر در شرایط ترشده، به‌علت لاستیکی شدن را نشان می‌دهند ولی کاهش خواص در نمونه‌های یورتان پیرشده برای مدت ۵ سال در آب دریا مشاهده نشده است [۶۵]. مطالعات دیگری به‌منظور بررسی تأثیر آب دریا بر پلی‌یورتان تقویت شده با الیاف به‌کار رفته است. در تحقیقی که توسط عبدالحمید<sup>(۱)</sup> و همکارانش [۶۶] بر روی کامپوزیت اپوکسی و پلی‌یورتان در آب خلیج فارس به‌مدت یک سال در دمای ۲۳ و ۶۵ درجه سانتی‌گراد انجام گرفته است. نمونه‌ها به‌مدت ۳ و ۶، ۱۲ ماه غوطه‌ور شدند هم‌چنین با افزایش زمان غوطه‌وری، جذب آب نمونه‌ها افزایش یافته و ذرات نمک بسیار زیادی و مقادیر اندکی عناصر دیگر بر روی سطح نمونه قرار گرفت. طیف‌سنجی پرتو ایکس<sup>(۲)</sup> برای نمونه‌های غوطه‌ور شده نشان می‌دهد که هیچ عنصری به زمینه و سطح نفوذ نکرده است. آنها مشاهده کردند که پس از یک سال تغییر قابل توجهی در مدول و مقاومت کششی برای کامپوزیت شیشه/اپوکسی در دما ۶۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده نشد، ولی برای کامپوزیت شیشه/پلی‌یورتان تخریب پس از یک سال در دمای اتاق، مشاهده می‌شود و پس از سه ماه در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد. این تخریب به‌علت قدرت کمتر کامپوزیت شیشه/پلی‌یورتان مشاهده می‌شود و در دمای بالا منجر به شکنندگی زمینه می‌شود. بونس و همکارانش<sup>(۳)</sup> مدول لاستیک طبیعی و پلی‌یورتان را پس از پیرشدگی به مدت دو سال در آب مصنوعی دریا بررسی کردند [۶۷]. آنها مشاهده کردند، خواص مربوط به سختی پلی‌یورتان، با گذشت زمان پایدار مانده است. موراتا و همکارانش<sup>(۴)</sup> پایداری در برابر آبکافت پلی‌یورتان و اهمیت شیمی دی‌ال‌ها بر پایداری وزن مولکولی در آب را مورد بحث قرار دادند [۶۸]. ردکووسکا و همکارانش<sup>(۵)</sup> تخریب پلی‌استر و پلی‌یورتان بر پایه پلی‌اتر را در آب دریا به‌مدت ۱۲ ماه بررسی کردند. نمونه بر پایه اتر، گروه پلی‌یورتان پایدارتر و حفظ استحکام بالاتری از نمونه قبلی دارد [۶۹]. نزدیک‌ترین تقریب برای پیرشدگی تسریع یافته با رابطه آرنیوس<sup>(۶)</sup> نشانی داده می‌شود که برای دمای کمتر و زمان بیشتر به‌کار می‌رود. این رابطه در استاندارد ۱۱۳۴۶ ISO آورده شده است [۷۰]. اگر چه بحث‌های قابل توجهی برای اعتبار این تقریب وجود دارد و استفاده از این روش در دمای بالا بر این فرض استوار است که، سرعت پیرشدگی به‌علت دمای به‌کار رفته تغییر می‌کند (نه به‌دلیل تغییر سازوکار). سلینا و همکارانش<sup>(۷)</sup> تقریب آرنیوس را برای محدوده‌ای از مواد که در معرض پیرشدگی قرار گرفتند، به‌کار برده‌اند [۷۱]. آنها نیاز به به‌کار بردن برون‌یابی را تأیید کردند و نشان دادند که سازوکارهای آن از رفتار آرنیوسی تبعیت نمی‌کند هم‌چنین، مطالعات دیگری بر روی پلی‌کلروپروپین پیر شده برای ۲۴ ساعت، شواهد خطی بودن برون‌یابی آرنیوس را رد می‌کند [۷۲]. در مورد پیرشدگی حرارتی، اندازه‌گیری مصرف اکسیژن می‌تواند به‌منظور اعتبار پیش‌بینی طول عمر به‌کار رود [۷۳] که برای کاربردهای پیرشدگی دریایی

<sup>1</sup> Abdel-Hamid

<sup>2</sup> X-ray spectroscopy

<sup>3</sup> Burns

<sup>4</sup> Murata

<sup>5</sup> Rutkowska

<sup>6</sup> Arrhenius equation

<sup>7</sup> Celina

<sup>8</sup> Fourier transform infrared

<sup>9</sup> Gel permeation chromatography

<sup>10</sup> Nuclear magnetic resonance

<sup>11</sup> Isochronal measurement

<sup>12</sup> Isothermal measurement

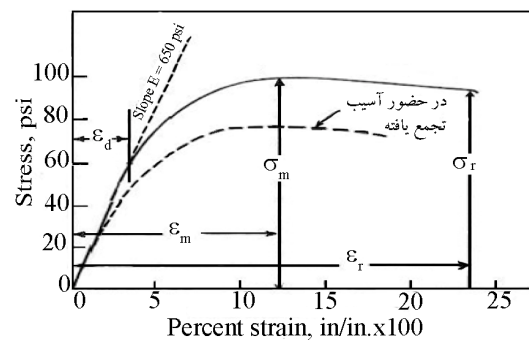
<sup>13</sup> Tensile test

تخریب آبی کامپوزیت با توجه به تحقیقات صورت گرفته دو سازوکار متمایز را نشان می‌دهد، ابتدا زمینه رزین آب را جذب می‌کند بسته به ماهیت آب دوستی مونومر رزین باعث آغاز لاستیکی شدن که منجر به ضعیف شدن زمینه، افزایش هدایت و تورم آن می‌گردد [۷۶]. این امر همچنین باعث آغاز شکست زنجیره و در نتیجه شستشو و از بین رفتن مونومرها می‌شود [۷۷، ۷۸]. در حالت دوم آبکافت پیوند سیلوکسان<sup>۲</sup> ( $R_2SiO$ ) و رزین/ پرکننده به گروه اصلی سیلان اولیه [۷۹] و تشکیل ذرات پرکننده معدنی منجر به کاهش خواص مکانیکی می‌شود [۸۰-۸۱]. همان‌طور که قبلاً توضیح داده شده است عامل پیوندی سیلان موجب چسبندگی بین پرکننده و زمینه در نانو کامپوزیت‌ها می‌شود به‌علاوه موجب بهبود پخش‌شدگی ذرات، ترشدگی، جلوگیری از نفوذ ترک و جذب بار می‌شود. اگر چه سطح سیلان در مقایسه با کامپوزیت‌های معمولی ضعیف است ولی تخریب آبی و شیمیایی سطح سیلان‌ها از شکست دائمی آن جلوگیری کند. گر چه پرکننده‌های معدنی خواص دی الکتریک رزین را بهبود می‌بخشند ولی خاصیت آب‌دوستی زیاد منجر به تشکیل فیلمی از آب در منطقه سطحی می‌شود. عامل جفت کننده سیلانی با ایجاد پیوند بین رزین- پرکننده از تشکیل فیلم آب جلوگیری می‌کند. از آنجایی که تخریب مولکولی و اکسایش پوشش‌ها باعث گسست زنجیره‌ها می‌شود، یکی از مهم‌ترین عوامل کنترل کننده پایداری پوشش‌ها پایداری پیوند اصلی آنهاست بنابراین با قوی‌تر شدن پیوندهای شیمیایی پوشش‌ها پایداری می‌شوند. پوشش‌هایی که دارای گروه‌های آروماتیکی و پیوندهای Si-O هستند بسیار پایدارند. وجود حلقه‌های آروماتیکی تا حد زیادی موجب سختی و کاهش انعطاف پذیری زنجیره می‌شود.

#### ۴- نتیجه‌گیری

یکی از کاربردهای کامپوزیت‌ها در تهیه پوشش‌های دریایی است، که در معرض محیط خورنده دریایی قرار می‌گیرند. برای مطالعه تغییرات در شرایط پیرشدگی از آزمون‌های استاندارد تسریع یافته استفاده می‌شود. نزدیک‌ترین تقریب برای مطالعه پیرشدگی تسریع یافته با رابطه آرنیوس بدست می‌آید که در دمای کمتر و زمان بیشتر باشد به‌کار می‌رود. برهم‌کنش بین آب و زمینه می‌تواند منجر به لاستیکی شدن، آبکافت، کاهش دمای انتقال شیشه‌ای و تورم رزین شود که منجر به رفتار ویسکوالاستیکی ماده می‌شود که نهایتاً منجر به کاهش دمای کاربری رزین می‌شود، همچنین لاستیکی شدن باعث افزایش احتمال شکست به علت رشد ترک می‌شود. همچنین، از این تحقیقات نتیجه‌گیری می‌شود که رفتار پوشش‌هایی دارای رزین با مواد وزن مولکولی پایین که آب به راحتی به آنها نفوذ می‌کند، تفاوت دارند. سازوکار جذب آب در کامپوزیت‌ها بدین صورت است که در ابتدا جذب آب در سطح صورت می‌گیرد و سپس نفوذ به درون کامپوزیت انجام می‌شود. سرعت فرآیند نفوذ در حضور ترک‌ها شتاب می‌گیرد که باعث ایجاد تنش درونی و در نتیجه جدایش فازی می‌شود. رطوبت منجر به تورم، شکست پیوند شیمیایی بین زمینه و رنگدانه‌ها در سطح، کاهش چسبندگی و خواص

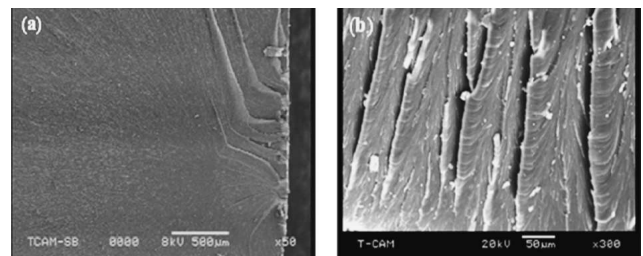
غالباً به‌منظور کنترل کیفیت یا تعیین حد نهایی کاربرد پوشش استفاده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، زمانی که پوشش چندین بار تحت بار و تنش قرار گیرد، آسیب تجمع یافته در آن باعث می‌شود که پاسخ نمونه به تنش تغییر کند و در موقعیت خط چین قرار گیرد (افت خواص مکانیکی). محور  $x$  مشخص کننده درصد کرنش و محور  $y$  مشخص کننده مقادیر تنش ( $\delta$ ) است.  $\epsilon_h$  کرنشی است که نخستین شکست در این نقطه شروع می‌شود و اولین پیوندها بین ذرات پرکننده و رزین جدا می‌شوند که با نقطه تسلیم در مواد الاستیک متناظر است، زیرا نقطه‌ای است که در آن، تخریب ماده آغاز می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، شیب نمودار همان مدول در کرنش کم است ( $E$ ) یعنی مدول یانگ و معمولاً به‌عنوان عوامل کنترل کیفیت کاربرد دارد و معیاری از مقاومت نمونه در برابر تغییر شکل بر اثر نیروی خارجی است. داده‌های آزمون تک محوری در دماهای مختلف مورد ارزیابی قرار گرفته تا حداکثر تنش و کرنشی که پوشش می‌تواند تحمل کند به‌دست آید. یک روش تایید کننده برای مطالعه پیرشدگی و دوام پوشش‌ها SEM است که همراه با دیگر روش‌های تحلیل سطح مورد استفاده قرار می‌گیرد.



شکل ۱- نمودار استحکام کششی یک بعدی.

#### ۲-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

SEM روش تایید کننده مهمی است که همراه با دیگر روش‌های تحلیل سطح مورد استفاده قرار می‌گیرد که می‌توان از آن برای مشاهده رشد ترک‌ها و تغییر ساختار سطح در طول پیرشدگی پوشش استفاده کرد [۷۵]. در شکل ۲ تغییر ساختار نمونه اپوکسی خالص پس از قرار گرفتن در آب  $80^\circ C$  پس از ۹۰ روز مشاهده می‌شود.



شکل ۲- (a) سطح شکست اپوکسی خالص (b) سطح شکست اپوکسی در آب

$80^\circ C$  پس از ۹۰.

ظهور نانو کامپوزیت‌ها پیشرفت قابل ملاحظه‌ای در خواص مکانیکی و فیزیکی در مقایسه با کامپوزیت‌های قبلی صورت گرفته است، چرا که دارای انقباض کمتر و مقاومت فرسایشی بالاتری هستند. در نانو کامپوزیت‌های آمایش شده به‌علت بالاتر رفتن چگالی شبکه‌ای شدن و ایجاد پیوندهای بیشتر در سطح، مقاومت بالاتری در برابر نفوذ آب وجود دارند، در نتیجه امروزه به‌طور گسترده‌ای از آنها استفاده می‌شود.

مکانیکی می‌شود. در دمای بالاتر سازوکار تخریب در پوشش‌های پلی‌یورتان شدت می‌یابد ولی برای پوشش‌های اپوکسی تغییر قابل ملاحظه‌ای در مدول و مقاومت کششی مشاهده نمی‌شود. با وجود آن که پرکننده‌های معدنی خواص دی الکتریک رزین را بهبود می‌بخشند، ولی خاصیت آب‌دوستی زیاد منجر به تشکیل فیلمی از آب در منطقه سطحی می‌شود. عامل جفت‌کننده سیلانی با ایجاد پیوند بین رزین - پرکننده از تشکیل فیلم آب جلوگیری می‌کند. لاستیکی شدن به‌علت جذب رطوبت منجر به نرم‌شدگی کامپوزیت می‌شود. با

## ۵- مراجع

1. S. Motahari, "physical and mechanical properties of polymer". Tehran University press, **2008**.
2. SB. Mitra, W. Dong, BN. Holmes, "An application of nanotechnology in advanced dental materials", J. Am. Dent. Assoc., 134, 1382-1390, **2003**.
3. W. Liu, NA. Aziz, Z. Zhang, PJ. Fryer, "Quantification of cleaning of egg albumin deposits using micromanipulation and direct observation techniques", J. Food Eng., 78, 217-224, **2007**.
4. to S, H. Masanori, B. Wadgaonkar, N. Svizero, M. Carvalho, C. Yiu, FA. Rueggebery, S. Foulger, T. Saito, Y. Nishitani, M. Yoshiyama, FR. Tay, DH. Pashley, "Effects of resin hydrophilicity on water sorption and changes in modulus of elasticity", Biomater., 26, 6449-6459, **2005**.
5. N. Martin, NM. Jedyndakiewicz, Fisher, "Hygroscopic expansion and solubility of composite restoratives", Dent. Mater., 19, 77-86, **2003**.
6. KJM. Söderholm, MJ. Roberts, "Influence of water exposure on the tensile strength of composites", J. Dent. Res., 96, 1812-1816, **1990**.
7. AN. Stokes, JAA. Hood, BG. Tidmarsh, "Effect of 6-month water storage on silane-treated resin/porcelain bonds", J. Dentistry., 16, 294-296, **1988**.
8. KJM. Söderholm, M. Zigan, M. Ragan, W. Fischlschweiger, M. Bergman, "Hydrolytic degradation of dental composites", J. Dent. Res. 63, 1248-1254, **1988**.
9. M. Tian, Y. Gao, Y. Liao, NE. Hedin, H. Fong, "Fabrication and evaluation of BisGMA/TEGDMA dental resins/composites containing nano fibrillar silicate", Dent. Mater., 24, 235-243, **2008**.
10. SAR. Junior, JL. Ferracane, AD. Bona, "Flexural strength and Weibull analysis of a microhybrid and a nanofilled composite evaluated by 3- and 4-point bending tests", Dent. Mater., 24, 426-431, **2008**.
11. KS. Wilson, K. Zhang, JM. Atonucci, "Systematic variation of interfacial phase reactivity in dental noancomposites", Biomater., 26, 5095-5103, **2005**.
12. SB. Mitra, W. Dong, BN. Holmes, "An application of nanotechnology in advanced dental materials", J. Am. Dent. Association., 134, 1382-1390, **2003**.
13. L. Breschi, A. Mazzoni, A. Ruggeri, M. Cadenaro, RD. Lenarda, EDS. Dorigo, "Dental adhesion review: aging and stability of the bonded interface", Dent. Mater., 24, 90-101, **2008**.
14. KJM. Söderholm, SW. Shang, "Molecular orientation of silane at the surface of colloidal silica", J. Dent. Res., 72, 1050-1054, **1993**.
15. MW. Daniels, LF. Francis, "Silane adsorption behaviour, microstructure and properties of glycidoxypopyltrimethoxysilane-modified colloidal silica coatings", J. Colloid Interface Sci., 205, 191-200, **1998**.
16. NM. Mohsen, RG. Craig, "Hydrolytic stability of silanated zirconia-silica-urethane dimethacrylate compositesC", J. Oral Rehabil., 22, 213-220, **1995**.
17. Strom, M., in Proc, "Con5 Automotive Corrosion and Prevention. Dearborn, MI, Dec4-6, 1989", Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, **1989**.
18. M. Mirabedini, S. Pazokifard, "The Effect of Different Marine Coatings on the Frictional Drag Force of Vessel", Iran. J. Polym. Sci. Technol., IJPST.4, 265-275, **2006**.
19. E. Escalante, W.P. Iverson, W.F. Gerhold, "Sanderson B.T. and Alumbaugh R.L., Corrosion Protection of Steel Piles in Natural Seawater Environment", J. Res. Nat. Bur. Stand., USA, **1987**.
20. YC. Lin, Xu. Chen, "Moisture sorption-desorption-resorption characteristics and its effect on the mechanical behaviour of the epoxy system", Polym., 11994-2003, **2005**.
21. R. Maurin, Y. Perrot, A. Bourmaud, P. Davies, C. Baley, "Seawater ageing of low styrene emission resins for marine composites, Mechanical behaviour and nano-indentation studies", Composites: Part A 40, 1024-1032, **2009**.
22. XF. Yang, Li, J, SG. Croll, DE. Tallman, GP. Bierwagen, , "Degradation of low 316 gloss polyurethane aircraft coatings under UV and prohesion alternating exposures", Polym. Degrad. Stabil., 80, 51-58, **2003**.
23. G. C. Papanicolaou, Th.W. Kosmidou, A. S. Vatalis, C. G. Delides, "Water absorption mechanism and some anomalous effects on the mechanical and viscoelastic behavior of an epoxy system", J. App. Poly. Sci. 99, 1328-1339, **2006**.
24. J. Zhou, J. P. Lucas, "Hygrothermal effects of epoxy resin: Part I: the nature of water in epoxy", Polym., 40, 5505-5512, **1999**.
25. J. C. Halpin, "Role of the Matrix in Fibrous Composite Structures", Role of the Polymeric Matrix in the Processing and Structural Properties of Composite", Materials, Proc. of a Joint US-Italy Symposium on Composite Materials, Plenum Press, New York, NY 3-17, **1983**.
26. I. McEwan, R. A. Pethrick, S. J. Shaw, "Water absorption in a rubber-modified epoxy resin, carboxyl terminated butadiene acrylonitrile-amine cured epoxy resin system", Polym., 40, 4213-4222, **1999**.
27. O. Becker, R. J. Varley, G. P. Simon, "Thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate nanocomposites", Euro. Polym. J., 40, 187-195, **2004**.
28. E. Morel, V. Bellenger, J. Verdu, "Structure-water absorption relationships of amine-cured epoxy resins", Polym., 26, 1719-1724, **1985**.
29. C. L. Soles, F. T. Chang, B. A. Bolan, H. A. Hristov, D. W. Gidley, A. F. Yee, "Contributions of the nanovoid structure to the moisture absorption properties of epoxy resins", J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 36, 3035-3048, **1988**.
30. C. L. Soles, F. T. Chang, D. W. Gidley, A. F. Yee, "Contributions of the nanovoid structure to the kinetics of moisture transport in epoxy resins", J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 38, 776-791, **2000**.
31. C. L. Soles, A. F. Yee, "A discussion of the molecular mechanisms of moisture transport in epoxy resins", J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 38, 792-802, **2000**.
32. L. Li, M. Liu, S. Li, "Morphology effect on water sorption

- behaviour in a thermoplastic modified epoxy resin system. *Polym*, 45, 2837-2842, **2000**.
33. J. Zhou, J. P. Lucas, "Hygrothermal effects of epoxy resin: Part I: the nature of water in epoxy", *Polym*. 40, 5505-5512, **1999**.
  34. A. Apicella, R. Tessieri, C. D. Cataldis, "Sorptions Modes of Water in Glassy Epoxies", *J. Membr. Sci.*, 18, 211-225, **1984**.
  35. J. A. Hiltz, I. A. Keough, "A study of the Effect of Absorbed Water on the Tg of a Poly (amideimide) Using DMA and DSC", *Thermochim. Acta*, 212, 151-162, **1992**.
  36. K.W. Thomson, T. Wong, L. J. Broutman, "The Plasticization of an Epoxy Resin by Dibutylphthalate and Water", *Polym. Eng. Sci.*, 24, 1270-1276, **1984**.
  37. J. P. Soulier, R. Barriet, A. Chateauminois, B. Chabert, R. Gauthier, "Interactions of Fiber Reinforced Epoxy Composites with Different Salt Water Solutions Including Isotonic Liquid", *Polym. Commun.*, 29, 243-246, **1984**.
  38. L. H. Strait, M. L. Karasek, M. F. Amateau, "Effects of Seawater Immersion on the Impact Resistance of Glass Fiber Reinforced Epoxy Composites", *J. Compos. Mater.*, 26, 2118-2133, **1992**.
  39. F. Ellyin, R. Maser, "Environmental effects on mechanical properties of glass-fiber epoxy composite tubular specimens", *Compos. Sci. Technol.* 64, 1863-1874, **1984**.
  40. A. Aktas, I. Uzun, "Sea water effect in pinned-joint glass fibre composite materials", *Compos. Struct.* 85, 59-63, **2008**.
  41. C. Wood, W. L. Bradley, "Determination of the effect of seawater on the interfacial strength of an interlayer e-glass/graphite/epoxy composite by in situ observation of transverse cracking in an environmental SEM", *Compos. Sci. Technol.* 57, 1033-1043, **1997**.
  42. A. C. Loos, G. S. Springer, "Moisture absorption of graphite epoxy composites immersed in liquids and in humid air", *J. Composite. Mater.*, 13, 131, **1979**.
  43. C. H. Shen, G. S. Springer, "Moisture absorption and desorption of composite materials", *J. Composite. Mater.*, 10, 2, **1976**.
  44. DEWIMILLE, A. R. BUNSEL, "Accelerated ageing of a glass fibre-reinforced epoxy resin in water COMPOSITES", **JANUARY, 1983**.
  45. A. C. Loos, G. S. Springer, "Moisture absorption of polyester E glass composites", *J. Composite. Mater.*, 14, 142, **1980**.
  46. O. Gillat, L.J. Bpoutman, "Effect of an external stress on moisture diffusion and degradation in a graphite-epoxy laminate", *ASTM STP 658*, (American Society for Testing and Mater., Philadelphia, PA, USA, 61, **1987**.
  47. vulcanized or thermoplastic, "ISO 11346", Rubber estimation of life-time and maximum temperature of use from an Arrhenius plot, 1997 [revised 2004].
  48. *ASTM STP 445 Materials Performance and the Deep Sea*. Edited by Dubach HW et al., editors, **1969**.
  49. MR. Bowditch, The durability of adhesive joints in the presence of water. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 16:73, **1996**.
  50. T.J. Searle, Summerscales J. Review of the durability of marine laminates. In: Pritchard G, editor. 'Reinforced plastics durability'. Woodhead Publishing, 1999 [chapter 7]
  51. J. Gutierrez, F. LeLay, P. Hoarau, "A study of the aging of glass fibre-resin composites in a marine environment", In: *Proceedings of third Ifremer conference on Nautical construction with composite materials*, December, 338-46, **1996**.
  52. P. Davies, F. Mazeas, P. Casari, "Sea water ageing of glass reinforced composites: shear behaviour and damage modelling", *J. Compos. Mater.* 1., 5, 1343-72, **2001**.
  53. M. Kasamori, Y. Funada, K. Awaza, Y. Watanabe, M. Nakada, Y. Miyano, "Accelerated evaluation of mechanical degradation behavior of GFRP in hot water", In: Cardon, Fukuda, Reifsnider, editors. *Progress in durability analysis of composite systems*. Balkema, 73-77, **1996**.
  54. F. Ellyin, C. Rohrbacher, "Effect of aqueous environment and temperature on glass-fibre epoxy resin composites", *J. Reinf. Plast. Compos.* 19, 17-21, **2000**.
  55. B. C. Ray, "Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites", *J. Colloid Interface Sci.* 298, 111-117, **2006**.
  56. M. Rutowska, K. Krasowska, A. Heimowska, E. Steinka, H. Janik, "Degradation of polyurethanes in sea water", *Polym. Degrad. Stab.*, 76, 233-239, **2002**.
  57. P. Davies, G. Evrard, "Accelerated ageing of polyurethanes for marine applications", *Polym. Degrad. Stab.*, 92, 1455-1464, **2007**.
  58. Abdel-Hamid I. Mourad, "Effect of Seawater and Warm Environment on Glass/Epoxy and Glass/Polyurethane Composites", *Appl. Compos. Mater.*, 17, 557-573, **2010**.
  59. J. Burns, PS. Dubbelday, Ting RY. Dynamic bulk modulus of various elastomers. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics* 28, 1187-205, **1990**.
  60. S. Murata, T. Nakajima, N. Tsuzaki, M. Yasuda, T. Kato, Synthesis and hydrolysis of polyurethane derived from 2,4-diethyl-1,5-pentanediol. *Polymer Degradation and Stability*. 61, 527-34, **1999**.
  61. M. Rutowska, K. Krasowska, A. Heimowska, I. Steinka, H. Janik, "Degradation of polyurethanes in sea water", *Polymer Degradation and Stability* 76, 233-9, **2002**.
  62. ISO 11346, Rubber, vulcanized or thermoplastic, "estimation of life-time and maximum temperature of use from an Arrhenius plot" 1997 [revised 2004].
  63. M. Celina, KT. Gillen, RA. Assink, "Accelerated ageing and lifetime prediction: review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes", *Polym. Degrad. Stab.* 90 (3), 395-404, **2005**.
  64. KT. Gillen, R. Bernstein, DK. Derzon, "Evidence of non-Arrhenius behavior from laboratory aging and 24 year field aging of polychloroprene rubber material", *Polym. Degrad. Stab.* 87, 57-67, **2005**.
  65. J. Wise, KT. Gillen, RL. Clough, "An ultrasensitive technique for testing the Arrhenius extrapolation assumption for thermally aged elastomers", *Polym. Degrad. Stab.* 49, 403-18, **1995**.
  66. "Physical Properties Guide for Epoxy Resins and Related Products", Technical Report Issued by Resolution Performance Products, **2001**.
  67. E. Suzuki, "High-resolution scanning electron microscopy of immunogold-labelled cells by the use of thin plasma coating of osmium", *J. Microsc.* 208 (3), 153-157, **2002**.
  68. N. Martin, NM. Jedyakiewicz, AC. Fisher, "Hygroscopic expansion and solubility of composite restoratives", *Dent. Mater.* 19, 77-86, **2003**.
  69. C. Bastoli, G. Romano, C. Migliaresi, "Water sorption and mechanical properties of dental composites", *Biomater.* 11, 219-223, **1990**.
  70. MA. Catteni-Lorente, V. Dupuis, F. Payan, F. Moya, JM. Meyer, "Effect of water on the physical properties of resin-modified glass ionomer cements", *Dent. Mater.* 15, 71-78, **1999**.
  71. KJM. Söderholm, MJ. Roberts, "Influence of water exposure on the tensile strength of composites", *J. Dent. Res.* 69, 1812-1816, **1990**.
  72. AN. Stokes, JAA. Hood, BG. Tidmarsh, "Effect of 6-month water storage on silane-treated resin/porcelain bonds", *J. Dentistry.* 16, 294-296, **1988**.
  73. U. Ortengren, F. Andersson, U. Elgh, B. Terselius, S. Karlsson, "Influence of pH and storage time on the sorption and solubility behaviour of three composite resin materials", *J. Dentistry.* 29, 35-41, **2001**.