

اثر نانو هالوزیت اصلاح شده بر مورفولوژی، خواص مکانیکی و تخریب گرمایی نانو کامپوزیت های اپوکسی

محمد حسین کرمی^{۱*}، امید معینی جزنی^{۱*}، علیرضا باقری^۱

^۱گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اصفهان، صندوق پستی ۸۱۷۴۶-۷۳۴۴۱، اصفهان، ایران

چکیده

رزین‌های اپوکسی به دلیل ویژگی‌های برجسته‌ای مانند مقاومت شیمیایی و خواص چسبندگی مناسب، در صنایع مختلف به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. با این حال، نیاز به توسعه رزین‌های اپوکسی مقاوم در برابر آتش به دلیل سوختن آسان و تولید دود زیاد در دماهای بالا احساس می‌شود. هالوزیت به‌عنوان یک ماده معدنی با ساختار لوله‌ای و پایداری حرارتی بالا، گزینه‌ای مناسب برای بهبود خواص مقاومتی رزین اپوکسی شناخته می‌شود. نانو کامپوزیت‌های اپوکسی حاوی نانو ذرات هالوزیت، به ویژه پس از اصلاح سطح، دارای خواص مکانیکی و حرارتی بهبود یافته‌ای هستند. پراکندگی مناسب نانو ذرات در ماتریس اپوکسی و کاهش کلوخه‌ای شدن آن‌ها، به افزایش پایداری گرمایی و بهبود خواص مکانیکی منجر می‌شود. نانو کامپوزیت‌های اپوکسی به عنوان یکی از پیشرفته‌ترین مواد کامپوزیتی در صنایع مختلف شناخته می‌شوند. این مواد با ترکیب رزین‌های اپوکسی و نانوذرات، خواص منحصر به فردی را به نمایش می‌گذارند که می‌تواند بهبود قابل توجهی در عملکرد و دوام محصولات نهایی ایجاد کند. این مطالعه به بررسی دقیق مورفولوژی، خواص مکانیکی و حرارتی نانو کامپوزیت‌های اپوکسی پرداخته و تأثیر نانوذرات بر عملکرد این مواد را تحلیل می‌کند. نتایج این تحقیق می‌تواند به توسعه کاربردهای جدید و بهینه‌سازی فرآیندهای تولید در صنایع مختلف کمک کند. همچنین این تحقیق به توسعه مواد جدید با خواص بهینه برای کاربردهای صنعتی و مهندسی کمک کند.

کلید واژه: رزین اپوکسی، نانو هالوزیت اصلاح شده، مورفولوژی، خواص مکانیکی، تخریب گرمایی

ایمیل نویسندگان مسئول: o.moini@eng.ui.ac.ir, and karami.polymerpostdoc@gmail.com

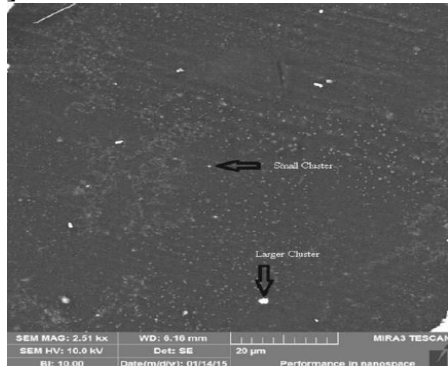
تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۱۰ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۱۱/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۹

۱. مقدمه

تنها خواص مقاومتی در برابر آتش را بهبود بخشید، بلکه خواص مکانیکی آن‌ها را نیز تقویت کند [۲]. بنابراین، استفاده از هالوزیت به عنوان یک افزودنی در رزین‌های اپوکسی می‌تواند به گسترش دامنه کاربردهای این مواد در صنایع مختلف کمک کند و به حل چالش‌های موجود در استفاده از رزین اپوکسی در دماهای بالا منجر شود [۳]. نانوکامپوزیت‌های اپوکسی به عنوان یکی از پیشرفته‌ترین مواد کامپوزیتی در صنایع مختلف شناخته می‌شوند. این مواد با ترکیب رزین‌های اپوکسی و نانوذرات، خواص منحصر به فردی را به نمایش می‌گذارند که می‌تواند بهبود قابل توجهی در عملکرد و دوام محصولات نهایی ایجاد کند. بررسی مورفولوژی این نانوکامپوزیت‌ها به ما کمک می‌کند تا توزیع و اندازه نانوذرات

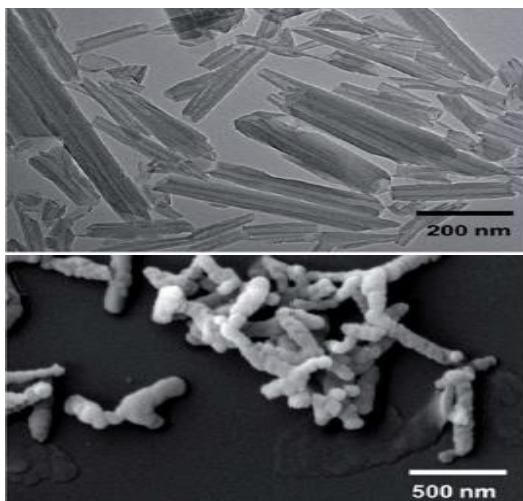
با توجه به استفاده گسترده از رزین‌های اپوکسی در صنایع مکانیکی، الکتریکی و همچنین صنایع خودروسازی به دلیل ویژگی‌های عالی آن‌ها از جمله مقاومت شیمیایی، چسبندگی و خواص عایق، توسعه رزین‌های اپوکسی با خواص مقاوم در برابر آتش به یک نیاز فوری تبدیل شده است [۱]. با وجود این، رزین‌های اپوکسی به راحتی در محیط اکسیژن می‌سوزد و مقادیر زیادی دود آزاد می‌کند که این امر منجر به عدم استفاده در دماهای بالا می‌شود. نانو هالوزیت با ساختار لوله‌ای و ویژگی‌های منحصر به فردی چون پایداری حرارتی بالا و سطح وسیع، به عنوان یک گزینه مناسب برای بهبود خواص مقاوم در برابر خواص ضد شعله رزین اپوکسی شناخته می‌شود. تحقیقات نشان داده‌اند که افزودن هالوزیت به رزین‌های اپوکسی می‌تواند نه

بنابر این برای داشتن شرایط ایده آل باید مقدار مناسب از نانو ذرات هالوزیت را استفاده کرد [۷].



شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی نانو ذرات هالوزیت

در پژوهشی دیگر، نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی نانو ذرات هالوزیت و نانو ذرات سیلیکای اصلاح شده با تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) سنتز شد. نتایج در شکل ۳، نشان داد که قبل از اصلاح سطح هیچگونه ای ذره ای به نانو هالوزیت متصل نبوده است. همانطور که در شکل مشخص است رشد ذرات بر روی سطح نانو هالوزیت بعد از اصلاح سطح اتفاق می افتد که این اصلاح سطح مناسب، به دلیل استفاده از روش سنتز سل ژل می باشد [۸].

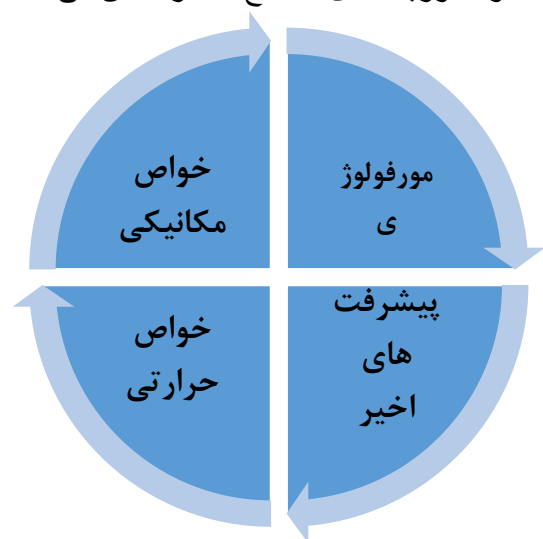


شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی (بالا به پایین) نمونه نانو هالوزیت اصلاح نشده و نانو هالوزیت اصلاح شده با ذرات سیلیکا

اثر نانو ذرات هالوزیت اصلاح شده با آنیلین به رزین اپوکسی بررسی شد. نتایج نشان داد که، نمونه اصلاح نشده بر همکنش سطحی ضعیفی دارد و حضور نانو ذرات هم منجر به کلوخه ای شدن

را در ماتریس اپوکسی درک کنیم و تأثیر آن بر خواص مکانیکی و حرارتی را تحلیل نماییم. خواص مکانیکی نانوکامپوزیت های اپوکسی شامل استحکام کششی، و مقاومت به ضربه است که به طور مستقیم تحت تأثیر نوع و مقدار نانو ذرات مورد استفاده قرار می گیرد [۴]. همچنین، خواص حرارتی این مواد، از جمله دمای تخریب گرمایی و پایداری حرارتی، از اهمیت بالایی برخوردار است و می تواند کاربردهای گسترده تری را در صنایع

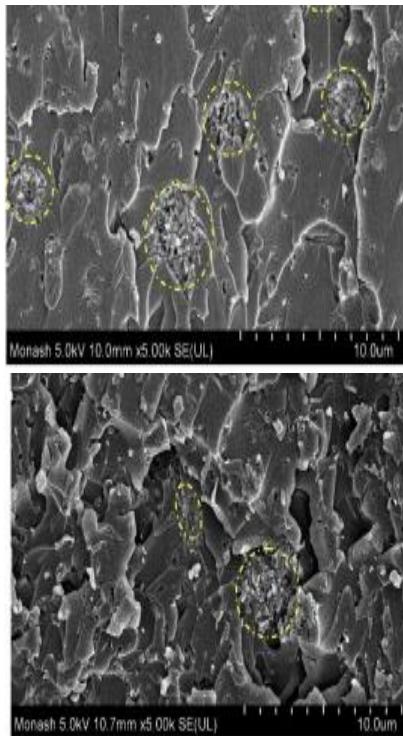
مختلف فراهم آورد [۵]. در این تحقیق، به بررسی دقیق مورفولوژی، خواص مکانیکی و خواص حرارتی نانوکامپوزیت های اپوکسی پرداخته خواهد شد تا درک بهتری از رفتار این مواد در شرایط مختلف به دست آید و زمینه ساز توسعه کاربردهای جدید و بهینه سازی فرایندهای تولید باشد. شکل ۱، مهمترین نکات ارایه شده در این پژوهش شامل مورفولوژی، خواص مکانیکی، خواص حرارتی و پیشرفت های اخیر رزین های اپوکسی حاوی نانو هالوزیت های اصلاح شده را نشان می دهد.



شکل ۱. مهمترین نکات برای ساخت نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی نانو هالوزیت با خواص منحصر به فرد

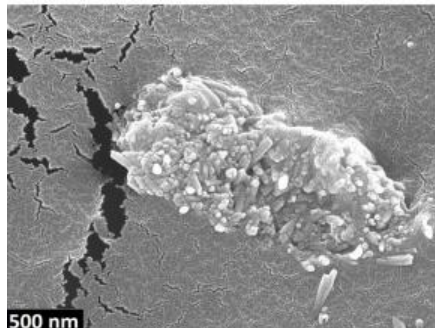
۲. مورفولوژی

در شکل ۲، مورفولوژی نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی نانو ذرات هالوزیت نشان داده شده است. پراکندگی نانو ذرات در ماتریس اپوکسی مشخص است و فقط مقداری جمع شدن ذرات (cluster)، دیده می شود. این پدیده در مقدار درصد وزنی ۱۰ درصد اتفاق افتاده است. در درصد های وزنی بیشتر، جمع شدن ذرات دیده می شود ولی با این حال منجر به افزایش خواص مکانیکی می شود.



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ الکترونی اپوکسی حاوی نانو هالوزیت

برای حفظ محیط زیست و شیمی سبز در پژوهشی از تیول برای اصلاح سطح نانو ذرات هالوزیت استفاده شد. این نانو ذرات برای افزایش خواص مکانیکی به رزین اپوکسی اضافه شد. همانطور که در شکل مشخص است، نانو ذرات در ماتریس اپوکسی پراکنده شده است و کلوخه ای شدن دیده می‌شود. پس از اصلاح سطح و در مقدار ۳ درصد وزنی از این نوع نانو ذرات اصلاح شده، کلوخه ای شدن کاهش پیدا کرد (شکل ۶) [۱۲].

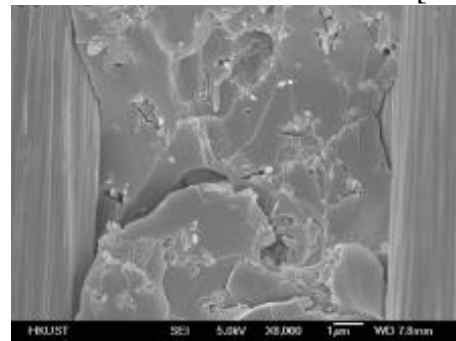


شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی ۳ درصد وزنی نانو هالوزیت اصلاح شده با تیول

در پژوهشی دیگر، نانو هالوزیت بوسیله ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان (APTES)،

ذرات در ماتریس اپوکسی می‌شود. همچنین با حضور آنیلین برای اصلاح سطح نانو ذرات هالوزیت، نانو ذرات هالوزیت اصلاح شده، متراکم تر در ماتریس رزین اپوکسی شده است. بنابر این بر همکنش بین خوبی بین نانو ذرات و رزین اپوکسی انجام خواهد شد، که به دلیل حضور آنیلین بر روی سطح نانو هالوزیت می‌باشد [۹].

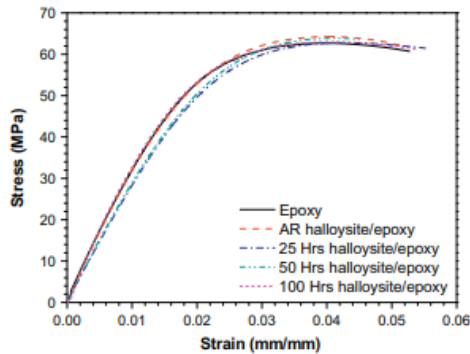
وو و همکاران، اثر نانو هالوزیت را به رزین اپوکسی و الیاف کربن را بررسی کردند (شکل ۴). نتایج نشان داد که نانو هالوزیت در سرتاسر کامپوزیت پراکنده می‌شود و فاصله بین نانو هالوزیت های پخش شده در سیستم اپوکسی حاوی الیاف کربن، کم تری می‌باشد و به همین دلیل است در تمام ماتریس به صورت مناسب پخش شده است [۱۰].



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی کامپوزیت اپوکسی حاوی الیاف کربن و نانو هالوزیت

در پژوهشی دیگر، اثر روش سنتز بر مورفولوژی نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی نانو هالوزیت بررسی شد (شکل ۵). نتایج نشان داد که زمانیکه از روش سنتز به روش فراصوت در مقایسه با روش مکانیکی استفاده می‌شود، زبری سطح افزایش می‌یابد و رشد ترک کاهش می‌یابد. همچنین تجمع ذرات در این روش کمتر است که در نتیجه پراکنش بهتری ایجاد می‌شود [۱۱].

افزایش کمتری در استحکام کششی و مدول وجود داشت، احتمالاً به دلیل این واقعیت است که مورفولوژی اکثر ذرات هالوزیت از شکل لوله‌ای به صفحه‌ای تبدیل شده و همچنین به دلیل اصلاح سطح نانو ذرات می‌باشد [۱۶].

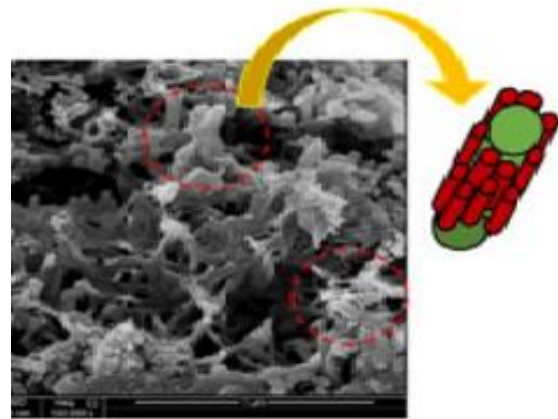


شکل ۸. نمودار نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی نانو هالوزیت اصلاح شده با فنیل فسفونیک

استحکام کششی و مدول کششی نانو کامپوزیت اپوکسی بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که استحکام کششی و مدول کششی کامپوزیت‌ها با تقویت نانو لوله‌های هالوزیت نسبت به اپوکسی خالص افزایش می‌یابد. این افزایش به دلیل محدودیت در تحرک و قابلیت تغییر شکل اپوکسی و همچنین تشکیل لایه‌های منظم از زنجیره‌های پلیمری در بین فضاهای نانو هالوزیت است. پراکندگی نانو هالوزیت در اپوکسی، سختی بین‌سطحی و قدرت چسبندگی استاتیک کامپوزیت‌ها را نسبت به اپوکسی خالص افزایش می‌دهد که به انتقال تغییر شکل الاستیک به میزان زیادی کمک می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که استحکام کششی و مدول کششی نانو کامپوزیت‌های اپوکسی در حضور ۳ درصد وزنی به ترتیب ۳۹/۶ و ۳۸/۱ درصد افزایش یافته است که منجر به بهبود در پیوند فصل مشترک اپوکسی و نانو هالوزیت می‌شود. با افزودن ۴ درصد وزنی نانو هالوزیت به اپوکسی، استحکام کششی و مدول کششی به میزان بیش از ۳ تا ۴ درصد و ۷ تا ۸ درصد کاهش می‌یابد. این کاهش عمدتاً به دلیل تجمع نانو هالوزیت در سراسر ماتریس اپوکسی است که منجر به تشکیل نقاط تمرکز تنش می‌شود و در نتیجه خواص مکانیکی را کاهش می‌دهد. بنابراین نتیجه‌گیری می‌شود که ۳ درصد وزنی نانو هالوزیت به عنوان درصد وزنی بهینه است که به طور یکنواخت در ماتریس اپوکسی پراکنده می‌شود. این تجمع ذرات به عنوان تقویت‌کننده‌های تنش عمل

اصلاح شد و برای بهبود خواص مکانیکی به رزین اپوکسی اضافه شد. نتایج نشان داد که، نمونه نانو کامپوزیت اصلاح شده مورفولوژی بهتری از نمونه اصلاح نشده دارد. همچنین بهترین اندازه ذرات برای زمانی است که نانو ذرات اصلاح شده است [۱۳].

بررسی مورفولوژی، حضور همزمان نانو ذرات تیتانیوم دی‌اکساید و نانو ذرات هالوزیت نشان داد که نانو ذرات تیتانیوم به دور نانو لوله‌های هالوزیت پوشانده می‌شوند. همچنین حضور نانو ذرات تیتانیوم کلوخه‌ای شدن را کاهش می‌دهد (شکل ۷) [۱۴].



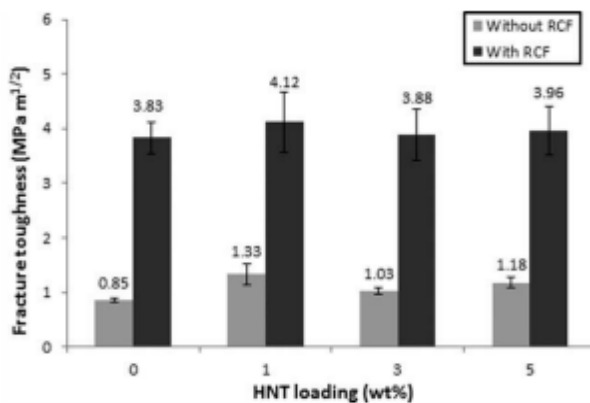
شکل ۷. تصویر میکروسکوپ الکترونی نانو هالوزیت و نانو ذرات تیتانیوم دی‌اکساید

مورفولوژی نانو کامپوزیت اپوکسی با درصد های وزنی ۲، ۳ و ۴ درصد وزنی بررسی شد. نتایج نشان داد مقدار ۳ درصد وزنی بهترین پراکنش را در ماتریس اپوکسی دارد. همچنین مقادیر بالای ۳ درصد وزنی باعث کاهش پراکنش نانو ذرات می‌شود و منجر به صاف تر شدن سطح کامپوزیت می‌شود که به دلیل پراکنش نامناسب ذرات می‌باشد [۱۵].

۳. خواص مکانیکی

در پژوهشی اثر اصلاح سطح فنیل فسفونیک بر خواص مکانیکی نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی نانو هالوزیت بررسی شد (شکل ۸). بدیهی است که کامپوزیت‌های حاوی نانو ذرات هالوزیت در مقایسه با اپوکسی، هم در استحکام و هم مدول افزایش یافته‌اند. این افزایش ویژگی به اثر تقویت‌کننده ذرات هالوزیت در ماتریس اپوکسی نسبت داده شد. با این حال، با استفاده از ذرات هالوزیت اصلاح شده،

فصل مشترک الیاف و ماتریس می شود. همچنین، تحقیقاتی که توسط لو و همکاران انجام شده است نشان می دهد که سختی شکست کامپوزیت های تقویت شده با الیاف کتان بافته شده دو تا چهار برابر نسبت به نمونه های اپوکسی خالص افزایش یافته است. در مورد نانو کامپوزیت های اپوکسی بدون حضور الیاف، تفاوت قابل توجهی در سختی شکست نشان نمی دهد و حداکثر افزایش ۷/۶ درصد در مقدار ۱ درصد وزنی هالوزیت مشاهده می شود. این نشان می دهد که سختی شکست در نانو کامپوزیت های اپوکسی عمدتاً تحت تأثیر الیاف ها قرار دارد و تأثیر نانو هالوزیت ها جزئی است [۲۰].



شکل ۹. نمودار چقرمگی شکست نانو کامپوزیت اپوکسی با الیاف

در پژوهشی دیگر، اثر هالوزیت با ساختار نانو و زیرکونیوم اکساید جهت افزایش خواص رزین اپوکسی بررسی شد. نتایج نشان داد که، استحکام های خمشی و مدول های خمشی کامپوزیت ها با افزودن پرکننده های نانو هالوزیت و زیرکونیوم اکساید افزایش یافت. کامپوزیت های اپوکسی حاوی نانو هالوزیت و زیرکونیوم در مقایسه با کامپوزیت های حاوی نانو هالوزیت با بارگذاری مشابه، استحکام خمشی کمتری داشتند، به ویژه زمانی که محتوای پرکننده کمتر از ۱۰ درصد وزنی بود. برخی مطالعات نشان داده اند که وجود اکسیدهای زیرکونیوم در شبکه نانو کامپوزیت منجر به بهبود خواص مکانیکی می شود. استحکام خمشی کمتر کامپوزیت دو جزئی نسبت به کامپوزیت دارای ذرات هالوزیت به مقدار بسیار کم زیرکونیا در شبکه اپوکسی مربوط می شود. با این حال، زمانی که محتوای پرکننده به ۱۰ درصد وزنی افزایش یافت، استحکام خمشی با نفوذ اکسید

می کنند و در نتیجه تنش مورد نیاز برای شکستن نمونه را کاهش می دهند. بنابراین، منجر به کاهش استحکام نسبت به نانو کامپوزیت اپوکسی (۳ درصد وزنی) می شود [۱۷].

استحکام کششی و استحکام ضربه نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی نانو هالوزیت، پلی فسفوزن و هیدروکسید آهن بررسی شد. نتایج نشان داد که، استحکام ضربه و استحکام کششی افزایش می یابد که به دلیل ساختار لوله ای نانو هالوزیت می باشد. همچنین این افزایش را می توان به دلیل گروه های آمینی در پلی فسفوزن که منجر به تسهیل پیوند هیدروژنی با رزین اپوکسی می شود. این افزایش در خواص منجر به افزایش مقاومت حرارتی می شود. بنابر این ساخت این نانو کامپوزیت می تواند خواص ضد شعله را افزایش بدهد. [۱۸].

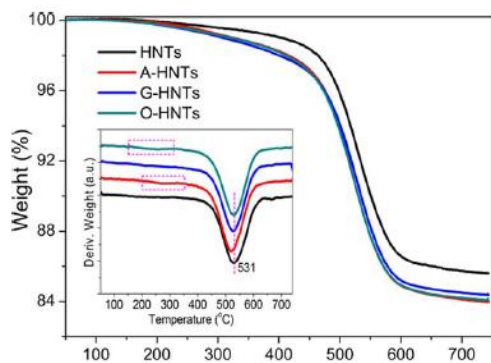
سختی سطح یکی از عوامل مهمی است که باید تعیین شود و تأثیر حیاتی بر میزان سایش کامپوزیت ها دارد. نتیجه آزمایش نشان می دهد که در حضور نانو هالوزیت ها، مقدار سختی نانو کامپوزیت ها افزایش می یابد. ماهیت سخت اپوکسی با لایه برداری زنجیره های پلیمری در بین دو صفحه نانو هالوزیت، سطح کامپوزیت را بسیار سخت می کند. این نشان می دهد که نانو هالوزیت ها در درصد وزن های مختلف یک ترکیب شیمیایی قدرتمند با اپوکسی ایجاد می کنند. با افزودن ۳ درصد وزنی نانو هالوزیت به رزین اپوکسی، سختی ۲۳/۶ درصد افزایش می یابد. با افزایش بیش از این مقدار، سختی کاهش می یابد که به دلیل کلوخه ای شدن و ایجاد حفره در نمونه می شود [۱۹].

در دیگر تحقیقات، نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی هالوزیت و الیاف سلولز بازیافتی به منظور افزایش خواص مکانیکی رزین اپوکسی بررسی شد (شکل ۹). نتایج چقرمگی شکست نشان داد که، افزودن الیاف سلولز به طور قابل توجهی سختی شکست را برای تمام نمونه ها در مقایسه با نمونه های خالص افزایش می دهد. به عنوان مثال، افزودن الیاف سلولز به رزین اپوکسی سختی شکست را حدود ۳۵۰ درصد نسبت به اپوکسی خالص افزایش می دهد. این بهبود چشمگیر به خواص منحصر به فرد الیاف سلولزی در مقاومت در برابر شکست مربوط می شود که منجر به افزایش اتلاف انرژی از طریق انحراف ترک در

سطح دارد که منجر به کاهش انرژی سطحی سیستم می‌شود. غلظت بالاتر نانو فیلرها منجر به تمرکز بیشتر در سطح می‌شود که می‌تواند به ایجاد توپولوژی ناهمگن کمک کند. این توپولوژی ممکن است منجر به پراکندگی خواص مکانیکی در سطح شود علاوه بر این، ساختار نسبتاً متخلخل و انعطاف‌پذیر اصلاح‌کننده‌ها ممکن است باعث کاهش مقدار مدول اپوکسی شود [۲۳].

۴. تخریب گرمایی

تخریب گرمایی نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی نانو هالوزیت اصلاح شده با سه نوع سیلان در شکل ۱۰، نشان داده شده است. نتایج نشان داد بیشترین کاهش وزن در دمای ۵۳۱ درجه سانتیگراد، اتفاق می‌افتد که به دلیل گروه های هیدروکسیل و آلومینیوم می باشد. دو نوع نمونه با نام های A و O در محدوده دمایی ۱۵۰ تا ۳۵۰ درجه سانتیگراد، شروع به کاهش وزن میکند که به دلیل تخریب پیوند های هیدروژنی و پیوند های سیلان در نانو هالوزیت اصلاح شده است. همچنین در ادامه تحقیق مشخص شد که نمونه A، حاوی ۵ درصد وزنی نانو هالوزیت اصلاح شده بیشترین پایداری گرمایی را دارد که به دلیل بر همکنش مناسب بین اپوکسی و نانو هالوزیت اصلاح شده است که منجر به تاخیر در خروج گاز ها و دیرتر تخریب شدن می شود [۲۴].



شکل ۱۰. نمودار تخریب گرمایی نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی نانو هالوزیت اصلاح شده با سه نوع سیلان

در پژوهشی دیگر، اثر حضور نانو هالوزیت بر تخریب گرمایی رزین اپوکسی بررسی شد. نتایج نشان داد تخریب گرمایی کاهش پیدا میکند. این

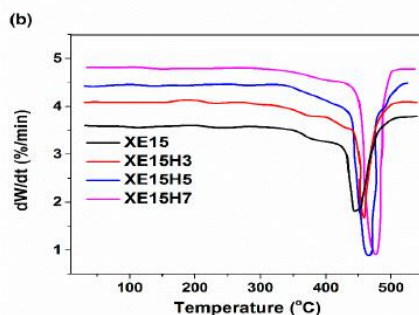
زیرکونیوم به نانو هالوزیت ها بهبود یافت. مدول های خمشی کامپوزیت های دو جزئی بالاتر از تک جزئی بود و مدول به تدریج با محتوای پرکننده افزایش یافت. گزارش شده است که بارگذاری بیش از حد اکسید زیرکونیوم منجر به کاهش استحکام خمشی و بهبودهای حداقلی در مدول خمشی می‌شود. اما با نفوذ زیرکونیا، می‌توان آن را به خوبی بر روی سطح HNT توزیع کرد بدون اینکه دامنه های بلوری وجود داشته باشد، که این موضوع توسط تحلیل XRD تأیید شده است. این امر منجر به کاهش تمایل به تجمع زیرکونیا و در نتیجه افزایش استحکام خمشی و مدول خمشی در محتوای بالاتر پرکننده می‌شود [۲۱].

در پژوهشی نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی نانو هالوزیت و گرافن اکساید کاهش یافته به منظور افزایش خواص مکانیکی سنتز شد. نتیج نشان داد که، حضور همزمان اکسید گرافن هیدروترمال کاهش یافته در اپوکسی به طور قابل توجهی استحکام و چقرمگی را افزایش می‌دهد. حضور بیش از اندازه نانو ذرات می تواند باعث کاهش خواص مکانیکی شود. پراکندگی مؤثر نانو هالوزیت و گرافن اکساید، سطح تماس بین فاز با ماتریس اپوکسی را افزایش می‌دهد و انتقال بار بهتری را در سرتا سر این نانو کامپوزیت اپوکسی تسهیل می‌کند. توپولوژی سطحی زیر و چین دار نانو هالوزیت و گرافن اکساید، اجازه می‌دهد تا ارتباط مؤثرتری با زنجیره های اپوکسی انجام صورت پذیرد و آسایش تنش را کاهش می دهد [۲۲].

برای ساخت نانو کامپوزیت پیشرفته اپوکسی حاوی نانو هالوزیت از پلی الیگومر سیلوکسان فلورینه شده استفاده شد. نتایج خواص مکانیکی نشان داد که، تفاوت کمی بین نتایج مدول کاهش و سختی وجود دارد. برای سیستم های اپوکسی حاوی ۵ درصد وزنی نانو هالوزیت حاوی الیگومر، هیچ تغییری در میانگین مدول کاهش یافته یا سختی ماده مشاهده نشد. برعکس، برای سیستم با ۱۰ درصد وزنی، کاهش ۱۵ درصدی در مقدار مدول کاهش مشاهده شد. این بهبودهای مکانیکی نشان دهنده شبکه ای شدن مناسب رزین اپوکسی در حضور سطح فعال نانو پرکننده ها می باشد. افزایش ناهمگونی در سطح، از افزایش انحراف معیار نتایج قابل استنباط است. همچنین، باید به این نکته توجه کرد که الیگومر فلورینه، تمایل به مهاجرت به

برای اکثر نمونه ها، فرآیندهای تخریب در هوا سریعتر از محیط نیتروژن انجام می شود. علاوه بر این، بازده ذغال در دمای ۸۳۹ درجه سانتیگراد در هوا کمتر از بازده ذغال در محیط نیتروژن است. اکسیداسیون در آنالیز تحت هوا می تواند فرآیند تخریب را تسهیل کند [۲۷].

نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی ذرات نیتریل بوتادین کربوکسیله شده و نانو هالوزیت (۵،۳ و ۷ درصد وزنی) سنتز شد. آنالیز گرماسنج وزنی نشان داد که، تخریب گرمایی نانو کامپوزیت های ساخته شده در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد انجام می شود. همچنین منحنی های درجه تخریب این نانو کامپوزیت با تغییر در صد های وزنی هم تغییری نداشته است که بدان معناست که، مکانیسم های تخریب گرمایی این نانو کامپوزیت اپوکسی با حضور ذرات نیتریل و نانو هالوزیت تغییری نداشته است. دیگر نتایج این تحقیق نشان داد که، افزایش سرعت گرمادهی منجر به افزایش تخریب گرمایی نانو کامپوزیت های اپوکسی شد (شکل ۱۲) [۲۸].

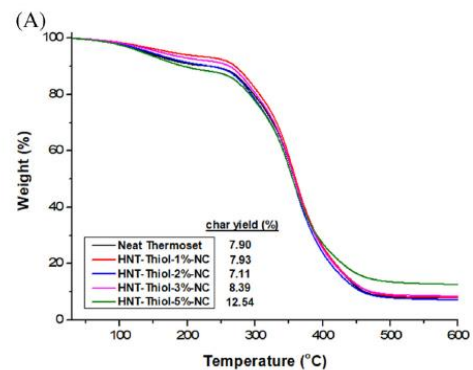


شکل ۱۲. نمودار تخریب گرمایی نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی نانو هالوزیت و ذرات نیتریل بوتادین

در پژوهشی دیگر تأثیر زمان پخت بر رفتار تجزیه حرارتی اپوکس خالص و کامپوزیت های آن که حاوی ۳ و ۹ درصد وزنی نانو هالوزیت و گرافن هستند، بررسی شده است. نتایج نشان می دهد که دمای ۵ درصد کاهش وزن و دغال باقی مانده در پایان آزمایش، معیارهای بهتری برای تحلیل رفتار ضد شعله نسبت به سایر پارامترها هستند. نقص های جزئی در مرحله اول تجزیه حرارتی اپوکسی ها از ۱۲۰ تا ۲۷۰ درجه سانتیگراد به دلیل تجزیه مواد کمپولکول شکل می گیرد. در مرحله اصلی تجزیه، دما بین ۲۸۰ تا ۴۶۰ درجه سانتیگراد قرار دارد که ناشی از شکستن زنجیره های اپوکسی است. با افزایش زمان پخت از ۶ ساعت به ۸ ساعت، شاهد

رفتار به دلیل حضور نانو هالوزیت است که منجر به کاهش ارتعاش گرمایی پیوند کربن با کربن می باشد. این فرضیه را می توان با بیان اینکه کامپوزیت ها به انرژی حرارتی بیشتری برای تخریب ماتریس پلیمری نیاز دارند مرتبط کرد، بنابر این پایداری گرمایی افزایش پیدا میکند. همچنین دمای اولیه تخریب گرمایی در حضور ۳ درصد وزنی از نانو هالوزیت افزایش پیدا میکند [۲۵].

پژوهشگران، پایداری گرمایی نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی نانو هالوزیت اصلاح شده با تیول در درصد های وزنی متفاوت بررسی کردند (شکل ۱۱). نتایج نشان داد دمای کاهش ۵۰ درصد وزن برای نمونه حاوی ۵ درصد وزنی نانو هالوزیت می تواند به دماهای بالاتر انتقال پیدا کند که به دلیل لایه های معدنی نانو هالوزیت می باشد که می تواند به صورت یک عامل سد کننده عمل کند. همچنین ذغال باقیمانده در حضور ۵ درصد وزنی نانو هالوزیت اصلاح شده افزایش می یابد که به دلیل حضور این نانو ذره اصلاح شده است که حرکت زنجیره های پلیمری را محدود می کند [۲۶].

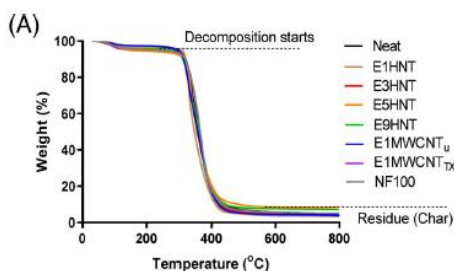


شکل ۱۱. نمودار درصد کاهش وزن نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی نانو هالوزیت اصلاح شده با تیول

پایداری گرمایی نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی نانو هالوزیت حاوی ذرات نانو سیلیکا بررسی شد. نتایج نشان داد که افزودن نانوذرات سیلیس و نانو هالوزیت به ماتریس اپوکس منجر به افزایش دمای اولیه تخریب نمی شود که این به دلیل سطح ضعیف بین این نانوذرات و زمینه اپوکسی نسبت داده می شود. اما بهبود در دمای اولیه تخریب در هر دو اتمسفر با اصلاح سطحی این نانوذرات به عنوان ساختار هسته-پوسته و عامل دار شدن توسط گروه های ایمید پایدار حرارتی مشاهده می شود.

مختلف با موفقیت از طریق جایگزینی نوکلئوفیلی، واکنش هیدرولیز و پلیمریزاسیون شبکه ای برای اصلاح خواص رزین های اپوکسی انجام شد. نتایج نشان داد که ۶ درصد وزنی از این نانوذرات اصلاح شده بهترین خواص ضد شعله را تا ۱۳/۸۱ درصد نشان می دهد. با افزایش گروه سیلان، کربن با چگالی بیشتری تشکیل شد و مقدار کربن باقی مانده به طور قابل توجهی بهبود یافت. پوشش ساخته شده خواص خوب ضد شعله دارد که می تواند به دلیل تعامل بین فیبر و ماتریس باشد [۳۱].

پژوهشگران اثر درصد های وزنی نانو هالوزیت در حضور نانو لوله های کربنی را بر رفتار تخریب گرمایی رزین اپوکسی بررسی کردند. این تحقیق برای ساخت چسب اپوکسی انجام شد. نتایج نشان داد که (شکل ۱۳) انواع مختلف چسب ها از دمای اتاق تا حدود ۳۲۰ درجه سانتی گراد پایداری حرارتی را از خود نشان می دهند. چسب ها زمانی که دما بیش از ۳۲۰ درجه سانتی گراد افزایش یابد، شروع به تخریب می کنند (مرحله اولیه تخریب). وزن چسب به طور سریع و به صورت خطی بیش از ۹۰ درصد کاهش می یابد. زمانی که دما تا ۴۲۰ درجه سانتی گراد افزایش یابد، که منجر به باقی ماندن مقدار کمی کربن (باقیمانده چسب تجزیه شده) می شود. با این حال، کربن ها تا دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد آزمایش شدند و هیچ تغییر دیگری در وزن کربن ها مشاهده نشد، که نشان دهنده پایداری آن ها در دماهای بالاتر است [۳۲].



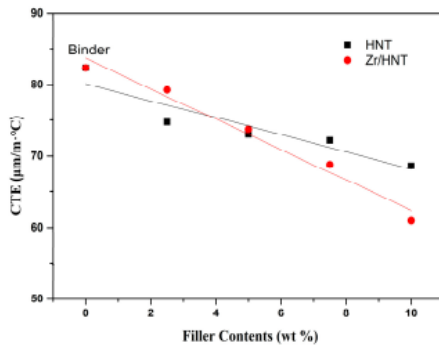
شکل ۱۳. نمودار درصد کاهش وزن نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی نانو هالوزیت و نانو لوله های کربنی

پژوهشگران به منظور افزایش خواص ضد شعله نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی نانو هالوزیت، پلی فسفوزن و هیدروکسید آهن را با ساختار هسته پوسته دات سنتز کردند. نتایج آنالیز تخریب گرمایی نشان داد که، در محیط اکسیژن دارای دو پیک تخریب گرمایی هستند و در محیط نیتروژن دارای

افزایش قابل توجهی در دمای ۵ درصد کاهش وزن بودیم. با افزودن ۳ درصد وزنی نانو هالوزیت، بهبود قابل توجهی در ثبات حرارتی شد و باعث افزایش ۶۵ درجه ای در T_5 نمونه های پخته شده شد. با افزایش مقدار نانو هالوزیت، افزایش ۵% T_5 نسبت به اپوکسی خالص چندان معنادار نبود که ممکن است ناشی از تجمع نانو هالوزیت ها باشد. به طور کلی، زمان پخت و بارگذاری مناسب نانو هالوزیت می تواند به طور معناداری بر رفتار حرارتی و ضد شعله اپوکسی ها تأثیر بگذارد [۲۹].

کومار و همکاران کامپوزیت اپوکسی حاوی نانو هالوزیت و خاکستر را سنتز کردند. نتایج نشان داد که، تقریباً تمام ترموگرام ها الگوی تخریب مشابهی را در نرخ های حرارتی مختلف $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ، $15^\circ\text{C}/\text{min}$ و $20^\circ\text{C}/\text{min}$ نشان می دهند. تخریب به دلیل شکستن زنجیره های پلیمری در اثر حرارت به نمونه ها رخ می دهد. در دماهای نزدیک به 100°C درجه سانتی گراد، کاهش وزن جزئی به دلیل آزاد شدن رطوبت مشاهده شد، اما تخریب حرارتی عمدتاً در محدوده دمایی 250°C تا 500°C درجه سانتی گراد اتفاق می افتد. در هر نرخ حرارتی که برای آزمایش TGA استفاده شد، مراحل اصلی تخریب در دماهای بین 250°C تا 500°C درجه سانتی گراد رخ می دهد و تقریباً ۷۴ درصد از جرم اولیه تخریب می شود. درصد کاهش جرم در دماهای بالای 500°C درجه سانتی گراد بسیار کم و تقریباً ثابت بود. با افزایش محتوای نانو هالوزیت، کامپوزیت های اپوکسی حاوی خاکستر نیز محتوای باقی مانده بیشتری را نشان می دهند که منجر به کاهش وزن کمتر در پایان آزمایش (تا 700°C درجه سانتی گراد) می شود. در نرخ های حرارتی پایین تر، مقدار بیشتری از انرژی حرارتی به سیستم کامپوزیت در مدت زمان طولانی تری اعمال می شود که به نمونه ها اجازه می دهد به تعادل حرارتی به دمای کوره برسند. در مقابل، نرخ های حرارتی بالاتر زمان واکنش کوتاهتری را به همراه دارند که نیاز به دماهای بالاتری برای شروع تخریب نمونه دارد. این تجزیه و تحلیل رابطه ای بین زمان، دما و تخریب برقرار می کند و پیش بینی های مدل برای سینتیک تخریب حرارتی را ممکن می سازد [۳۰].

در پژوهشی دیگر آنالیز گرمایی نانو کامپوزیت اپوکسی، حاوی نانو هالوزیت، و سیلان بررسی شد. سنتز مواد ضد شعله هیبریدی با نسبت های



شکل ۱۵. نمودار ضریب انبساط حرارتی نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی نانو هالوزیت و زیر کونیم اکساید در پژوهشی دیگر نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی نانو هالوزیت و گرافن اکساید کاهش یافته بررسی شد. نتایج نشان داد که، کامپوزیت‌های اپوکسی حاوی نانو ذرات دارای پایداری حرارتی بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارند. این به دلیل توزیع یکنواخت نانو ذرات در ماتریس اپوکسی می‌باشد که به عنوان یک مانع فیزیکی عمل کرده و از انتشار مواد تجزیه شده جلوگیری می‌کند. همچنین، نانو هالوزیت نیز به بهبود پایداری حرارتی کمک می‌کنند، زیرا ترکیبات فرار تولید شده در مراحل اولیه تجزیه می‌توانند درون نانو ذرات هالوزیت محبوس شوند و انتقال جرم و پیشرفت تجزیه اپوکسی را به تأخیر بیندازند [۳۵].

۵. پیشرفت‌های اخیر در نانو کامپوزیت‌های اپوکسی حاوی نانو هالوزیت

در سال ۲۰۲۵، ترکیب اپوکسی با نانو هالوزیت و فسفو نیتریل بهبودهای قابل توجهی در خواص مکانیکی و ضد شعله به همراه داشت. این پیشرفت‌ها نشان‌دهنده تلاش‌های مستمر در جهت ارتقاء عملکرد مواد اپوکسی و کاربردهای آن‌ها در صنایع مختلف است. در سال ۲۰۲۴، چندین ترکیب جدید با اپوکسی مورد بررسی قرار گرفت که نتایج مثبتی به همراه داشت. استفاده از سایکلو دکسترن و آهن در اپوکسی منجر به بهبود خواص مکانیکی و ضد شعله شد و همچنین ساختار هسته پوسته‌ای را ایجاد کرد. این نوع ساختار می‌تواند به افزایش کارایی و عملکرد مواد کمک کند [۳۱]. علاوه بر این، ترکیب اپوکسی با نانو هالوزیت و آمینو فسفونات نیز به بهبود خواص مکانیکی و ضد شعله و همچنین خواص الکتریکی کمک کرد. این ترکیب‌ها نشان‌دهنده پتانسیل بالای نانو مواد در بهبود ویژگی‌های اپوکسی هستند. استفاده از دی

یک پیک تخریب گرمایی هستند. با این وجود در تمامی نمونه‌ها مشخص شد که این نانو کامپوزیت باعث افزایش پایداری گرمایی شده است. همچنین ذغال باقیمانده این نانو کامپوزیت افزایش یافت که منجر به ساختار متراکم این نانو کامپوزیت میشود (شکل ۱۴) [۳۳].



شکل ۱۴. تصویر ذغال باقیمانده نانو کامپوزیت حاوی نانو هالوزیت، پلی فسفوژن و هیدروکسید آهن

بررسی ضریب انبساط گرمایی نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی نانو هالوزیت و ذرات زیرکونیوم اکساید به منظور افزایش خواص گرمایی نشان داد که، ترکیب نانو کامپوزیت اپوکسی با استفاده از نانو هالوزیت و نانو هالوزیت حاوی ذرات زیر کونیوم اکساید بهبود قابل توجهی در پایداری حرارتی و خواص حرارتی نشان می‌دهد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که با افزایش محتوای پرکننده، به ویژه در مقدار ۲/۵ درصد وزنی، مقدار انبساط حرارتی (CTE) نانو کامپوزیت سه جزیی بیشتر از کامپوزیت اپوکسی حاوی هالوزیت است. با این حال، در محتوای ۵ درصد وزنی مقادیر ضریب انبساط حرارتی مشابه می‌شوند و در بارگذاری‌های بالاتر، کامپوزیت‌های اپوکسی حاوی دو نوع ذره عملکرد بهتری از نظر ضریب انبساط حرارتی دارند. به طور کلی، بهبود خواص حرارتی این کامپوزیت‌ها به دلیل پایداری حرارتی بالای نانو هالوزیت‌ها، مقاومت حرارتی زیرکونیا و احتمالاً پیوند بین پرکننده‌ها و پلیمر است (شکل ۱۵) [۳۴].

۶. نتیجه گیری

در این تحقیق، تأثیر نانو ذرات هالوزیت بر خواص مکانیکی و حرارتی نانو کامپوزیت‌های اپوکسی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن نانو هالوزیت به ماتریس اپوکسی منجر به بهبود قابل توجهی در خواص مکانیکی، از جمله استحکام کششی و مدول کششی می‌شود. بهترین درصد وزنی برای پراکندگی یکنواخت نانو ذرات هالوزیت در ماتریس اپوکسی، ۳ درصد وزنی تعیین شد که به کاهش تجمع ذرات و افزایش خواص مکانیکی کمک می‌کند. همچنین، اصلاح سطح نانو هالوزیت با مواد مختلف، مانند تیول و آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان، به بهبود تعامل بین نانو ذرات و ماتریس اپوکسی و در نتیجه افزایش پایداری حرارتی و خواص ضد شعله منجر شد. نتایج تحقیق حاضر نشان می‌دهد که نانو کامپوزیت‌های اپوکسی حاوی نانو هالوزیت اصلاح شده با سیلان، به طور قابل توجهی پایداری گرمایی بهتری نسبت به نمونه‌های بدون این نانو ذرات دارند. تحقیقات نشان می‌دهد که نانو هالوزیت به عنوان یک عامل مؤثر در کاهش تخریب گرمایی عمل می‌کند و نیاز به انرژی حرارتی بیشتری برای تخریب ماتریس پلیمری ایجاد می‌کند. در نهایت، این مطالعه بر اهمیت انتخاب مناسب درصد وزنی نانو ذرات هالوزیت و روش‌های اصلاح سطح تأکید دارد تا به شرایط ایده‌آل برای بهبود خواص نانو کامپوزیت‌های اپوکسی دست یابیم. این نتایج می‌تواند به توسعه مواد جدید با خواص بهینه برای کاربردهای صنعتی و مهندسی کمک کند.

تشکر و سپاسگزاری

این تحقیق حمایت خاصی از مؤسسات عمومی، صنعتی و غیرانتفاعی دریافت نکرده است.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

مراجع

[1] Roudsari GM, Mohanty AK, Misra M. Green approaches to engineer tough biobased epoxies: a review.

فنیل فسفات در اپوکسی در سال ۲۰۲۴ نیز به افزایش پایداری گرمایی و بهبود خواص ضد شعله منجر شد [۳۲]. این ویژگی‌ها برای کاربردهای صنعتی که نیاز به مقاومت در برابر حرارت دارند، بسیار حائز اهمیت است. ترکیب اپوکسی با نانو هالوزیت و پلی الیگومر سیلوکسان فلورینه شده نیز در سال ۲۰۲۴ به پخت عالی و بهبود خواص مکانیکی انجامید. این پیشرفت‌ها می‌تواند به تولید مواد با کیفیت بالاتر و عملکرد بهتر در صنایع مختلف منجر شود. همچنین، استفاده از نانو هالوزیت و الیاف کربن و شیشه در اپوکسی به افزایش خواص مکانیکی و گرمایی کمک کرد. این ترکیب‌ها می‌توانند به تولید مواد سبکتر و مقاومتر کمک کنند که در صنایع هوافضا و خودروسازی بسیار مورد توجه هستند [۳۳]. در نهایت، ترکیب اپوکسی با نانو هالوزیت و ایمیدازول به بهبود خواص چسبندگی و کاهش پایداری گرمایی منجر شد. این نتایج نشان‌دهنده تنوع و قابلیت‌های بالای مواد اپوکسی در پاسخ به نیازهای مختلف صنعتی است. به طور کلی، این پیشرفت‌ها در سال‌های اخیر نشان‌دهنده تلاش‌های مستمر محققان و مهندسان در جهت بهبود عملکرد و کاربردهای مواد اپوکسی در صنایع مختلف می‌باشد (جدول ۱) [۳۴-۳۵].

جدول ۱. بررسی پیشرفت‌های اخیر نانو کامپوزیت‌های اپوکسی حاوی نانو هالوزیت [۲۵-۳۵].

نمونه	سال	نتایج مهم در مقایسه با رزین اپوکسی خالص
اپوکسی / نانو هالوزیت / فسفو نیتریل	۲۰۲۵	بهبود خواص مکانیکی و خواص ضد شعله
رزین اپوکسی / سایکلو دکسترین / آهن / اسید برونیک	۲۰۲۴	بهبود خواص مکانیکی و خواص ضد شعله و دارای ساختار هسته پوسته
اپوکسی / نانو هالوزیت / آمینو فسفونات	۲۰۲۴	بهبود خواص مکانیکی و خواص ضد شعله، بهبود خواص الکتریکی
اپوکسی / نانو هالوزیت / دی فنیل فسفات	۲۰۲۴	افزایش پایداری گرمایی - بهبود خواص ضد شعله
اپوکسی / نانو هالوزیت - پلی الیگومر سیلوکسان فلورینه شده	۲۰۲۴	پخت عالی و بهبود خواص مکانیکی
اپوکسی / نانو هالوزیت / پلی فسفات	۲۰۲۴	بهبود پایداری گرمایی و ذغال باقیمانده - بهبود خواص ضد شعله - افزایش خواص مکانیکی
اپوکسی / نانو هالوزیت / الیاف کربن / الیاف شیشه	۲۰۲۴	افزایش خواص مکانیکی و گرمایی
اپوکسی / نانو هالوزیت / الیاف شیشه	۲۰۲۴	افزایش خواص مکانیکی و فصل مشترک
اپوکسی / نانو هالوزیت / کسید روی	۲۰۲۴	کاهش پایداری گرمایی - افزایش خواص مکانیکی - کاربرد به عنوان پوشش در سطوح در تماس با آب دریا
اپوکسی / نانو هالوزیت / ایمیدازول	۲۰۲۴	بهبود خواص چسبندگی



- Mater Interfaces. 2016;8:13037–50. DOI: 10.1021/acssami.6b02496.
- [13] Chen L, Chai S, Liu K, Ning N, Gao J, Liu Q, Chen F, Fu Q. Enhanced epoxy/silica composites mechanical properties by introducing graphene oxide to the interface. ACS Appl Mater Interfaces. 2012;4:4398–404.
- [14] Jiang T, Kuila T, Kim NH, Lee JH. Effects of surface-modified silica nanoparticles attached graphene oxide using isocyanate-terminated flexible polymer chains on the mechanical properties of epoxy composites. J Mater Chem. 2014;2:10557–67. DOI: 10.1021/am3010576.
- [15] Wang R, Zhuo DX, Weng ZX, Wu LX, Cheng XY, Zhou Y, Wang JL, Xuan BW. A novel nanosilica/graphene oxide hybrid and its flame retarding epoxy resin with simultaneously improved mechanical, thermal conductivity, and dielectric properties. J Mater Chem. 2015;3:9826–36. DOI:10.1039/C5TA00722D.
- [16] Ma Y, Di H, Yu Z, Liang L, Lv L, Pan Y, Zhang Y, Yin D. Fabrication of silica-decorated graphene oxide nanohybrids and the properties of composite epoxy coatings research. Appl Surf Sci. 2016;360:936–45. DOI: 10.1039/C5TA00722D
- [17] Azimi R, Roghani-Mamaqani H, Gholipour-Mahmoudalilou M. Grafting poly(amidoamine) dendrimer-modified silica nanoparticles to graphene oxide for preparation of a composite and curing agent for epoxy resin. Polymer. 2017;126:152–61. DOI:10.1016/j.polymer.2017.08.037.
- [18] Hou WX, Gao Y, Wang J, Blackwood DJ, Teo S. Nanodiamond decorated graphene oxide and the reinforcement to epoxy. Compos Sci Technol. 2018;165:9–17. DOI:10.1016/j.compscitech.2018.06.008
- [19] Jiang T, Kuila T, Kim NH, Ku BC, Lee JH. Enhanced mechanical properties of silanized silica nanoparticle attached graphene oxide/epoxy composites. Compos Sci Technol. 2013;79:115–25. DOI:10.1016/j.compscitech.2013.02.018.
- [20] Haeri Z, Ramezanzadeh B, Asghari M. A novel fabrication of a high performance SiO₂-graphene oxide (GO) nanohybrids: characterization of thermal properties of epoxy nanocomposites filled with SiO₂-GO nanohybrids. J Colloid Interface Sci. 2017;493:111–22. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.01.016.
- [21] Zhang Y, Rhee KY, Park S. Nanodiamond nanocluster-decorated graphene oxide/epoxy nanocomposites with enhanced mechanical behavior and thermal stability. Compos Part B. 2017;114:111–20. DOI:10.1016/j.compositesb.2017.01.051.
- [22] Lvov Y, Wang W, Zhang L, Fakhruillina R. Halloysite Clay Nanotubes for loading and sustained release of functional compounds. Adv Mater. 2016;28:1227–50. DOI: 10.1002/adma.201502341.
- ACS Sustain Chem Eng. 2017;5:9528–41. DOI:10.1021/acssuschemeng.7b01422.
- [2] Puglia D, Al-Maadeed MAS, Kenny JM, Thomas S. Elastomer thermoplastic modified epoxy nanocomposites: the hybrid effect of 'micro' and 'nano' scale. Mater Sci Eng R Rep. 2017;116:1–29. DOI:10.1016/j.mser.2017.03.001.
- [3] Wang FZ, Drzal LT, Qin Y, Huang ZX. Enhancement of fracture toughness, mechanical and thermal properties of rubber/epoxy composites by incorporation of graphene nanoplatelets. Compos Part A. 2016;87:10–22. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.04.009
- [4] Park YT, Qian Y, Chan C, Suh T, Nejhad MG, Macosko CW, Stein A. Epoxy toughening with low graphene loading. Adv Funct Mater. 2015;25:575–85. DOI: 10.1002/adfm.201402553.
- [5] Li T, He S, Stein A, Francis LF, Bates FS. Synergistic toughening of epoxy modified by graphene and block copolymer micelles. Macromolecules. 2016;49:9507–20. DOI:10.1021/acs.macromol.6b01964.
- [6] Tang XL, Zhou Y, Peng M. Green preparation of epoxy/graphene oxide nanocomposites using a glycidylamine epoxy resin as the surface modifier and phase transfer agent of graphene oxide. ACS Appl Mater Interfaces. 2016;8:854–66. DOI: 10.1021/acssami.5b09830
- [7] Gholipour-Mahmoudalilou M, Roghani-Mamaqani H, Azimia R, Abdollahi A. Preparation of hyperbranched poly(amidoamine)-grafted graphene nanolayers as a composite and curing agent for epoxy resin. Appl Surf Sci. 2018;428:1061–9. DOI:10.1016/j.apsusc.2017.09.237.
- [8] Guan LZ, Wan YJ, Gong LX, Yan D, Tang LC, Wu LB, Jiang JX, Lai GQ. Toward effective and tunable interphases in graphene oxide/epoxy composites by grafting different chain lengths of polyetheramine onto graphene oxide. J Mater Chem. 2014;2:15058–69. DOI: 10.1039/C4TA02429J.
- [9] Ahmadi-Moghadam B, Sharafimasooleh M, Shadlou S, Taheri F. Effect of functionalization of graphene nanoplatelets on the mechanical response of graphene/epoxy composites. Mater Des. 2015;66:142–9. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.10.047.
- [10] Chhetri S, Adak NC, Samanta P, Murmu NC, Hui D, Kuila T, Lee JH. Investigation of the mechanical and thermal properties of L-glutathione modified graphene/epoxy composites. Compos Part B. 2018;143:105–12. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.02.004
- SJiang JX, Lai GQ. Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties. Carbon. 2014;69:467–80. DOI:10.1016/j.carbon.2013.12.050
- [12] Li W, Shang T, Yang W, Yang H, Lin S, Jia X, Cai Q, Yang X. Effectively exerting the reinforcement of dopamine reduced graphene oxide on epoxy-based composites via strengthened interfacial bonding. ACS Appl



[35]Huang B, Liu MX, Long ZR, Shen Y, Zhou CR. Effects of halloysite nanotubes on physical properties and cytocompatibility of alginate composite hydrogels. *Mater Sci Eng C Mater.* 2017;70:303–10.DOI: DOI: 10.1016/j.msec.2016.09.001.

[23] Liu MX, Jia ZX, Jia DM, Zhou CR. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. *Prog Polym Sci.* 2014;39:1498–1525. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004.

[24]Deng S, Zhang J, Ye L, Wu J. Toughening epoxies with halloysite nanotubes. *Polymer.* 2008;49:5119–27. DOI:10.1016/j.polymer.2008.09.027

[25] Liu MX, Guo BC, Du ML, Cai XJ, Jia DM. Properties of halloysite nanotube-epoxy resin hybrids and the interfacial reactions in the systems. *Nanotechnology.* 2007;18:455703. DOI: 10.1088/0957-4484/18/45/455703

[26]Lin Y, Liu SQ, Liu L. A new approach to construct three-dimensional segregated graphene structures in rubber composites for enhanced conductive, mechanical and barrier properties. *J Mater Chem C.* 2016;4:2353–8.DOI: 10.1039/C5TC04376J

[27]Chen LJ, Jia ZX, Guo XH, Zhong BC, Chen YJ, Luo YF, et al. Functionalized HNTs nanocluster vulcanized natural rubber with high filler-rubber interaction. *Chem Eng J.* 2018;336:748–56.DOI: 10.1007/s12633-021-01281-3.

[28]Li Y, Fan X, Qi J, Ji J, Wang S, Zhang G, et al. Gold nanoparticles-graphene hybrids as active catalysts for Suzuki reaction. *Mater Res Bull.* 2010;45:1413–8. DOI:10.1016/j.materresbull.2010.06.041

[29]Tang LC, Wan YJ, Yan D, Pei YB, Zhao L, Li YB, et al. The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites. *Carbon.* 2013;60:16–27. DOI:10.1016/j.carbon.2013.03.050

[30]Makaremi M, Pasbakhsh P, Cavallaro G, Lazzara G, Aw YK, Lee SM, et al. Effect of morphology and size of halloysite nanotubes on functional pectin bionanocomposites for food packaging applications. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2017;9:17477–89. DOI: 10.1021/acsami.7b04297.

[31]Hsiao MC, Ma CCM, Chiang JC, Ho KK, Chou TY, Xie XF, et al. Thermally conductive and electrically insulating epoxy nanocomposites with thermally reduced graphene oxide-silica hybrid nanosheets. *Nanoscale.* 2013;5:5863–71.DOI: /10.1039/C3NR01471A

[32]Pu X, Zhang HB, Li X, Gui C, Yu ZZ. Thermally conductive and electrically insulating epoxy nanocomposites with silica-coated graphene. *RSC Adv.* 2014;4:15297–303.DOI: /10.1039/C4RA00518J

[33]Qiao XY, Na MY, Gao P, Sun K. Halloysite nanotubes reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene nanocomposite films with different filler concentration and modification. *Polym Test.* 2017;57:133–40.DOI: 10.1016/j.polymertesting.2016.11.024

[34]Liu MX, Guo BC, Du ML, Lei YD, Jia DM. Natural inorganic nanotubes reinforced epoxy resin nanocomposites. *J Polym Res.* 2008;15:205–12. DOI:10.1007/s10965-007-9160-4.