

Unsaturated Polyester Resin Nanocomposites: An Overview

Hajar Jamshidi, Mohammad Hosain Beheshty*, Mohammad Ali Fathizadeh

Department of Composite, Faculty of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute,
P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 27 June 2023, accepted: 10 October 2023

ABSTRACT

Unsaturated polyester resins (UPRs) including ortho, iso, bisphenolic and vinyl ester are the most widely used thermosetting polymeric resins in the form of coating and matrix in the composite industry, making up around three quarters of all thermoset resins used in the industry. The major advantages of UPRs include low cost, low viscosity, good mechanical properties and chemical resistance, lightness, low moisture absorption, curing without the formation of volatiles, and simple processing with conventional processing methods. UPRs have been used in a wide variety of applications including composites, coatings, sealants, chemical and fuel storage tanks, and high-performance components for the construction, marine and land transportation, and electrical industries. However their high shrinkage after curing, low fire resistance and environmental pollution due to volatile styrene have limited their use. In the past decades, the use of nanofillers in polymers to form polymer nanocomposites has attracted attention due to the ability to combine the advantages of nanofillers and polymers. In addition, the development of nanocomposites of UPRs has made these resins desirable for current and emerging applications that require high specific strength, electromagnetic shielding and improved thermal stability. However, due to the high tendency of nanoparticles to agglomerate, the main challenge in the preparation of nanocomposites is to achieve a homogeneous distribution of nanofillers in the matrix, which is the main key to achieving the desired properties. Therefore, the aim of this study is to evaluate extensive research in this field and to recognize the existing limitations related to the manufacture of these nanocomposites. For this purpose, firstly, the types of nanofillers are categorized and the mixing of nanofillers with UPRs is introduced. Then, the effect of adding nanofillers on the properties of these nanocomposites is reviewed according to the research works done in this field.

Keywords:

resin,
unsaturated polyester,
nanocomposite,
dispersion methods,
properties

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: M.Beheshty@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Jamshidi H., Beheshty M.H., Fathizadeh M., Unsaturated Polyester Resin Nanocomposites: An Overview, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 327-363, 2023.

مروری بر نانوکامپوزیت‌های رزین پلی‌استر اشباع‌نشده

دسترسی‌پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>هاجر جمشیدی، محمدحسین بهشتی^{*}، محمدعلی فتحی‌زاده

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی‌وششم، شماره ۴،

صفحه ۳۶۳-۳۲۷، ۱۴۰۲

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2023.3427.2249

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند پلیمرها، گروه کامپوزیت، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۴۰۲/۴/۶، پذیرش: ۱۴۰۲/۷/۱۸

چکیده

پلی‌استرهای اشباع‌نشده شامل انواع ارتو، ایزو، بیس‌فنولی و وینیل‌استر بوده که به‌شکل ماتریس و پوشش پرمصرف‌ترین رزین‌های پلیمری گرماسخت در صنعت کامپوزیت هستند و حدود سه‌چهارم کل رزین‌های گرماسخت مصرفی در صنعت را تشکیل می‌دهند. از برتری‌های عمده رزین‌های پلی‌استر اشباع‌نشده می‌توان به قیمت کم، گران‌روی کم، خواص مکانیکی و مقاومت شیمیایی خوب، سبکی، جذب رطوبت کم، پخت بدون تشکیل محصول فرار و قابلیت فراورده‌های ساده با روش‌های فراوری متداول، اشاره کرد. پلی‌استرهای اشباع‌نشده در گستره‌ای از کاربردهای صنعتی مهم شامل کامپوزیت‌ها، پوشش‌ها، درزگیرها و نیز در خطوط لوله، مخزن‌های ذخیره مواد شیمیایی و سوخت و قطعات کارآمد برای صنایع ساختمان، الکتریکی و حمل‌ونقل زمینی و دریایی استفاده شده‌اند. اما جمع‌شدگی زیاد پس از پخت، پایداری ضعیف در برابر آتش و آلودگی زیست‌محیطی ناشی از فراریت استیرن، کاربرد آن‌ها را در بعضی زمینه‌ها محدود می‌کند. در دهه‌های گذشته، استفاده از نانوپرکننده در پلیمرها برای تشکیل نانوکامپوزیت‌های پلیمری به‌دلیل قابلیت ترکیب‌کردن برتری‌های نانوپرکننده‌ها و پلیمرها، توجه پژوهشگران را جلب کرده است. از این‌رو، توسعه نانوکامپوزیت‌های رزین‌های پلی‌استر اشباع‌نشده این رزین‌ها را برای کاربردهای فعلی و نوظهوری مطلوب می‌سازد که نیازمند استحکام ویژه زیاد، حفاظت الکترومغناطیسی و بهبود پایداری گرمایی هستند. اما، چالش اصلی در تهیه نانوکامپوزیت‌ها دستیابی به پراکنش همگن نانوپرکننده درون ماتریس پلیمر بوده که کلید اصلی دستیابی به خواص دلخواه است. بنابراین، هدف مطالعه حاضر ارزیابی پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه تهیه نانوکامپوزیت‌های رزین پلی‌استر اشباع‌نشده و بررسی خواص آن‌ها و در نهایت بیان محدودیت‌ها در ساخت این نانوکامپوزیت‌هاست. بدین منظور، ابتدا انواع نانوپرکننده‌های استفاده‌شده در این سامانه‌ها دسته‌بندی شده و روش‌های اختلاط آن‌ها با رزین‌های پلی‌استر اشباع‌نشده معرفی می‌شوند. سپس، با توجه به پژوهش‌های انجام‌شده در این زمینه اثر افزودن نانوپرکننده‌ها بر خواص این نانوکامپوزیت‌ها مرور می‌شوند.

واژه‌های کلیدی

رزین،

پلی‌استر اشباع‌نشده،

نانوکامپوزیت،

روش‌های پراکنش،

خواص

^{*} مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

M.Beheshty@ippi.ac.ir

فهرست مطالب

۱- مقدمه.....	۳۲۹
۲- انواع نانوپرکننده‌ها.....	۳۳۰
۲-۱ آلومینوسیلیکات‌های چندلایه‌ای (نانورس‌ها).....	۳۳۱
۲-۲ نانوذرات (نانوذرات فلز و اکسیدهای فلز و نانوپرکننده‌های پایه‌کربنی).....	۳۳۲
۳- روش‌های اختلاط نانوپرکننده‌ها در ماتریس پلیمری.....	۳۳۳
۴- اثر پراکنش نانوپرکننده‌ها در رزین‌های پلی‌استر اشباع‌نشده.....	۳۳۴
۴-۱ خواص مکانیکی.....	۳۳۴
۴-۲ گران‌روی و رفتار رئولوژیکی.....	۳۳۸
۴-۳ خواص گرمایی.....	۳۴۱
۴-۴ جمع‌شدگی.....	۳۴۴
۴-۵ خواص دینامیکی مکانیکی.....	۳۴۶
۴-۶ مقاومت شیمیایی.....	۳۴۸
۴-۷ خواص نوری.....	۳۴۹
۴-۸ اشتعال‌پذیری.....	۳۴۹
۴-۹ خواص الکتریکی.....	۳۵۲
۴-۱۰ رفتار پخت.....	۳۵۳
۵- نتیجه‌گیری.....	۳۵۶
۶- مراجع.....	۳۵۷

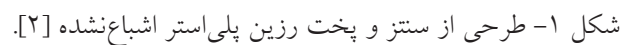
۱- مقدمه

طی چهار دهه گذشته، به دلیل افزایش علاقه‌مندی به طراحی مواد کارآمد با وزن کم در کاربردهای مختلف مهندسی، پلیمرها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. پژوهشگران رزین‌های کارآمدی مانند اپوکسی‌ها، فنولی‌ها، وینیل‌استرها و پلی‌استرهای اشباع‌نشده (unsaturated polyesters resins, UPRs) را تولید کرده‌اند که در کامپوزیت‌های پایه‌پلیمری استفاده می‌شوند. از این میان، UPRها با خواص ترشوندگی عالی، خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب و نیز کم‌هزینه‌بودن رتبه ویژه‌ای را در میان پلیمرهای گرماسخت کسب کرده‌اند. استفاده از این پلیمرها به دلیل قیمت و گران‌روی کم، مقاومت به خوردگی، انعطاف‌پذیری طراحی و چگالی کم آن‌ها، در سال‌های اخیر افزایش یافته است [۱].

از ۱۹۳۰ میلادی، UPRها در گستره‌ای از کاربردهای مهم مانند پوشش‌دهی و تولید محصولات تجاری مانند قطعات و کامپوزیت‌ها استفاده شده‌اند. UPRها به دلیل داشتن قیمت مناسب و نیز بر خورداری از خواص مهم به عنوان پرمصرف‌ترین رزین در صنعت کامپوزیت شناخته شده‌اند و تقریباً در تمام بخش‌های صنعت کامپوزیت، چسب‌ها، پوشش‌ها، درزگیرها و چندلایه‌ها (laminates) و در تولید لوله‌ها، مخزن‌ها، لوازم بهداشتی و قطعات کارآمد برای صنایع ساختمان، خودرو، دریایی و الکتریکی به کار گرفته شده‌اند [۱-۳].

UPRها که پلیمرهای دارای پیوندهای دوگانه و استری در ساختار هستند، از واکنش‌های ساده استری‌شدن الکل‌های دوعاملی (مانند مونواتیلن گلیکول، دی‌اتیلن گلیکول و پروپیلن گلیکول) با مخلوطی از دی‌کربوکسیلیک اسیدها (اشباع یا غیراشباع) یا انیدریدهای آن (معمولاً ایزوفتالیک اسید، فتالیک انیدرید و مالتیک انیدرید) تولید می‌شوند که واکنش پلیمرشدن تراکمی با حذف مداوم آب به پایان می‌رسد (شکل ۱). UPRها ساختارها و پوشش‌های بسیار بادوام را هنگام شبکه‌ای‌شدن با مونومر وینیلی واکنش‌پذیر تشکیل می‌دهند. مونومرهای وینیلی نظیر استیرن در این فرایند دو نقش متفاوت را ایفا می‌کنند. (۱) به عنوان حلالی برای پلی‌استر عمل می‌کنند، بنابراین گران‌روی رزین را پس از سنتز کاهش می‌دهند. (۲) به عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده طی فرایند پخت با اتصال مولکول‌های پلی‌استر از قسمت پیوند دوگانه آن، موجب تشکیل ساختار سه‌بعدی شبکه‌ای رزین می‌شوند [۱]. کوپلیمرشدن رادیکالی استیرن و پیوندهای دوگانه پلی‌استر اشباع‌نشده طی پخت می‌تواند با یک آغازگر پراکسیدی و یک شتاب‌دهنده یا به‌سادگی با عملیات گرمایی در دمای کم یا زیاد به منظور تشکیل ساختار صلب سه‌بعدی شبکه‌ای انجام شود که محصول آن پلیمری گرماسخت است. مونومرهای وینیلی نقش مهمی در خواص نهایی رزین دارند. استیرن مهم‌ترین مونومر استفاده‌شده است، در حالی که از α -متیل استیرن نیز تا حد زیادی استفاده می‌شود. استیرن معمولاً به مقدار ۳۵٪ تا ۵۰٪ وزنی به رزین اضافه می‌شود. بنابراین، انواع مختلف UPRها به‌حالت محلول در استیرن به بازار عرضه می‌شوند. همچنین ممکن است، استیرن یا بخشی از آن با مونومرهای وینیلی دیگری جایگزین شود که می‌تواند سفتی رزین را کاهش دهد، اما چسبندگی آن را به مواد شیشه‌ای بهبود می‌بخشد [۴،۵].

متیل اتیل کتون پراکسید (MEKP) آغازگر استاندارد است که واکنش پخت را به همراه شتاب‌دهنده یا فعال‌کننده کبالت یا کبالت-آمین در دمای معمولی آغاز می‌کند. سایر آغازگرهای استفاده‌شده برای پخت UPRها شامل بنزوئیل پراکسید (BPO) یا کومن هیدروپراکسید هستند. پس از سنتز، بازدارنده به رزین اضافه می‌شود تا عمر ذخیره‌سازی طولانی شود. هیدروکینون، ۴،۴-دی‌هیدروکسی بی‌فنیل و کاتکول‌های استخلافی نمونه‌هایی از بازدارنده‌ها هستند. در سنتز UPRها بسته به انتخاب مونومر، آغازگر، عوامل پخت، افزودنی‌ها و اصلاح‌کننده‌های استفاده‌شده، می‌توان انواع مختلفی از محصولات با گستره‌ای از خواص شیمیایی و مکانیکی تولید کرد. استفاده از یک اسید اشباع‌نشده به‌تنهایی در تولید رزین پلی‌استر به دلیل اتصال‌های عرضی زیاد، موجب تشکیل محصولی بسیار شکننده می‌شود. بدین دلیل، مخلوط اسیدها یا انیدریدهای اشباع و غیراشباع در سنتز این



33.

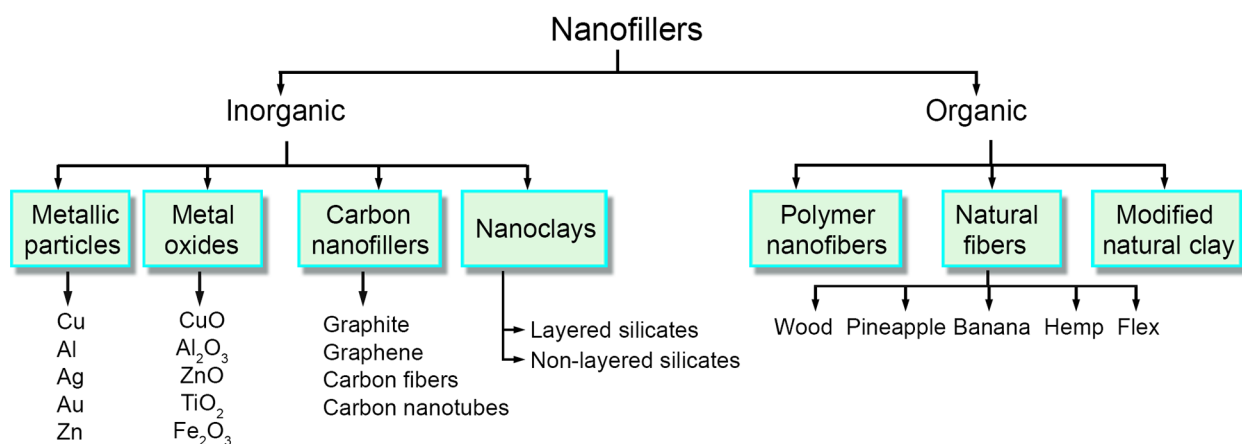
سیلسسکویی اکسان اولیگومری چندوجهی (POSS) هستند. نانوپرکننده‌ها به‌عنوان عامل دوپه‌کننده با توزیع درون ماتریس پلیمری اغلب موجب بهبود یا تنظیم خواص تغییرپذیر پلیمر مانند خواص مکانیکی، گرمایی، الکتریکی، الکترومغناطیسی، شیمیایی، نوری، سدی و تأخیراندازی شعله می‌شوند. به‌کارگیری نانوپرکننده‌ها گستره‌ای از امکانات جدید را در نانوکامپوزیت‌ها و نانوساختارهای مهندسی‌شده در زمینه ارتباطات، زیست‌فناوری، پزشکی، فوتونی و الکترونیک فراهم کرده است [۱۹، ۲۰]. از این‌رو، استفاده از نانوپرکننده‌ها به‌منظور تقویت پلیمرها، افق جدیدی را برای توسعه خواص و قابلیت‌های مختلف پلیمرها در کاربردهای ساختاری گشوده است. با توجه به اهمیت نانوپرکننده‌ها، در ادامه برخی از انواع پرکاربرد آن‌ها به‌طور اجمالی معرفی شده‌اند.

۲-۱ آلومینوسیلیکات‌های چندلایه‌ای (نانورس‌ها)

رس‌ها یکی از محبوب‌ترین پرکننده‌ها هستند، زیرا کانی‌های رسی از منابع طبیعی فراوان به‌دست می‌آیند که به‌آسانی به‌عنوان پرکننده‌های بالقوه در مواد کامپوزیتی استفاده می‌شوند. کانی‌های رسی به‌دلیل ارزش اقتصادی و سازگاری با محیط‌زیست می‌توانند به‌عنوان نانوپرکننده‌های معدنی برای سنتز نانوکامپوزیت‌های پلیمری توسعه یابند. افزون بر این، ساختار لایه‌ای آلومینیمی و سیلیکاتی آن‌ها تغییر خواص شیمیایی و تنظیم سازگاری با مواد پلیمری را آسان می‌کند. مواد رسی شامل دو گروه اصلی رس‌های طبیعی و سنتزی هستند. ترکیب‌بندی تمام مواد رسی شامل SiO_2 و Al_2O_3 است که به‌طور متناوب درون ساختار قرار گرفته‌اند. مواد رسی طبیعی با توجه به نوع قرارگیری در ساختار، به انواع ۱:۱ و ۲:۱ دسته‌بندی می‌شوند.

با روش‌های نوآورانه جلب کرده است. یکی از روش‌های پرکاربرد در نانوفناوری، استفاده از نانوپرکننده‌هاست. مفهوم پرکننده در ساخت کامپوزیت‌ها از حدود قرن بیستم شکل گرفته است که به‌طور عمده به‌عنوان حجم‌دهنده به‌منظور کاهش قیمت به‌همراه پیونده (binder) یا ماتریس و نیز تقویت‌کننده قوی، در کنار هم قرار می‌گیرند. برتری اصلی نانوپرکننده‌ها، نسبت سطح به حجم زیاد آن‌هاست که با ازدیاد تعداد برهم‌کنش‌های ذره-ماتریس، پیونددهی میان پرکننده و ماتریس را افزایش می‌دهند [۱۸]. پرکننده‌های نانومقیاس که با داشتن اندازه کوچک و سطح بزرگ، در مقایسه با مواد حجیم و پرکننده‌های معمولی با اندازه میکرون متفاوت هستند، بر اساس شکل هندسی در سه گروه ذره‌ای، میله‌ای (الیاف‌مانند) و ورقه‌ای دسته‌بندی می‌شوند. اصطلاح نانوپرکننده بسیار گسترده است و با توجه به شکل ۲ گستره‌ای از مواد آلی و غیرآلی را شامل می‌شود. انواع زیادی از نانوپرکننده‌ها به‌طور تجاری در دسترس هستند و تنوع شایان توجهی در ساختار شیمیایی، شکل، اندازه و خواص ذاتی این ترکیبات وجود دارد [۱].

به‌طور کلی، نانوکامپوزیت‌های پلیمری به آن دسته از مواد کامپوزیتی گفته می‌شود که متشکل از ماتریس پلیمری و پرکننده به‌طور همگن پراکنده‌شده در آن با حداقل یک بعد با اندازه‌های بین ۱ nm تا ۱۰۰ nm هستند. نانوکامپوزیت‌های پلیمری برتری‌های نانوپرکننده‌ها و پلیمرها را با هم ترکیب کرده و خواص مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی متمایزی نشان می‌دهند. متداول‌ترین نانوپرکننده‌هایی که در دهه‌های گذشته برای تقویت پلیمرها بسیار محبوب شده‌اند، شامل آلومینوسیلیکات‌های چندلایه‌ای (نانورس‌ها)، نانوذرات فلز و اکسیدهای فلز، نانولوله‌های پایه‌کربنی و معدنی، نانوالیاف کربن، فولرن‌ها، کلسیم کربنات، نانوسیلیکون کاربید، نانوهیدروکسی آپاتیت و



شکل ۲- دسته‌بندی نانوپرکننده‌ها [۱۸].

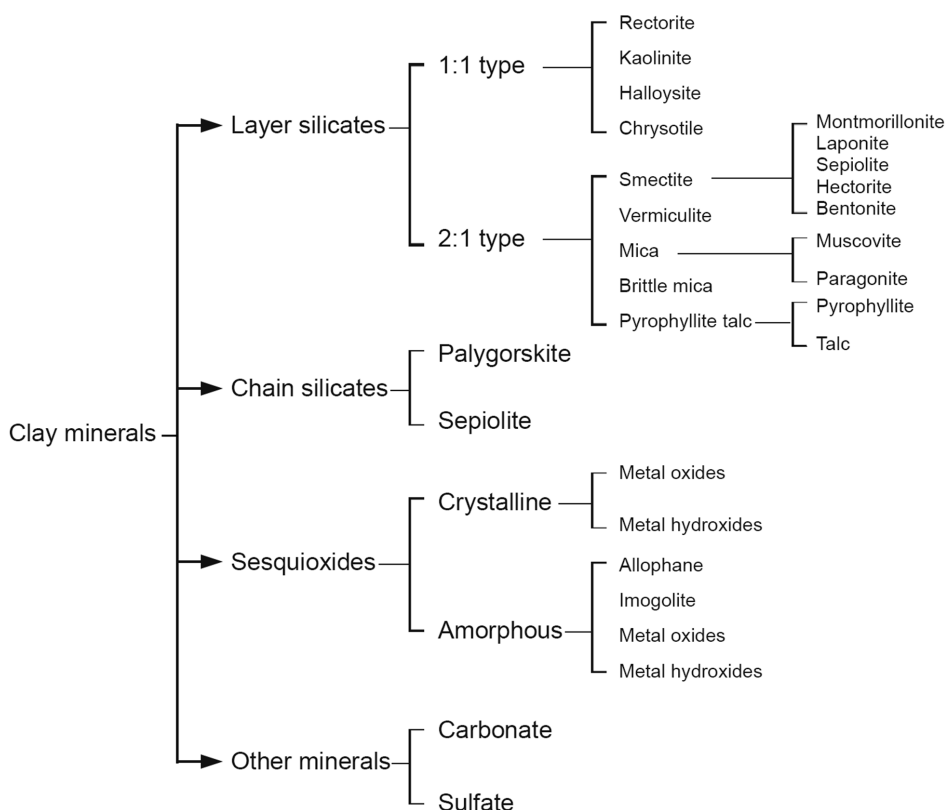
Fig. 2. Classification of nanofillers [18].

لوله‌ای، مخروطی، هسته توخالی، مارپیچی، مسطح یا نامنظم با اندازه‌های متفاوت از ۱ nm تا ۱۰۰ nm دارند. برخی از نانوذرات، بلوری یا بی‌شکل، تک‌بلوری و چندبلوری یا کلوخه‌شده هستند. نانوذرات معدنی ذراتی هستند که از کربن تشکیل نشده‌اند. فلزات بر پایه فلز و اکسیدهای فلز در این گروه طبقه‌بندی می‌شوند. فلزات رایج برای سنتز نانوذرات معدنی شامل آلومینیم، کادمیم، کبالت، مس، آهن، طلا، سرب، نقره و روی هستند. از نانوذرات بر پایه اکسیدهای فلز نیز می‌توان آلومینیم اکسید (Al_2O_3)، سریم اکسید (CeO_2)، آهن اکسید (Fe_2O_3)، مگنتیت (Fe_3O_4)، سیلیکون دی‌اکسید (SiO_2)، تیتانیوم اکسید (TiO_2) و روی اکسید (ZnO) را نام برد. این نانوذرات در مقایسه با همتایان فلزی خود خواص منحصر به فردی دارند [۲۰]. کاربردها که به دلیل ذوب در دمای زیاد به عنوان مواد نسوز شناخته شده‌اند، سختی زیادی دارند و به حالت پودری به عنوان ساینده نیز استفاده می‌شوند. سیلیکون کاربید (SiC) و بور کاربید (B_4C) نمونه‌هایی از کاربردها با ساختاری بلوری مشابه الماس هستند. نانوکاربیدها قابلیت افزایش مقاومت سایشی را در پلیمرها دارند [۲۳].

دسته‌بندی گسترده‌تر مواد رسی برای درک بهتر در شکل ۳ نشان داده شده است. از میان مواد رسی مختلف معرفی‌شده در شکل ۳، مونت‌موریلونیت (MMT) به دلیل راحتی دسترسی و مساحت سطح زیاد همراه با واکنش‌پذیری عالی هنگام اصلاح، به طور گسترده به عنوان تقویت‌کننده بالقوه در ماتریس‌های پلیمری به کار گرفته می‌شود. MMT سیلیکات لایه‌ای و صفحه‌مانند با فرمول شیمیایی کلی $(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} (\text{Si}_4\text{O}_{10}) (\text{Al}, \text{Mg})_2 (\text{Ca}, \text{Na})_{0.33}$ است. شکل اصلاح‌شده MMT با سطح‌فعال‌های آمونیوم چهارتایی از شرکت Southern Clay آمریکا، کلویزیت (Cloisite) نامیده می‌شود. مشخصات و ساختار شیمیایی نانورس‌های مختلف با نام تجاری کلویزیت، به عنوان مواد پرکننده در ماتریس‌های پلیمری در جدول ۱ آمده است [۲۱].

۲-۲ نانوذرات (نانوذرات فلز و اکسیدهای فلز و نانوپرکننده‌های پایه کربنی)

به طور کلی ذرات در مقیاس نانومتر به ذرات معدنی و کربنی دسته‌بندی می‌شوند که شکل، اندازه و ساختارهای متفاوت کروی، استوانه‌ای،



شکل ۳- دسته‌بندی کانی‌های رسی [۲۲].

Fig. 3. Classification of clay minerals [22].

نانولوله‌های کربن بسته به روش ساخت و تعداد دیواره‌های لوله، به انواع تک‌دیواره (SWCNTs)، دودیواره (DWCNTs) و چنددیواره (MWCNTs) دسته‌بندی می‌شوند. نانوالیاف کربن (CNFs) نیز از نانوفویل‌های گرافن تولید می‌شوند، اما به جای لوله‌های استوانه‌ای معمولی به شکل مخروطی یا فنجان‌ی پیچیده می‌شوند [۱،۲۰].

از مهم‌ترین نانولوله‌های غیرکربنی می‌توان هالوسیت‌ها (HNTs) را نام برد که کانی‌های رسی طبیعی تک‌بعدی ۱:۱ از خانواده کائولن با فرمول شیمیایی $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ هستند. HNTها که آلومینوسیلیکاتی با ساختار میکرو و نانولوله توخالی بوده شامل دو نوع گروه هیدروکسیل داخلی و خارجی هستند که به ترتیب بین لایه‌ها و روی سطح نانولوله‌ها قرار می‌گیرند (شکل ۴ (b)). سطح بیرونی HNTها به‌طور عمده از گروه‌های سیلوکسان (Si-O-Si) و سطح داخلی از گروه‌های آلومینول (Al-OH) تشکیل شده است که این ترکیبات را بسیار آب‌دوست می‌کند. هالوسیت‌ها سازگار با محیط‌زیست بوده، از لحاظ شیمیایی مشابه کائولینیت و از نظر شکل‌شناسی شبیه CNTها هستند و کاربردهای بالقوه‌ای در نانوکامپوزیت‌های پلیمری دارند [۲۷].

۳- روش‌های اختلاط نانوپرکننده‌ها در ماتریس پلیمری

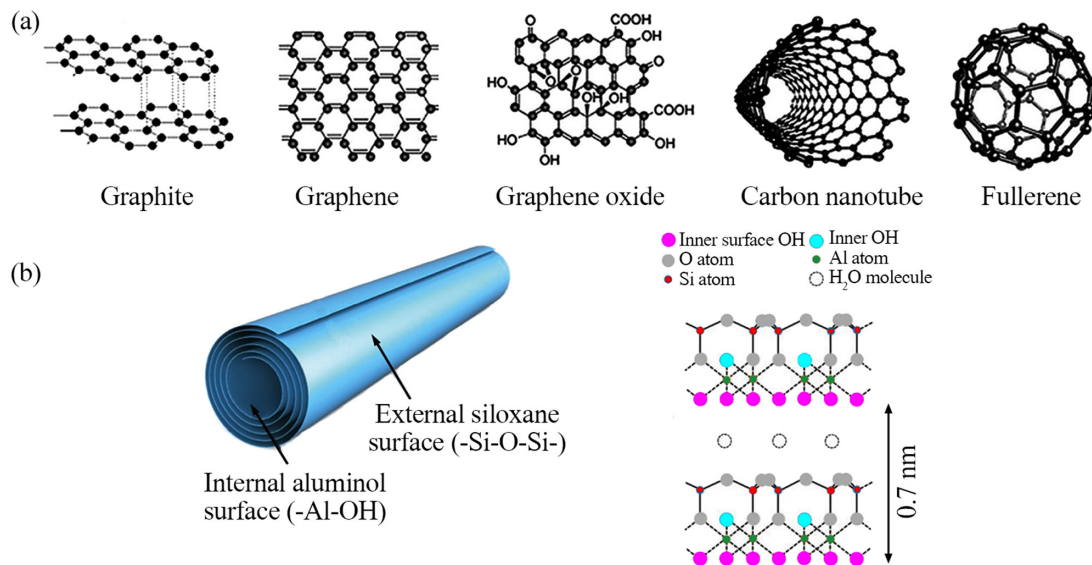
به دلیل تمایل زیاد نانوذرات به کلوخگی (agglomeration)، چالش اصلی در تهیه نانوکامپوزیت‌ها دستیابی به پراکنش همگن نانوپرکننده درون ماتریس پلیمر است. پراکنش همگن ذرات در مقیاس نانومتر کلید اصلی دستیابی به خواص دلخواه و گاهی غیرعادی است. لازمه پراکنش همگن، اصلاح سطح نانوپرکننده‌هاست که معمولاً به کمک مواد شیمیایی مختلف و با هدف عامل‌دار کردن آنها انجام می‌شود. اثر تقویت‌کنندگی نانوپرکننده‌ها به عوامل متعددی مانند خواص ماتریس پلیمری، نوع و ماهیت نانوپرکننده، غلظت پلیمر و پرکننده، نسبت منظر و جهت‌گیری ذرات و توزیع آنها بستگی دارد [۲۷]. افزودن مقدار کم نانوپرکننده‌ها موجب بهبود خواص پلیمرها می‌شود، بدون اینکه بر فرایندپذیری پلیمر اثر بگذارد. اما، خواص نهایی به‌طور عمده به انتخاب روش اختلاط بستگی دارد [۱،۲۸]. برای پراکنش نانوپرکننده‌ها درون رزین و ساخت نمونه‌های مختلف نانوکامپوزیتی از روش‌های متفاوتی استفاده شده است. در برخی از پژوهش‌ها، روش‌های ترکیبی به کار گرفته شده و در بعضی دیگر نیز روش‌های اختلاط با هم مقایسه شده‌اند. به‌طور کلی، اختلاط نانوپرکننده‌ها با رزین به کمک همزن مکانیکی [۲۹-۳۳]، به روش دستی [۳۴] و

جدول ۱- مشخصات و ساختار شیمیایی انواع مختلف نانورس با نام تجاری کلویزیت [۲۱].

Table 1. Characteristics and chemical structure for different types of nanoclay with commercial name of Cloisite [21].

Clay	Organic modifier	Modifier (mgequiv/100 g)	Structure
Cloisite 6A Cloisite 15A Cloisite 20A	2M2HT	140 125 95	
Cloisite 93A	M2HT	90	
Cloisite 25A	2MHTL8	95	
Cloisite 30B	MT2EtOH	90	
Cloisite 10A	2MBHT	125	

از رایج‌ترین نانوپرکننده‌های پایه کربنی برای پلیمرها می‌توان گرافیت، گرافن، فولرن و نانولوله‌های کربن (CNTs) را نام برد [۱] (شکل ۴ (a)). این مواد کربن‌دار به دلیل اثر تقویت‌کنندگی با خواص بهبودیافته و کاربردهای زیاد در بخش انرژی (سلول خورشیدی، پیل سوختی، باتری‌ها، الکترونیک و ابرخازن‌ها)، صنعت خودرو و هواپیما و بخش‌های دفاعی، از لحاظ پژوهشی مورد توجه قرار گرفته‌اند. فولرن‌ها، کره‌های کربنی توخالی شبیه توپ فوتبال بوده که دارای صفحه‌های گرافن کروی از اتم‌های کربن با هیبرید sp^2 در حلقه‌های شش‌گوشه‌ای هستند. گرافن ساختار شبکه‌ای دوبعدی لانه‌زنبوری دارد. گرافن اکسید (GO)، نیز گرافن اصلاح‌شده یا اکسیدشده است که از عمل‌آوری شیمیایی یا اکسایش گرافیت به دست می‌آید [۲۴-۲۶]. CNTها، نانوفویل گرافن با شبکه لانه‌زنبوری از اتم‌های کربن هستند که درون استوانه‌های توخالی پیچیده می‌شوند. این ترکیبات که استوانه‌های بلند از اتم‌های کربن پیوندیافته کووالانسی‌اند، برخلاف سایر مواد کربنی نسبت منظر بسیار زیاد در حدود بیش از ۱۰۰۰ دارند.



شکل ۴- ساختار شیمیایی برخی از نانومواد (a) پایه کربنی [۲۶] و (b) غیرکربنی (هالوسیت) [۲۷].

Fig. 4. Chemical structure of some of (a) carbon- and (b) non-carbon-based nanomaterials (halloysite) [26,27].

مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری را به دلیل تماس زیاد نانوپرکننده و پلیمر تغییر می‌دهد. استحکام بین‌سطحی میان پرکننده و پلیمر عامل بسیار مهمی است. با افزودن نانوپرکننده، چسبندگی بین پرکننده و ماتریس افزایش می‌یابد که از شکست کامپوزیت در مراحل اولیه جلوگیری می‌کند. Inceoglu و Yilmazew [۴۸] خواص مکانیکی نانوکامپوزیت UPR ارتوفتالیک (دارای ۳۹٪ استیرن)، سدیم مونت‌موریلونیت و سدیم مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده (کلویزیت 30B) را بررسی کردند. نتایج نشان داد، فضای بین‌لایه‌ای مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده از ۱/۲۵ nm به ۴/۵ nm افزایش یافت. همچنین، خواص مکانیکی نظیر مدول و استحکام کششی، مدول و استحکام خمشی و استحکام ضربه‌ای مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده بیشتر از نوع اصلاح‌نشده آن بود. با افزودن ۳-۵٪ وزنی نانورس اصلاح‌شده مدول و استحکام کششی و نیز مدول و استحکام خمشی پلی‌استر بیشترین مقدار را داشتند، در حالی که استحکام ضربه‌ای مقدار حداقلی را نشان داد.

Zhang و همکاران [۴۹] تهیه و خواص نانوکامپوزیت پلی‌استر اشباع‌نشده (دارای متیل اتیل کتون پروکسید و کبات نفتانات به ترتیب به‌عنوان آغازگر و شتاب‌دهنده) و مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده با آمونیوم چهارتایی پلیمرشدنی (MBDAC-MMT و CTAB-MMT) را بررسی کردند. هدف بررسی نقش گروه‌های پلیمرشدنی آمونیوم چهارتایی در بهبود برهم‌کنش بین‌سطحی لایه‌های سیلیکاتی و زنجیرهای پلیمری و خواص مکانیکی UPR-مونت‌موریلونیت بود. نتایج این پژوهشگران نشان داد، وقتی مقدار مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده بین ۲٪ تا ۵٪

مغناطیسی [۳۴-۳۶]، فراصوت‌دهی [۳۷-۴۰، ۲۹]، به‌کارگیری همگن‌ساز [۴۱، ۴۲]، به‌کمک مخلوط‌کن با برش زیاد [۴۳-۴۶] یا غلتک‌کاری [۴۷] انجام می‌شود. براساس بررسی‌های انجام‌شده استفاده از همزن مکانیکی و فراصوت‌دهی بیشترین کاربرد را در توزیع و پراکنش نانوپرکننده‌ها داشته‌اند.

۴- اثر پراکنش نانوپرکننده‌ها در رزین‌های پلی‌استر اشباع‌نشده

امروزه برتری‌های کالاهای صنعتی و مصرفی بر پایه نانوفناوری به‌طور گسترده آشکار شده و بررسی اثر پراکنش نانوپرکننده‌ها درون ماتریس‌های پلیمری مختلف به‌منظور بهبود خواص مختلف حائز اهمیت است. در ادامه، ساخت نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر اشباع‌نشده با نانوپرکننده‌های متفاوت و اثر آن‌ها بر خواص مختلفی نظیر خواص مکانیکی، دینامیکی مکانیکی، گرمایی، الکتریکی، نوری، رئولوژیکی، اشتعال‌پذیری، مقاومت شیمیایی، جمع‌شدگی و رفتار پخت به‌طور خلاصه بر اساس پژوهش‌های اولیه و نیز مسائل مربوط به روش مناسب پراکنش برای ساخت این نوع نانوکامپوزیت‌ها مرور شده است.

۱-۴ خواص مکانیکی

افزودن نانوپرکننده به ماتریس پلیمری با بارگذاری پرکننده یکسان، در مقایسه با پرکننده‌های میکرو و ماکرو، به‌طور چشمگیری خواص

۵٪ وزنی نانورس به رزین باعث بهبود سختی به ترتیب به مقدار ۲۹، ۲۴ و ۱۴٪ شد. مدول کشسانی در نمونه دارای ۵٪ وزنی نانورس از ۵۳۹۳ MPa به ۶۶۴۶ MPa افزایش یافت. همچنین، غلظت‌های بهینه نانورس برای بیشترین بهبود سختی به دست آمد.

Jawahar و همکاران [۵۴] رفتار اصطکاکی و سایشی نانوکامپوزیت‌های UPR ایزوفتالیک و نانورس آلی اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده را بررسی کردند. نتایج نشان داد، با افزودن نانورس آلی اصلاح‌شده ضریب اصطکاک و مقدار اتلاف سایشی به طور شایان توجهی کاهش یافت، در حالی که برای نوع اصلاح‌نشده این مقادیر با افزایش نانورس افزایش یافت. در نانوکامپوزیت‌ها حداکثر بهبودی به مقدار ۸۵٪ در مقاومت سایشی و کاهش ضریب اصطکاک به مقدار ۳۵٪ در مقایسه با رزین پلی‌استر دیده شد. بیشترین استحکام ضربه‌ای، کمترین ضریب اصطکاک و سرعت سایش ویژه نیز با ۳٪ وزنی نانورس به دست آمد. در نتیجه، نانوکامپوزیت پر شده با نانورس آلی اصلاح‌شده مقاومت سایشی بیشتری نسبت به رزین پلی‌استر اشباع‌نشده و نیز نانوکامپوزیت دارای نانورس اصلاح‌نشده نشان داد. Li و Ji [۴۴] اثر شکل‌شناسی مونت‌موریلونیت آلی (کلویزیت 10A) را بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت بر پایه رزین وینیل استر (VER) با شرایط مختلف اختلاط بررسی کردند. آن‌ها دریافتند، شکل‌شناسی نانورس به صورت میان‌لایه‌ای باعث کاهش خواص مکانیکی (استحکام ضربه‌ای، مدول فشاری، مدول و استحکام خمشی) نانوکامپوزیت می‌شود. در حالی که شکل‌شناسی ورقه‌ای شده نانورس همه خواص مدنظر را نسبت به رزین VER خالص افزایش داد. بهشتی و همکاران [۵۵] خواص نانوکامپوزیت UPR و مونت‌موریلونیت آلی را بررسی کردند. نتایج حاکی از آن بود که استحکام ضربه‌ای نانوکامپوزیت دارای ۱٪ وزنی نانوذره (کلویزیت 15A) نسبت به رزین اصلاح‌نشده بیشتر است. همچنین، کاهش استحکام ضربه‌ای به دلیل اضافه کردن افزودنی کاهنده جمع‌شدگی (LPA) کمی بیشتر از گنجاندن ۳٪ وزنی نانورس است که استحکام ضربه‌ای را به طور میانگین ۳۷٪ افزایش می‌دهد. دیده شد، افزودن مونت‌موریلونیت آلی به رزین باعث بهبود مدول خمشی از دست رفته به کمک افزودنی کاهنده جمع‌شدگی می‌شود.

بهشتی و همکاران [۵۶] با بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت وینیل‌استر-نانورس کلویزیت 30B (با مقادیر ۱، ۳ و ۵٪ وزنی) دریافتند، نمونه‌های دارای ۱ و ۳٪ وزنی نانورس، ساختار کاملاً ورقه‌ای و نمونه دارای ۵٪ وزنی نانورس ساختار میان‌لایه‌ای دارند. خواص مکانیکی نظیر مدول خمشی در نمونه‌های با ۳ و ۵٪ وزنی نانورس به ترتیب ۵۰٪ و ۵۲٪ افزایش یافت. استحکام کششی و خمشی نیز در نمونه با ۳٪ وزنی نانورس به ترتیب ۲۱ و ۱۰٪ افزایش یافت.

وزنی باشد، استحکام کششی و ضربه‌ای افزایش می‌یابد و از نوع اصلاح‌نشده آن بیشتر می‌شود. بر اساس نتایج مشخص شد، گروه‌های پلیمرشدنی آمونیم چهارتایی نقش کلیدی را در بهبود برهم‌کنش بین لایه‌های سیلیکاتی و UPR، پراکنش‌پذیری مونت‌موریلونیت و خواص به دست آمده داشتند.

Fang و همکاران [۵۰] تهیه MMT آلی (OMMT) و خواص مکانیکی آن را در رزین پلی‌استر اشباع‌نشده بررسی کردند. این گروه توانستند، فاصله بین‌لایه‌ای را به مقدار ۳/۹۸ nm افزایش دهند. نتایج نشان داد، در این فاصله بین‌لایه‌ای سیلیکات‌ها، استحکام ضربه‌ای ۲۱٪ و استحکام خمشی ۳۵۵٪ بهبود یافت. Lin و همکاران [۵۱] رفتار مکانیکی نانوکامپوزیت‌های رزین پلی‌استر اشباع‌نشده دارای دو نوع پرکننده نانورس آلی اصلاح‌شده (کلویزیت 30B) و نانوذرات تیتانیم اکسید را بررسی کردند. نتایج نشان داد، پیک پراش پرتو X به سمت چپ انتقال یافت و کمی پهن شد، بدین معنی است که نانوذرات به صورت ورقه‌ای شده درآمدند. استحکام کششی نانوکامپوزیت تیتانیم اکسید بیشتر از نوع نانورس بود که به دلیل درجه بیشتر ورقه‌ای شدن و چسبندگی بهتر نانوذرات به رزین است. استحکام کششی نانوکامپوزیت زمانی که مقدار پرکننده حدود ۵٪ حجمی بود، به تدریج کم شد و استحکام ضربه‌ای به طور شایان توجهی با افزایش مقدار پرکننده افزایش یافت. برای تیتانیم اکسید استحکام ضربه‌ای به مقدار اندکی با افزایش مقدار پرکننده افزایش یافت که بیشترین آن در ۵٪ حجمی به دست آمد. اما، با افزایش بیشتر مقدار نانوذرات به دلیل خوشه‌ای شدن ذرات و افزایش شکنندگی نانوکامپوزیت، مقدار استحکام ضربه‌ای کاهش یافت.

Wang و همکاران [۵۲] اثر هم‌افزایی پلی‌یورتان (PU) و MMT آلی (OMMT) را بر رزین پلی‌استر اشباع‌نشده و تقویت‌شده با الیاف طبیعی بررسی کردند. نتایج نشان داد، PU سازگاری خوبی با الیاف طبیعی دارد. استفاده از PU و OMMT باعث شکست چقرمه نانوکامپوزیت شد. با افزایش PU و OMMT مقدار استحکام ضربه‌ای افزایش، اما مدول خمشی کاهش یافت. نتایج خواص مکانیکی نشان داد، زمانی که مقدار PU و OMMT به ترتیب ۵ و ۱٪ وزنی باشد، استحکام ضربه‌ای به مقدار ۸۰٪ افزایش یافته و مدول خمشی کمتر از ۲۰٪ کاهش می‌یابد. براساس یافته‌ها، اجزای PU و OMMT اثر هم‌افزایی بر چقرمگی رزین پلی‌استر اشباع‌نشده نشان دادند. Dhakal و همکاران [۵۳] اثر مقادیر مختلف نانورس آلی اصلاح‌شده (OMC) را بر خواص مکانیکی رزین پلی‌استر اشباع‌نشده بررسی کردند. آن‌ها دریافتند، رابطه مستقیمی میان خواص مکانیکی و فضای بین‌لایه‌ای ذرات نانورس وجود دارد. افزودن ۱، ۳ و

نانورس در ۱ phr به‌خوبی پراکنده شده اما در ۳ و ۵ phr، کلوخگی باعث تضعیف میان‌لایه‌ای شدن و بنابراین کاهش استحکام شده است. Mahesh و همکاران [۵۸] خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های وینیل استر-نانورس MMT تهیه‌شده با دو روش متفاوت اختلاط را بررسی کردند. در نمونه‌های اول، اختلاط فقط با فراصوت‌دهی انجام شد و در نمونه‌های دوم از ترکیب فراصوت‌دهی و اکسترودر دوپیچی استفاده شد. با بررسی نمونه‌های تهیه‌شده از این نانوکامپوزیت‌ها به‌همراه الیاف شیشه و الیاف کربن (به‌طور جداگانه) مشخص شد، نمونه‌های دوم دارای استحکام‌های کششی، خمشی، برشی میان‌لایه‌ای و ضربه‌ای بیشتری نسبت به نمونه‌های اول بودند. از آنجا که ورقه‌ای شدن نانورس به فرایند پراکنش بستگی دارد، با توجه به نتایج XRD و TEM، در اختلاط با روش فراصوت‌دهی، MMT جزئی ورقه‌ای شده و کمی کلوخگی نیز دیده می‌شود. در این روش اختلاط، توده‌ای بسیار گران‌رو با حباب‌های هوای محبوس شده تولید می‌شود که ممکن است، باعث ایجاد حفره‌هایی درون کامپوزیت و شکست آن شود. اما، با ترکیب دو روش فراصوت‌دهی و اکسترودر، MMT کاملاً ورقه‌ای می‌شود. هر چقدر MMT بیشتر ورقه‌ای شود، شبکه‌ای را تشکیل می‌دهد که از انتشار ترک جلوگیری می‌کند و موجب خواص مکانیکی بهتر می‌شود. از این‌رو، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف بر اساس نمونه‌های دوم نسبت به نمونه‌های اول بهتر بود.

احمدی و همکاران [۴۱] خواص مکانیکی UPR تقویت‌شده با مونت‌موریلونیت آلی (OMMT) و چقرمه‌شده با ذرات لاستیک هسته-پوسته (CSR)، پلی(بوتیل آکریلات) به‌عنوان هسته و کوپلیمر قطعه‌ای پلی(وینیل استات)-متیل متاکریلات به‌عنوان پوسته، را در نمونه‌های هیبریدی UPR/OMMT/CSR بررسی کردند. دلیل انتخاب این نوع CSR، پراکنش مناسب و خواص چقرمگی شایان توجه آن بود. آن‌ها اثر مقدار OMMT و CSR را بر جمع‌شدگی حجمی، انرژی شکست ضربه، استحکام تسلیم فشاری و چقرمگی شکست UPR بررسی کردند بر اساس نتایج، گنجاندن OMMT تا ۳٪ وزنی درون ماتریس UPR، جمع‌شدگی حجمی را تا حدی کاهش داد، در حالی که افزودن مقدار OMMT بیشتر، جمع‌شدگی را کمی افزایش داد. در نانوکامپوزیت‌های هیبریدی، با افزایش مقدار OMMT، جمع‌شدگی حجمی به حداقل مقدار ۵/۲٪ کاهش یافت. با افزایش مقدار OMMT تا ۳٪ وزنی انرژی شکست ضربه UPR بهبود یافت، در حالی که با افزودن بیشتر آن به دلیل تجمع ذرات رس، انرژی شکست ضربه اندکی کاهش یافت. گنجاندن ۵ و ۱۰٪ وزنی ذرات CSR انرژی شکست ضربه UPR را به ترتیب از ۳۴/۸ J/m به

که بیشترین مقدار را داشت. این افزایش به ایجاد اتصال‌های قوی و محکم بین لایه‌های سیلیکاتی و زنجیرهای پلیمری نسبت داده شد. اما، در ۵٪ وزنی نانورس به دلیل تجمع ذرات و تمرکز تنش استحکام کششی و خمشی نسبت به نمونه دارای ۳٪ وزنی نانورس کاهش یافت. کاهش استحکام در درصد‌های زیاد نانورس می‌تواند در اثر افزایش مهارهای بین قطعه‌های مولکولی و جلوگیری از تسهیم متعادل تنش و نیز ممانعت از آزادی زنجیرها باشد. استحکام ضربه‌ای نیز با افزودن این نانوذرات تا مقدار ۳٪ وزنی افزایش یافت و در مقادیر بیشتر تغییری نکرد. سختی آمیزه‌ها نیز با افزودن ۱٪ وزنی نانورس، ۴۳٪ افزایش یافت. اما به دلیل تجمع بیشتر صفحه‌های نانورس در درصد‌های بیشتر، کاهش سختی نسبت به آمیزه ۱٪ دیده شد. زیرا، سختی ارتباط مستقیم با بازشدن و پراکنده شدن لایه‌های سیلیکاتی دارد. لایه‌های سیلیکاتی سختی بیشتری نسبت به رزین دارند و توزیع یکنواخت آن سبب افزایش این خاصیت سطحی ماده می‌شود. بیان دلیل این افزایش ساده نیست. چون سختی ویژگی سطحی بوده و با مقاومت ماده در برابر تغییرشکل به‌ویژه تغییرشکل دائمی مرتبط است. شاید دلیل این افزایش، انسجام بیشتر شبکه مولکولی یا افزایش بیشتر اتصال‌های عرضی به دلیل شتاب‌دهندگی نانورس باشد.

Thanh و همکاران [۵۷] ساختار و خواص نانوکامپوزیت‌های UPR و MMT اصلاح‌شده با پلی(اتیلن اکسید) (PEO) را مطالعه کردند. به دلیل آب‌دوستی نانورس و دشواری استفاده از آن به‌عنوان پرکننده درون ماتریس پلیمری با ماهیت آب‌گریز، برای سازگاری نانورس با ماتریس پلیمر به اصلاح نیاز است. این اصلاح به کمک PEO انجام شد که نوعی اصلاح غیریونی به‌شمار می‌آید. نتایج نشان داد، افزودن نانورس به مقدار کم در رزین به نانوکامپوزیت میان‌لایه‌ای شده منجر می‌شود. فضای میان‌لایه‌ای در این نانوکامپوزیت از ۱۷/۹۴ Å به ۴۱/۳۰ Å افزایش یافت. همچنین، خواص مکانیکی (استحکام و مدول کششی و استحکام خمشی) بهبود یافت که با ۱ phr نانورس این خواص بیشترین بهبود را نشان دادند. این نتایج به MMT اصلاح‌شده و سازگار با UPR نسبت داده شد که به‌خوبی درون نانوکامپوزیت پراکنده شده است تا ساختاری میان‌لایه‌ای شده را در ۱ phr از نانورس ایجاد کند و موجب بهبود شایان توجه خواص مکانیکی شود. اما، در مقدارهای ۳ و ۵ phr نانورس، به دلیل برهم‌کنش‌های کمتر پلیمر-رس، MMT به‌خوبی درون ماتریس پلیمری پراکنده نشده که موجب کلوخگی ذرات رس شده است. چگالی اتصال عرضی نیز در مقدار زیاد رس می‌تواند کاهش یابد که موجب بهبود استحکام کششی نانوکامپوزیت به‌ویژه در ۵ phr از MMT شده است. استحکام خمشی نیز به محتوای نانورس بستگی دارد. رفتار استحکام خمشی تأیید کرد،

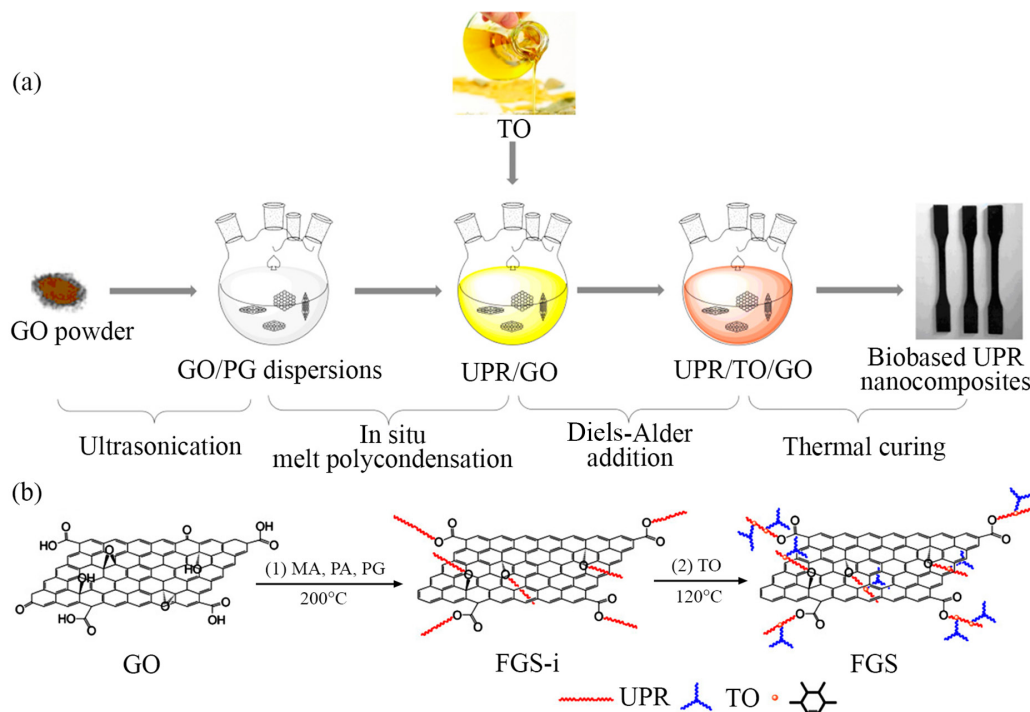
۴۹/۱ و ۵۲/۹ J/m افزایش داد. وجود هم‌زمان OMMT و CSR در رزین، باعث بهبود بیشتر انرژی شکست ضربه با مقدار CSR بیشتر و OMMT کمتر از ۱٪ وزنی شد. در این مطالعه، دلیل افزایش بیشتر انرژی شکست ضربه را می‌توان به تغییر سازوکار شکست UPR در اثر وجود ذرات CSR نسبت داد. حفره‌زایی ذرات CSR سازوکار غالب در بهبود چقرمگی UPR است. با بررسی اثر مقدار OMMT بر نسبت استحکام ضربه‌ای کامپوزیت‌های هیبریدی UPR/OMMT/CSR به‌نسبت مشخص شد، همه نمونه‌های هیبریدی استحکام ضربه‌ای کمتری نشان دادند، نسبت به نمونه‌های UPR مربوط که با مقدار یکسان CSR چقرمه شده بودند. در این حالت، صفحه‌های OMMT به‌عنوان پلی بین کلوخه‌های ذرات CSR درون ماتریس UPR عمل کردند. با وجود این، در آزمون ضربه بدون شکاف، هر نوع ناخالصی مانند حباب‌ها و کلوخه‌های ذرات به‌عنوان متمرکزکننده تنش، انتشار سریع ترک را سرعت می‌بخشد و در نتیجه استحکام ضربه‌ای را کاهش می‌دهد. در نانوکامپوزیت دارای ۱٪ وزنی نانوذره OMMT و ۱۰٪ وزنی ذرات CSR، اثر هم‌افزایی چقرمگی شکست دیده شد. همان‌طور که انتظار می‌رفت، افزایش ذرات CSR درون ماتریس UPR استحکام تسلیم فشاری را کاهش داد. این رفتار می‌تواند به جایگزینی بخشی از UPR صلب با ذرات لاستیکی با مدول کم مربوط باشد که به‌عنوان متمرکزکننده تنش برای شروع و تسهیل تغییر شکل پلاستیک در ماتریس UPR عمل می‌کند.

احمدی و همکاران [۵۹] اثر تابش پرتو الکترونی بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های UPR-نانورس را با مقدارهای مختلف نانورس و نیز اثر تابش پرتو الکترونی با دُزهای ۱۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ kGy را بر خواص کششی و سختی نانوکامپوزیت بررسی کردند. با ارزیابی نتایج مشخص کرد، تابش پرتو تا ۵۰۰ kGy موجب بهبود استحکام کششی و سختی نمونه‌ها شد. بهترین خواص مکانیکی در نانوکامپوزیت دارای ۱٪ وزنی نانورس دیده شد. اثر تابش پرتو بر خواص مکانیکی کامپوزیت UPR-نانورس (۱٪ وزنی) تقویت‌شده با الیاف کربن و شیشه نیز مطالعه شد. در مقایسه با UPR تقویت‌شده با الیاف بدون نانورس، وجود ذرات نانورس در کامپوزیت‌های UPR-نانورس-الیاف به خواص مکانیکی بهتر و مقاومت تابشی بیشتر منجر شد. با توجه به نتایج، کامپوزیت‌های UPR-نانورس-الیاف با مقدار مناسب نانورس انتخاب قابل اعتمادی برای کاربردهای ساختاری بوده که در آن مواد در معرض تابش یوننده یا یون‌ساز (ionizer) هستند.

نگرانی‌ها درباره کاوش جایگزین‌های نفت و کاهش آلودگی محیط‌زیست، پژوهش‌ها را به‌طور فزاینده‌ای به سمت توسعه مواد

پلیمری از منابع تجدیدپذیر هدایت کرده است. از میان تمام مواد اولیه مشتق‌شده از زیست‌توده، روغن‌های گیاهی به‌دلیل فراوانی، سمیت کم، زیست‌تخریب‌پذیری و داشتن ساختار تری‌گلیسیریدی مناسب برای اصلاح‌های شیمیایی بیشتر، انتخاب اولیه برای تهیه UPRها هستند. UPRهای بر پایه روغن‌های گیاهی از سال ۲۰۰۰ توجه شایان توجهی را جلب کرده‌اند. افزودن اصلاح‌کننده‌های پایه‌روغنی انعطاف‌پذیر معمولاً به بهبود ظاهری چقرمگی در مقایسه با UPRهای پایه‌نفی منجر می‌شود، اما راهکار خوب برای تعادل سفتی و چقرمگی در UPRهای زیست‌پایه، استفاده از نانوپرکننده‌هاست. نانوکامپوزیت‌های UPR بر پایه روغن چوب (tung oil, TO) و تقویت‌شده با ورقه‌های گرافن اکسید عامل‌دارشده (FGS) از پلیمرشدن مذاب درجا با واکنش افزایشی Diels-Alder مطابق شکل ۵ تهیه شدند. روش ساخت برهم‌کنش‌های بین گرافن، پلیمر و زیست‌اصلاح‌کننده را تقویت می‌کند. با استفاده از گرافن اکسید (GO) خواص مکانیکی و گرمایی رزین زیست‌پایه بسیار بهبود یافت و سفتی UPR فقط با ۰/۱٪ از GO به‌شدت افزایش یافت. خواص کامپوزیت‌های حاصل حتی از UPR پایه‌نفی نیز بهتر بود. این عملکرد عالی به ورقه‌ای‌شدن خوب FGS و برهم‌کنش‌های قوی بین FGS و ماتریس پلیمری نسبت داده شد. این روش ساخت را می‌توان برای سایر نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر زیست‌پایه به‌کار برد که کامپوزیت‌های توسعه‌یافته UPR/TO/GO به‌منظور استفاده در پلاستیک‌های ساختاری بسیار کارآمد هستند [۶۰].

Haq و همکاران [۶۱] نیز روش‌های فرایند و خواص زیست‌نانوکامپوزیت‌های بر پایه UPR و روغن سویای متیل اپوکسیددارشده (EMS) و تقویت‌شده با نانورس آلی‌اصلاح‌شده (کلوزیت 30B) را بررسی کردند. استفاده از این نوع ماتریس (UPR/EMS) باعث فراهم‌شدن سازگاری محیطی، مقرون به‌صرفه‌شدن و بهبود چقرمگی شده، اما استفاده از حلال خارجی (استون) موجب پراکنش خوب نانوذرات و بهبود مدول کششی می‌شود. فراصوت‌دهی مستقیم نانورس در سامانه رزین همراه با استیرن، استفاده از حلال خارجی را حذف می‌کند و زمان فرایند را کاهش می‌دهد و باعث تعادل در خواص کششی یعنی بهبود تعادل بین سفتی (مدول) و چقرمگی می‌شود. بازگیر و همکاران [۶۲] نیز اثر هم‌افزایی GO و نانورس را بر خواص مکانیکی UPR با تغییر نسبت ترکیب‌بندی و شیمی سطح نانورقه‌ها در مقیاس نانو بررسی کردند. نتایج نشان داد، ادغام نانوپرکننده‌های هیبریدی در نسبت ۵۰:۵۰ در UPR به پراکنش بهتر نانوپرکننده‌ها و خواص مکانیکی قوی‌تر به شیوه هم‌افزایی منجر شده است.



شکل ۵- (a) تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر اشباع‌نشده زیست‌پایه و تقویت‌شده با گرافن به کمک روش ترکیبی پلیمرشدن مذاب درجا و افزایش Diels-Alder و (b) تغییرات شیمیایی احتمالی گرافن اکسید (GO) حین تهیه درجای نانوکامپوزیت‌های زیست‌پایه [۶۰].

Fig. 5. (a) The prepatration of graphene-reinforced biobased unsaturated polyester nanocomposites via a combination of in situ melt polycondensation and Diels-Alder addition, and (b) possible chemical changes of graphene oxide (GO) during the in situ preparation of biobased nanocomposites [60].

نسبت داده می‌شود. با وجود این، گروه‌های پژوهشی مختلفی از روش‌های کنترل‌شده برای غلبه بر این چالش استفاده کرده‌اند که نتایج پژوهش آن‌ها مطالب مهمی را برجسته می‌کند. Harpaz و Narkis [۳۷] سامانه‌های مختلف نانوکامپوزیتی پلی‌استر اشباع‌نشده و انواع نانورس (MMT اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با عوامل متفاوت) را بررسی کردند. نتایج نشان داد، گرانروی نانوکامپوزیت‌ها با افزایش زمان اختلاط افزایش می‌یابد. همچنین مشخص شد، نوع نانورس (با توجه به عامل اصلاح‌کننده) بر مقدار میان‌لایه‌ای شدن و بازشدن صفحه‌ها مؤثر است، اما نوع روش اختلاط بر مقدار بازشدن مؤثر نیست و فقط در نانورس اصلاح‌شده با اکتادسیل‌آمین، روش فراصوت‌دهی بر بازکردن صفحه‌های آن اثرگذار بود. بهشتی و همکاران [۳۵] خواص رئولوژیکی و رفتار جریان تعلیق‌های UPR-نانورس آلی اصلاح‌شده (کلویزیت 20A) و جریان ناپایدار این تعلیق را در جریان برشی ساده بررسی کردند. آن‌ها مدلی را برای پیش‌بینی این رفتار تعلیق به دست آوردند که اتلاف گرانروی و نیز تفاوت تنش‌های بهنجار (نرمال) را در نظر می‌گیرد. بهترین مطابقت بین داده‌های تجربی و پیش‌بینی‌های مدل از گرانروی تعلیق، در

خلاصه نتایج برخی دیگر از پژوهش‌های انجام‌شده درباره اثر نانوذرات مختلف بر خواص مکانیکی UPRها در جدول ۲ آمده است. در مجموع می‌توان گفت، افزودن نانوذرات عمل‌آوری‌شده سبب راحتی توزیع آن‌ها در رزین و به‌طور عمده بهبود خواص کششی و خمشی به‌ویژه مدول کشسانی می‌شود، اما اثر آن‌ها بر استحکام ضربه‌ای متفاوت است. در برخی نمونه‌ها سبب افزایش و در برخی دیگر موجب کاهش شده است.

۲-۴ گرانروی و رفتار رئولوژیکی

نانومواد با هدف افزایش خواص کامپوزیت پخت‌شده نهایی، معمولاً به‌طور مستقیم درون رزین پخش می‌شوند. رئولوژی می‌تواند بینش بیشتری را درباره استحکام نسبی برهم‌کنش‌های رزین نانوکامپوزیتی، ریزساختار پراکنه و اثر نانومواد بر خواص ارائه دهد. پژوهش‌های نسبتاً کمی درباره رئولوژی نانوکامپوزیت‌های UPR در مقایسه با رزین‌های اپوکسی انجام شده است. این موضوع به‌طور عمده به پیچیدگی بیشتر در دستیابی به نتایج معنی‌دار و تکرارپذیر به دلیل وجود استیرن یا سایر رقیق‌کننده‌های فرار استفاده‌شده در UPRها

جدول ۲- اثر نانوذرات مختلف بر خواص مکانیکی رزین‌های پلی‌استر اشباع‌نشده.

Table 2. Effect of different nanoparticles on the mechanical properties of unsaturated polyester resins.

Effect type	Optimal amount (wt%)	Nanoparticle	Ref.
22 and 19% increase in tensile and bending modulus, 28 and 18% increase in tensile and bending strength and decrease in Izod impact strength, respectively.	3	Cloisite 30B	[63]
Synergistic effect of nanoclay and PS (or PS-co-PMMA) thermoplastic materials on fracture toughness.	-	Cloisite 20A	[64]
Increase in tensile and flexural strength, tensile and flexural modulus, impact strength and elongation-at-break by 47, 173, 22, 12, 60 and 48%, respectively.	4	TiO ₂ (27 nm)	[38]
Increase in toughness by 57, 42 and 41% respectively with values of 2, 1 and 3% by volume.	1	TiO ₂ (36 nm)	[39]
15% reduction in fracture toughness by adding unmodified nanoparticles from 0 to 4.5% and an increase of about 100% in fracture toughness by adding 4% by volume of silane- modified nanoparticles.	4.5	Al ₂ O ₃ (15 nm)	[65]
Increase in strength and modulus compared to pure resin by adding unmodified and modified MPS compatibilizing agent.	-	Fe ₂ O ₃	[66]
Improvement in biomechanical properties.	-	Hydroxyapatite	[67]
Increase in tensile, bending, impact strength and storage modulus.	5	Nano alumina (60-70 nm)	[68]
Increase in tensile strength, elongation and Young's modulus by adding nanoparticles up to 1%wt and decrease in higher amounts.	1	Nanosilica	[69]
Remarkable improvement in tensile, bending and impact strength properties by increasing the percentage of nanosilica.	-	Amine-functionalized nanosilica	[70]
100% improvement of critical energy release value (G _{IC}) and increase of delamination resistance by adding 1% wt carbon nanofibers to glass fiber reinforced resin.	1	CNFs	[71]
Improving the strength and flexural modulus of resin reinforced with glass fibers in the fiber direction and also in the transverse direction by adding carbon nanofibers.	-	CNFs	[72]
Improving mechanical properties and antibacterial properties of composite.	-	MWCNTs	[73]
Increase in tensile strength, storage modulus, thermal decomposition temperature and electrical conductivity by 75.2%, 53.8%, 70.3°C and 10 ⁹ S/cm respectively.	0.04	GO	[74]
Increase in tensile strength and Young's modulus and reduction in elongation.	5	Fe ₂ O ₃	[75]
Increase in tensile strength and modulus by 159 and 191% respectively.	0.1	GO	[76]
Increasing mechanical properties such as tensile and flexural strength up to 56% and 61%, respectively.	-	Alpha zirconium phosphate	[77]
The maximum improvement in tensile strength and Young's modulus was 21.62% and 56.6%, respectively.	-	NiFe ₂ O ₄	[78]

مقایسه با نمونه بدون نانورس به ترتیب ۳ و ۲/۴ برابر شد. این افزایش زمان به‌طور مستقیم به افزایش گرانروی رزین با نانوذرات نسبت داده شد. همچنین، ممانعت از عبور نانوذرات (filtration) به‌وسیله الیاف در جهت جریان رزین مشاهده شد. در نمونه‌های دارای ۳ و ۵٪ وزنی نانورس، به ترتیب ۸ و ۱۴٪ ممانعت از عبور نانوذرات در جهت جریان مشاهده شد. در پژوهش دیگری [۴۲] به‌منظور مقایسه اثر پدیده‌های ناشی از برش و نفوذ بر میان‌لایه‌ای شدن نانورس، نمونه‌های متفاوتی از نانوکامپوزیت UPR بدون استیرن-کلویزیت 15A در دو دمای ۴۰°C (اختلاط سرد) و ۱۵۰°C (اختلاط گرم) تهیه و خواص رئولوژیکی در این محدوده دما بررسی شد. از رزین بدون استیرن برای دستیابی به اختلاط با برش زیاد و جلوگیری از تغییرات گرانروی ناشی از تبخیر حلال استفاده شد. نتایج نشان داد، در اختلاط سرد (دمای ۴۰°C) نیروهای برشی زیاد باعث شکسته شدن نانوذرات و قرار گرفتن در رزین می‌شود، اما در اختلاط گرم (۱۵۰°C) با کاهش گرانروی، رزین به درون لایه‌های رس نفوذ کرده و آن را جدا می‌کند. بر اساس یافته‌ها، اثر نیروهای برشی بیشتر از اثر کاهش گرانروی در پخش نانوذرات است. در مطالعه دیگری [۸۱] برای بررسی اثر پدیده‌های ناشی از برش و نفوذ و نیز اثر اصلاح سطح نانورس بر رفتار رئولوژیکی، با نانوذرات کلویزیت 30B نتیجه مشابهی به‌دست آمد. اما نانوذرات کلویزیت 30B گرانروی کمتری نسبت به نوع کلویزیت 15A نشان داد (شکل ۶). به عبارت دیگر، می‌توان گفت افزودن نانوذرات سازگار با رزین سبب افزایش به‌مراتب کمتر گرانروی می‌شود.

Agullo و همکاران [۸۲] پراکنش و خواص نانولوله‌های کربن چنددیواره و دو نوع نانوالیاف کربن در UPR را با آغازگر متیل اتیل کتون پراکسید به‌طور مقایسه‌ای مطالعه کردند. نانوکامپوزیت‌ها با اختلاط برشی و بدون استفاده از هیچ حلالی تهیه شدند. با بررسی خواص رئولوژیکی در این پژوهش، آستانه تراوایی (percolation threshold) حدود ۰/۱٪ وزنی به‌دست آمد که یکی از بهترین مقادیر گزارش شده برای نانوکامپوزیت‌های دارای نانوالیاف کربن است. به‌منظور درک بهتر نقش رشته‌ها (filaments) بر خواص الکتریکی و مکانیکی، درجه پراکنش در هر دو مقیاس میکرو و نانو ارزیابی شد. نتایج نشان داد، پراکنش، افزون بر شرایط برشی زیاد، به ساختار و ماهیت نانورشته‌ها نیز بستگی دارد. به‌طور کلی، شرایط اختلاط قوی‌تر باعث پراکنش بهتر اما به‌طور شایان توجهی موجب کوتاه شدن طول الیاف می‌شود. با وجود این، اختلاط قوی برای پراکنش نانوالیاف کربن که به راحتی در رزین پراکنده نمی‌شوند، لازم است.

Kayatin و همکاران [۴۷] اثر غلظت و شیمی سطح را بر پراکنش و

سرعت‌های برشی کم به‌دست آمد، به‌ویژه در بلندمدت یعنی زمانی که شرایط در حالت پایدار باشد. نتایج تجربی نشان داد، برش گسترده در فرایند اختلاط، خواص رئولوژیکی تعلیق‌های سیلیکات لایه‌ای را تغییر می‌دهد.

Bensadoun و همکاران [۷۸] مطالعه‌ای مقایسه‌ای را درباره روش‌های پراکنش نانوکامپوزیت‌های UPR-نانورس آلی‌اصلاح‌شده (کلویزیت 30B) انجام دادند. دیده شد، میان‌لایه‌ای شدن و ورقه‌ای شدن در ساختار ژل‌مانند آمیزه نام‌برده (اختلاط با برش زیاد) نتیجه برهم‌کنش مستقیم بین پلیمر و نانوصفحه‌های سیلیکاتی است که موجب ایجاد شبکه‌ای سه‌بعدی می‌شود. عکس‌های SEM نشان داد، در اختلاط دستی اندازه کلوخه‌ها ۱۰ μm است و در اختلاط با برش زیاد به کمتر از ۱ μm می‌رسد. روش اختلاط با برش زیاد بیشترین گرانروی اولیه (بیش از ۲۵۰ Pa.s در مقایسه با سایر روش‌ها) را دارد. اما، گرانروی در سرعت برش زیاد به دلیل آرایش یافتگی دوباره کاهش می‌یابد. همچنین پس از زمان مشخصی، افزایش زمان اختلاط اثری بر مقدار پراکنش نداشته است.

بهشتی و همکاران [۷۹] اثر برش و اختلاط را بر خواص نانوکامپوزیت‌های رزین پلی‌استر اشباع‌نشده مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده (کلویزیت 20A) بررسی کردند. نتایج نشان داد، اختلاط ترتیبی و تدریجی، سرعت اختلاط را برای پراکنش خوب نانوذرات در رزین افزایش می‌دهد. همچنین، پراکنش یکنواخت نانوکامپوزیت با میان‌لایه‌ای شدن-ورقه‌ای شدن زیاد در مرحله اختلاط نهایی تحت برش زیاد به‌دست می‌آید. مراحل اختلاط تغییری را در رفتار گرانروکشسانی تعلیق نشان داد. افزایش گرانروی و پاسخ کشسان تعلیق در آزمون گرانروکشسانی خطی پس از برش به‌دست آمد. آزمون جریان برشی حساسیت بیشتر فرایند اختلاط را به‌ویژه در سرعت برش کم بیان می‌کند و تعلیق‌ها، افزایش شایان توجه در گرانروی گذرا را نشان دادند. آن‌ها در پژوهش دیگری [۸۰] اثر اختلاط را بررسی کردند. نتایج نشان داد، مقدار ورقه‌ای شدن نانوذرات رس به زمان برش مکانیکی و سرعت آن بستگی دارد. جریان برشی در لحظه شروع، به فرایند اختلاط حساس‌تر است و گرانروی ناپایدار تعلیق به‌طور شایان توجهی افزایش می‌یابد. با افزودن ۳٪ وزنی نانورس، رفتار ماتریس پلیمری از گرانرو (نیوتنی) به گرانروکشسان تغییر کرد و گرانروی مختلط افزایش یافت.

بهشتی و همکاران [۶۳] با بررسی زمان پرشدن قالب در فرایند نفوذ به‌کمک خلأ (vacuum infusion process) رزین UPR دارای نانورس (کلویزیت 30B)، اثر این نانوذرات را مطالعه کردند. با افزودن نانورس به مقدار ۳ و ۵٪ وزنی به رزین، زمان پرشدن قالب در

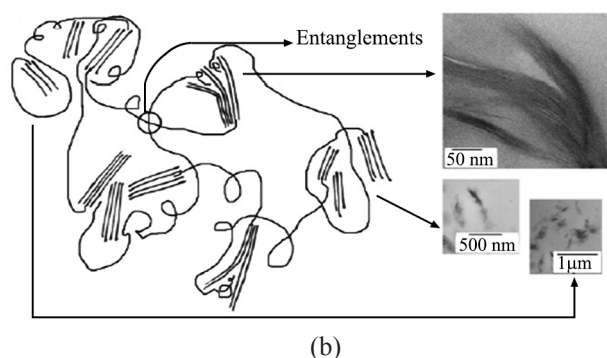
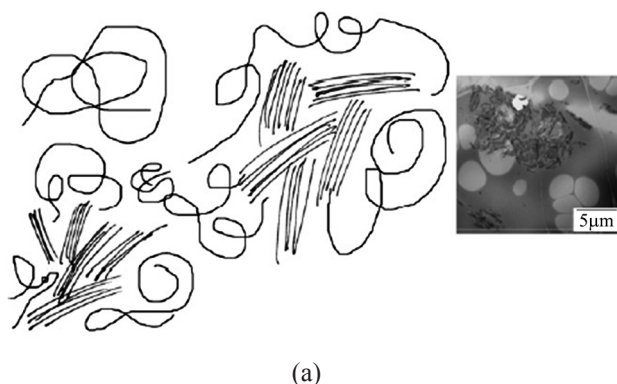
واکنش‌های شیمیایی و تجزیه ماده مرتبط است. بنابراین، پرکننده‌ها اثر ناچیزی بر این خواص دارند. از سوی دیگر، کاهش حجم زباله، قابلیت پوسیده‌شدن (compostability) در چرخه طبیعی و حفاظت از اقلیم با کاهش کربن دی‌اکسید به کمک تولید پلیمرهای بر پایه منابع تجدیدپذیر، پایداری بیشتر را در توسعه فناوری‌های جذاب اقتصادی و زیست‌محیطی نوید می‌دهد. در این راستا، روغن‌های گیاهی یکی از خوش‌نام‌ترین و فراوان‌ترین ذخایر از نظر زیست‌محیطی هستند. انتظار می‌رود، پلی‌استرهای حاصل از روغن‌های گیاهی رقابتی‌ترین پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر از لحاظ اقتصادی با قابلیت تطبیق‌پذیری در خواص باشند. اما، از معایب عمده پلیمرهای بر پایه روغن گیاهی، پایداری گرمایی کم آن‌هاست. افزودن نانوپرکننده‌ها بر اساس برهم‌کنش ماتریس-پرکننده، ابزاری را برای بهبود عملکرد از جمله پایداری گرمایی فراهم می‌کند. Konwar و همکاران [۸۳] پایداری گرمایی کامپوزیت UPR بر پایه روغن بذر کتان و رزین اپوکسی بر پایه بیس فنول A (با نسبت ۶۰ به ۴۰) تقویت‌شده با مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده را بررسی کردند. نتایج آزمون TGA نشان داد، پایداری گرمایی نانوکامپوزیت تهیه‌شده دارای ۲/۵٪ نانورس، حدود 150°C در مقایسه با پلیمر خالص افزایش یافت. گنجاندن مقدار کم نانورس آلی اصلاح‌شده به‌طور شایان توجهی تخریب گرمایی و میکروبی را همراه با تقویت خواص مکانیکی، سختی، ضربه و براقیت بهبود بخشید و تهیه نانوکامپوزیتی با قابلیت استفاده به‌عنوان مواد پوششی پیشرفته سطح را فراهم کرده است.

خواص رئولوژیکی نانولوله کربن تک‌دیواره (SWCNT) در UPR (دارای ۴۰٪ وزنی مونومر استیرن) بررسی کردند. هدف از این کار، مطالعه دقیق رفتار رئولوژیکی از پراکنش در برش زیاد SWCNT در UPR گران‌رو بود. بدین منظور، پاسخ مدول‌های گران‌روکشسان با تغییر غلظت نانولوله مطالعه شد. نتایج در دو زیرگروه پاسخ رئولوژیکی نشان داده شد. در غلظت‌های کمتر از آستانه تراوایی، ساختار شبکه نانولوله‌ای در حال توسعه پیشنهاد شد، در حالی که در غلظت‌های بیشتر، ساختار شبکه‌ای اشباع و کشسان مشاهده شد. یافته‌ها نشان داد، گروه‌های هیدروکسیل یا فنولی به جلوگیری از بازانبوهش (reaggregation) نانولوله‌ها کمک می‌کنند. از نظر فیزیکی، قابلیت این گروه‌های عاملی برای پیوند هیدروژنی با ساختار UPR این نتیجه را تأیید می‌کند.

به‌طور کلی می‌توان گفت، افزایش نانوذرات به رزین سبب افزایش گران‌روی شده اما در نانوذرات سازگار با رزین، این افزایش به‌مراتب کمتر است. همچنین، با افزایش زمان اختلاط گران‌روی افزایش و سپس کاهش می‌یابد. با این روش می‌توان زمان اختلاط بهینه‌ای را تعیین کرد که بهترین پراکنش نانوذرات حاصل شده باشد. از این‌رو، رئولوژی ابزار مناسبی برای تعیین وضعیت پراکنش نانوذرات در رزین است.

۳-۴ خواص گرمایی

یکی از محدودیت‌های کاربردی UPRها خواص گرمایی کم آن‌هاست. خواص گرمایی مواد با آزادشدن گونه‌های جذب‌شده، تغییر دما در



شکل ۶- طرحی از ساختار پلیمر-نانورس پیشنهادی برای (a) نمونه‌های اختلاط گرم با پراکنش ضعیف نانورس و سهولت لغزش زنجیرها و (b) نمونه‌های اختلاط سرد با پراکنش خوب نانورس و درهم‌گیری افزایش‌یافته پلیمر-رس به‌شکل شبکه فیزیکی با لغزش زنجیرهای محدود [۸۱].
Fig. 6. Schematic of the proposed polymer-nanoclay structure for (a) hot-mixed samples with poor dispersion of nanoclay and ease of chains slippages and (b) cold-mixed samples with good dispersion of nanoclay and enhanced polymer-clay involvements in form of a physical network with restricted chains slippages (reprinted with permission from Ref. 81. Copyright 2012 John Wiley and Sons).

واقع، ترکیب POSS و MMT به‌عنوان سدی در برابر تخریب گرمایی UPR عمل کرده است. رسانندگی الکتریکی نیز 10^8 S/m با ۳٪ وزنی از POSS-MMT، بهبود یافت. دلیل این بهبود تمایل POSS-MMT به‌عنوان شبکه رساناکننده در UPR و غلبه بر مشخصه‌های عایق‌کنندگی UPR در مقایسه با UP اصلاح‌نشده بیان شده است (شکل ۸ (b)). افزایش مقدار وزنی POSS-MMT به پراکنش همگن منجر شده و به‌طور هم‌زمان رسانندگی الکتریکی را افزایش داده است. به‌طور کلی می‌توان گفت، با ساخت نانوکامپوزیت به‌دلیل خواص بهبودیافته، تطبیق‌پذیری UPR به‌عنوان ماده کارآمد افزایش یافته است.

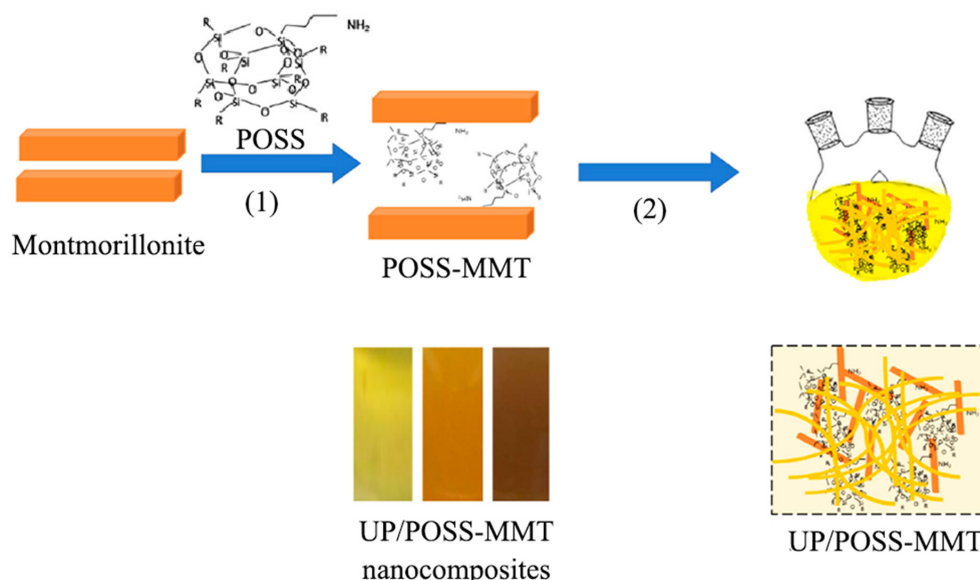
اگرچه گنجاندن مونت‌موریلونیت آلی (OMMT) در UPR موجب افزایش خواص شده اما تمایل نانوذرات به تجمع اغلب به نقص‌هایی منجر می‌شود که به‌طور مستقیم بر خواص نانوکامپوزیت اثرگذار است. دو عامل اساسی که در تهیه نانوکامپوزیت‌های ساختاری کاملاً میان‌لایه‌ای شده یا ورقه‌ای شده باید در نظر گرفته شود، انتخاب اصلاح‌کننده آلی مطلوب و روش تهیه است. پیش‌پلیمرهای UPR و نانوکامپوزیت‌های UPR/OMMT با افزودن مقدارهای متفاوت از OMMT با روش ابداعی پلیمرشدن درجا مطابق روش سنتزی در شکل ۹ تهیه شدند که در آن MMT با عامل سطح‌فعال دارای پیوندهای دوگانه کربن-کربن واکنش‌پذیر، برای بهبود استحکام بین‌سطحی UPR و OMMT اصلاح شد. از دوغاب OMMT، به‌جای پودر OMMT، برای افزایش میان‌لایه‌ای شدن مونومرها درون لایه‌های OMMT استفاده شد. نتایج بررسی خواص نانوکامپوزیت‌های UPR/OMMT نشان داد، وجود دوغاب OMMT به مونومرها کمک می‌کند تا وارد لایه‌های OMMT شوند که به پراکنش OMMT درون ماتریس UPR منجر می‌شود و خواص مکانیکی و خواص گرمایی نانوکامپوزیت بهبود می‌یابد. با بارگذاری ۵٪ وزنی از OMMT، استحکام کششی و خمشی به‌ترتیب ۲۲٪ و ۳۸٪ و دمای شروع تجزیه گرمایی از $310/6^{\circ}\text{C}$ به $330/6^{\circ}\text{C}$ بهبود یافت [۹۰].

بهشتی و همکاران [۹۱] اثر ذرات نانورس بر آسایش ساختاری UPR خالص و نانوکامپوزیت‌های دارای ۳٪ وزنی نانورس کلویزیت 10A (UP/10A) و ۳٪ وزنی کلویزیت 30B (UP/30B) را با آزمون DSC بررسی کردند. به‌طور کلی، پدیده آسایش ساختاری زمانی رخ می‌دهد که ماده شیشه‌ای در کمتر از دمای گذار شیشه‌ای (T_g) نکه داشته شود که به آن پیرش فیزیکی گفته می‌شود. بازآرایی مولکولی اشتراکی (cooperative molecular rearrangements) که طی پیرش فیزیکی اتفاق می‌افتد، به پدیده آسایش منجر می‌شود و در نتیجه خواص فیزیکی ماده شیشه‌ای طی زمان تغییر می‌یابد. در این پژوهش، اندازه متوسط ناحیه بازآرایی اشتراکی (CRR)

You و همکاران [۸۴] عملکرد گرمایی نانوکامپوزیت UPR اصلاح‌شده با رس آلی (pristine اصلاح‌شده) و پلی‌یورتان گرمانرم (TPU) را بررسی کردند. نتایج نشان داد، برای نمونه دارای ۲٪ وزنی نانورس، دمای شروع تخریب گرمایی به‌طور شایان توجهی افزایش یافت. این موضوع به برهم‌کنش قوی میان زنجیرهای کوپلیمر و لایه‌های نانورس در نانوکامپوزیت نسبت داده شد. افزایش در پایداری گرمایی ناشی از پایداری گرمایی زیاد نانورس و ایجاد لایه سرامیکی محافظ است. مونت‌موریلونیت (MMT) هم‌چسبی خوبی را با ماتریس پلی‌استر اشباع‌نشده نشان می‌دهد که می‌توان موادی با گستره‌ای از کاربردهای تجاری تولید کرد.

Morote-Martinez و همکاران [۸۵] اثر سدیم مونت‌موریلونیت اصلاح‌نشده (Na-MMT) بر خواص UPR را برای پوشش‌دهی روی سنگ طبیعی مطالعه کردند. نتایج نشان داد، با افزودن نانورس (۱٪ وزنی مقدار بهینه به‌دست‌آمده) تغییری در دمای گذار شیشه‌ای دیده نشد. اما باعث بهبود خواص گرمایی (پایداری گرمایی) رزین پلی‌استر شد. Kundu و Katoch [۸۶] ساخت پلی‌استر اشباع‌نشده از پلی‌اتیلن (ترفتالات) بطری‌های ضایعاتی و اثر مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده را بر رفتار گرمایی این رزین بررسی کردند. همه نمونه‌های نانوکامپوزیتی تا دمای 250°C تا 410°C و 410°C تا 560°C اتفاق افتاد. مرحله، بین دمای 250°C تا 410°C و 410°C تا 560°C اتفاق افتاد. Konwar و همکاران [۸۷] نانوکامپوزیت رزین پلی‌استر اصلاح‌شده با متیل متاکریلات و نانورس آلی اصلاح‌شده (OMMT) را بررسی کردند. با بررسی خواص گرمایی نانوکامپوزیت مشخص شد، پایداری گرمایی نمونه‌ها در مقادیر مختلف OMMT بهبود محسوسی یافت. در نمونه دارای نانورس به‌مقدار ۵٪ وزنی، پایداری گرمایی به‌مقدار 32°C در مقایسه با رزین پلی‌استر بهبود یافت.

Ruban و همکاران [۸۸] خواص گرمایی نانوکامپوزیت رزین پلی‌استر اشباع‌نشده و مونت‌موریلونیت آلی اصلاح‌شده (CA-MMT) و (Na-MMT) را بررسی کردند. بررسی مقاومت گرمایی با آزمون DSC نشان داد، دمای گذار شیشه‌ای نانوکامپوزیت از 71°C برای نوع اصلاح‌نشده به 79°C با افزودن ۵٪ وزنی نوع اصلاح‌شده افزایش یافت که دلیل آن بهبود چسبندگی بین رزین و سطوح لایه‌های سیلیکاتی بیان شده است. Wu و همکاران [۸۹] اثر MMT آلی اصلاح‌شده با POSS را بر خواص گرمایی و الکتریکی UPR گزارش کردند. MMT آلی اصلاح‌شده به مقدارهای وزنی متفاوت (۵، ۱، ۳ و ۵٪) از راه پلیمرشدن درجا (شکل ۷) به UPR اضافه شد. نتایج TGA در شکل ۸ (a) بهبود 35°C در پایداری گرمایی را با ۱۰٪ کاهش جرم به‌کمک ۵٪ وزنی از POSS-MMT نشان داد. در



شکل ۷- طرح کلی اصلاح مونت‌موریلونیت (MMT) با سیلسسکویی‌اکسان اولیگومری چندوجهی (POSS) و ساخت نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر اشباع‌نشده (UP/POSS-MMT): (۱) عامل‌دار کردن با آمینوپروپیل ایزوبوتیل POSS و (۲) افزایش درجا همراه با تهیه UP پس از صوت‌دهی با گلیکول‌ها (تصاویری از نانوکامپوزیت‌ها با تنوع رنگ از نمونه خالص تا ۵٪-۱ POSS-MMT افزودن‌شده به نانوکامپوزیت‌های UP) [۸۹].

Fig. 7. Schematic illustration of montmorillonite modification (MMT) using polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) and fabricate unsaturated polyester (UP/POSS-MMT) nanocomposites: (1) functionalization with aminopropyl isobutyl POSS, and (2) in-situ addition along with UP preparation after sonication with glycols. The inset contains images of nanocomposites with color variance from pure UP to 1% POSS-MMT to 5% POSS-MMT-added UP nanocomposites [89].

دارای نانوذرات در جو نیتروژن تغییر چشمگیری پیدا نکرد و افزودن این ذرات، مقدار زغال باقی‌مانده در سامانه را نسبت به کامپوزیت پلی‌استر-الیاف شیشه افزایش داد.

Georg و همکاران [۹۳] خواص گرمایی نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر اشباع‌نشده-نانورس کائولین اصلاح‌شده را بررسی کردند. آن‌ها از نانوذرات کائولین اصلاح‌شده با آمینوسیلان دارای مقادیر ۱، ۲ و ۳٪ وزنی استفاده کردند. نتایج حاکی از آن بود که با افزایش مقدار نانورس موجود در نانوکامپوزیت، پایداری گرمایی آن در تمام محدوده دمایی 20°C تا 600°C افزایش یافت. همچنین، با بیشتر شدن مقدار نانورس از ۱٪ به ۳٪ وزنی، دمای بیشینه تخریب افزایش یافت. دمای شروع تخریب نیز، با ازدیاد مقدار نانورس (که باعث افزایش آمینوسیلان‌ها در سامانه می‌شود) افزایش یافت. در واقع، صفحه‌های نانورس میان‌لایه‌ای شده پراکنده در ماتریس به‌عنوان سدی در برابر گرما و خارج شدن مواد فرار عمل می‌کنند. صفحه‌های معدنی با کمک به تشکیل زغال در سطح نانوکامپوزیت، مانع از تجزیه گرمایی بیشتر و فرار محصولات می‌شوند. بنابراین، خروج محدود محصولات تخریب، پایداری گرمایی نانوکامپوزیت را افزایش می‌دهد.

در دمای گذار شیشه‌ای محاسبه شد. نتایج نشان داد، تعداد CRR کوچک‌تر در سامانه UP/30B بیشتر از رزین خالص است. در نمونه UP/30B، دو عامل رقابتی اندازه زنجیر و قطبیت مولکولی، به تشکیل ساختار یکنواخت UP/30B در فضای بین‌لایه‌ای نانوذرات منجر شده و درون ماتریس میان لایه‌ها دارای همگنی نهایی مشابه با نمونه‌های UP/30B خالص و سامانه UP/30B شده است. از آنجا که نانوذرات کلویزیت 10A نسبت به کلویزیت 30B قطبیت کمتری دارند، این نوع نانوذرات برای جذب استیرین تمایل بیشتری نشان می‌دهند. بنابراین، مقدار غلظت استیرین موجود در فضای بین‌لایه‌ای نانوذرات کلویزیت 10A بیشتر از فضای ماتریس بیرون لایه‌ای است که به ناهمگنی نانوکامپوزیت UP/10A منجر می‌شود. Romanzini و همکاران [۹۲] خواص گرمایی پلی‌استر اشباع‌نشده-الیاف شیشه دارای نانوذرات رس را مطالعه کردند. آن‌ها از نانوذرات کلویزیت 30B و پرکننده کلسیم کربنات استفاده کردند و اثر هر یک از این ذرات را بر خواص گرمایی بررسی کردند. نتایج حاکی از آن بود که افزودن نانورس موجب کاهش ضریب انبساط گرمایی، در ناحیه شیشه‌ای و نیز در ناحیه لاستیکی می‌شود. پایداری گرمایی نمونه

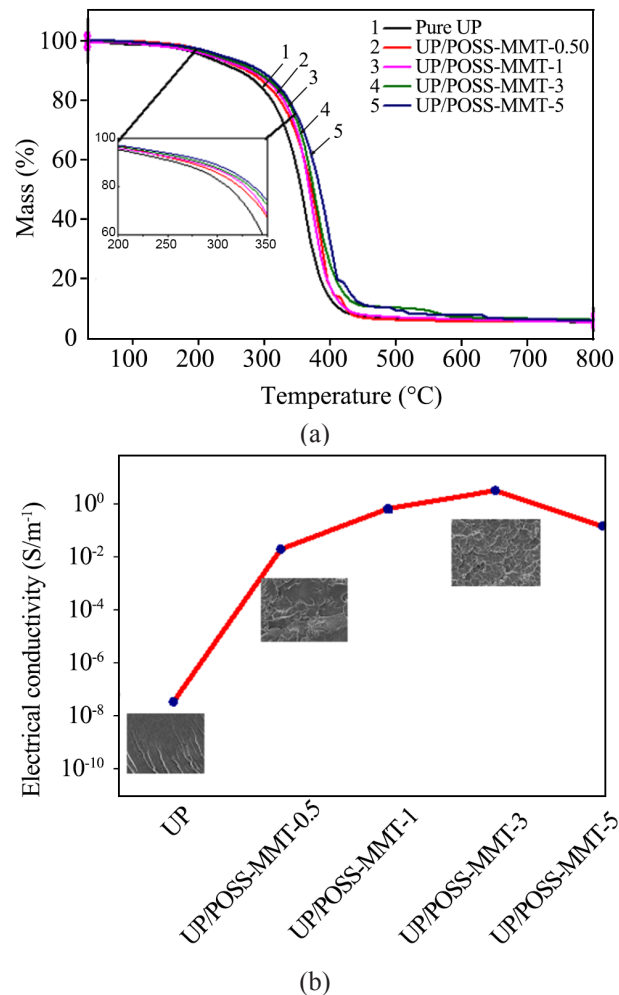
این موضوع بدین دلیل رخ داد که نانوذرات نقره تحرک کمتری نسبت به زنجیرهای پلیمر تحت گرما دارند و به دلیل قرارگرفتن زنجیرها به صورت شیمیایی روی سطح این ذرات موجب کنترل تحرک آن‌ها و در نتیجه بهبود پایداری گرمایی نانوکامپوزیت نام‌برده می‌شوند.

Baskaran و همکاران [۶۸] اثر نانوذرات آلومینا (۶۰-۷۰ nm) را بر خواص گرمایی UPR بررسی کردند. با بررسی خواص گرمایی نانوالومینا در UPR مشخص شد، پایداری گرمایی نانوکامپوزیت دارای این نوع نانوذرات، نسبت به رزین خالص بیشتر است. دمای حداکثر تخریب گرمایی برای رزین خالص 344°C بود، در حالی که با افزودن نانوذرات آلومینا با مقادیر مختلف ۱، ۳، ۵، ۷ و ۹٪ وزنی، به ترتیب این دما به مقادیر ۳۷۶، ۳۷۹، ۳۸۱، ۳۸۳ و 385°C افزایش یافت که دلیل آن توزیع همگن این نوع نانوذرات در پلیمر است.

Moreira و همکاران [۳۶] اثر رسانندگی گرمایی نانوکامپوزیت UPR دارای دو نوع پرکننده، نانوذرات آلومینا (Al_2O_3) (۳۰-۴۰ nm) و نانوتنتوریت یا CuO (۳۰-۵۰ nm) را بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد، رسانندگی گرمایی با افزودن این دو پرکننده افزایش می‌یابد. مقادیر اندازه‌گیری‌شده، بیش از پیش‌بینی مدل‌های قدیمی بود. پدیده تشدید گرمایی به اثر نانوذرات و اثرهای اضافی (مانند انباشتگی ذرات و مقاومت سطحی بین ذرات و ماتریس پلیمری) نسبت داده شد. Alam و همکاران [۹۵] خواص مختلف UPR تقویت‌شده با نانولوله‌های کربن چنددیواره (MWCNT) را بررسی کردند. برهم‌کنش میان زنجیر پلیمری و نانوپرکننده بر T_g و دمای ذوب (T_m) نانوکامپوزیت‌ها اثرگذار است. در نمونه‌های نانوکامپوزیتی این مطالعه، دو پیک T_m دیده شد که پیک ذوب پهن‌تر به رشد بلورها در رزین پلی‌استر و پیک تیز ذوب نیز به بازآرایی بلورها در نانوکامپوزیت مربوط است. نتایج حاکی از آن بود که نمونه با ۰/۳٪ وزنی نانولوله دارای بیشترین دمای گذار شیشه‌ای، دمای ذوب و دمای بازآرایی بلور است. نتایج آزمون TGA نمونه‌های مختلف نشان داد، تخریب گرمایی رزین پلی‌استر خالص در دمای حدود 313°C رخ می‌دهد، در حالی که دمای شروع تخریب نانوکامپوزیت‌ها در دماهای بیشتری اتفاق می‌افتد. همچنین همان‌طور که انتظار می‌رفت، با افزایش مقدار نانوپرکننده در سامانه مقدار زغال باقی‌مانده افزایش یافت. با توجه به مقالات مرور شده به‌طور کلی می‌توان گفت، افزودن نانوذرات به UPR موجب افزایش پایداری گرمایی و مقدار زغال‌گذاری می‌شود، گاهی دمای گذار شیشه‌ای را نیز افزایش می‌دهد و اما گاهی اثری بر آن ندارد.

۴-۴ جمع‌شدگی

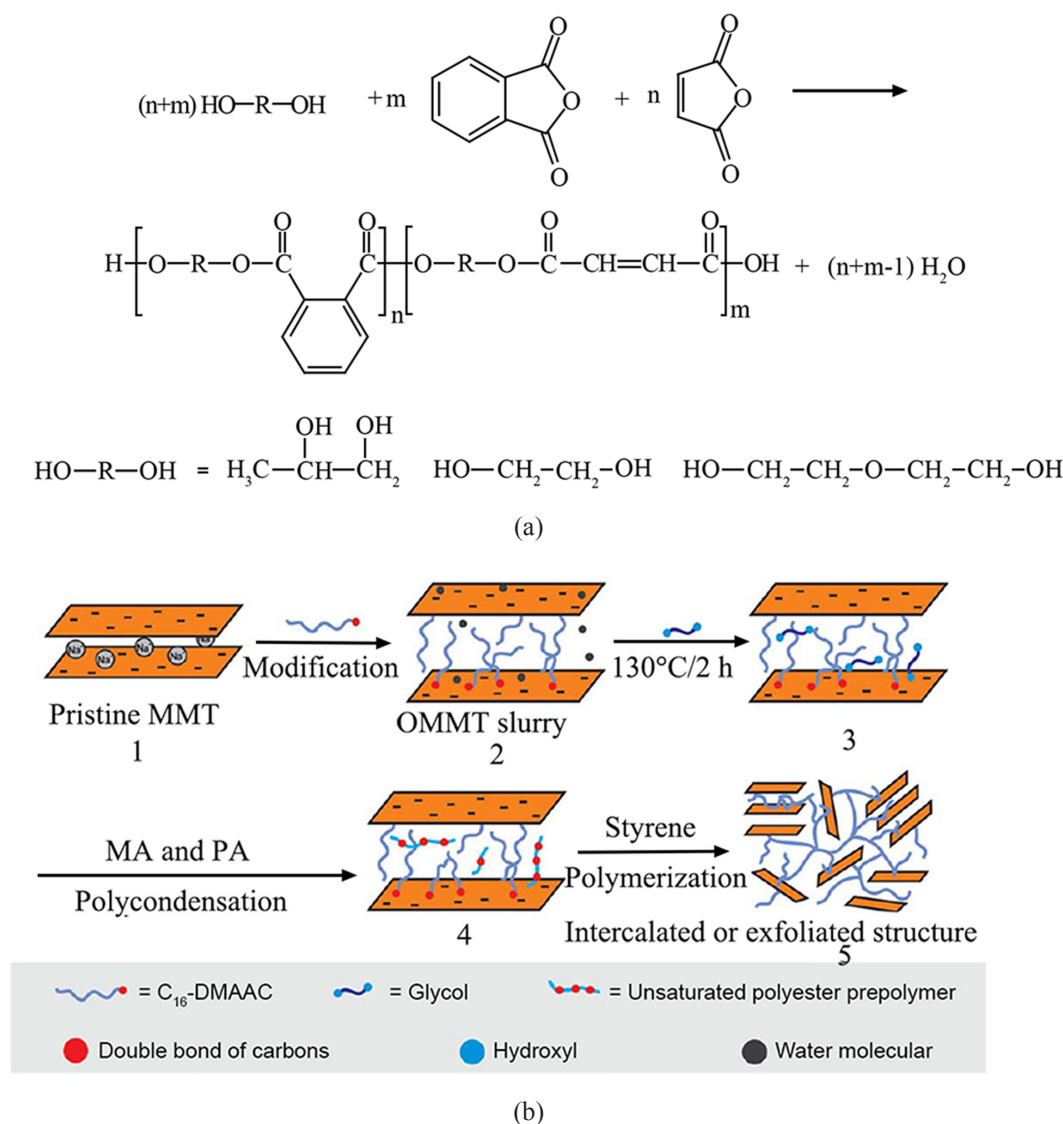
چقرمگی شکست کم و جمع‌شدگی حجمی زیاد از مهم‌ترین



شکل ۸- (a) دمانگاشت‌های TGA و (b) رسانندگی الکتریکی UP و نانوکامپوزیت‌های UP/POSS-MMT [۸۹].

Fig. 8. (a) TGA thermograms and (b) electrical conductivity of UP and UP/POSS-MMT nanocomposites [89].

Guo و همکاران [۴۰] خواص گرمایی رزین وینیل استر دارای دو نوع مختلف نانوذرات مس اکسید (CuO) اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با عامل سازگارکننده متاکریلوکسی پروپیل تری‌متوکسی سیلان (MPS) را بررسی کردند و دریافتند، نوع عامل‌دار دارای پیوند شیمیایی و پراکنش بهتر در رزین بوده و پایداری گرمایی آن نیز بیشتر است. این بهبود در نانوکامپوزیت‌های اصلاح‌شده به دلیل پراکنش خوب این نانوذرات درون ماتریس پلیمری و اضافه‌شدن پیوندهای شیمیایی بین نانوذرات و پلیمر بوده است. آن‌ها در پژوهش دیگری [۹۴] روش آسانی را برای ساخت نانوکامپوزیت‌های وینیل استر-نانوذرات نقره و خواص گرمایی آن مطالعه کردند. نتایج حاکی از آن بود که افزودن نانوذرات نقره به رزین وینیل استر باعث پایداری گرمایی آن می‌شود.



شکل ۹- مسیر سنتزی (a) پیش‌پلیمر UPR و (b) نانوکامپوزیت‌های UPR/OMMT [۹۰].

Fig. 9. Synthetic route of (a) UPR prepolymer and (b) UPR/OMMT nanocomposites (reprinted with permission from Ref. 90. Copyright 2017 John Wiley and Sons).

نشان داد، با افزودن ۱-۳٪ وزنی نانورس به سامانه UP/St/LPA کاهش جمع‌شدگی حجمی زیادی حاصل می‌شود. افزون بر این مشخص شد، تقریباً همه صفحه‌های رس در فاز غنی از LPA قرار می‌گیرند که به افزایش سرعت واکنش در این فاز و شروع زودتر مدول بحرانی برای میکروتکرها منجر می‌شود. در واقع، این دو دلیل بیان‌شده موجب کاهش جمع‌شدگی می‌شوند.

Khanbashi و همکاران [۳۱] نانوکامپوزیت UPR ایزوفتالیک و MMT اصلاح‌شده را بررسی کردند. نتایج نشان داد، افزودن MMT به مقدار ۵٪ وزنی، باعث کاهش جمع‌شدگی رزین UPR از ۸٪ به ۲/۶٪ می‌شود. بر اساس نتایج آزمون‌های پراش پرتو X زاویه‌باز

معایب کامپوزیت‌های بر پایه UPR هستند. بزرگ‌ترین مشکل ناشی از جمع‌شدگی در تهیه قطعه‌های کامپوزیتی، ایجاد ترک‌های ریز و فرورفتگی‌ها روی سطح قطعه، نبود کنترل ابعادی و کج‌شدن قطعه در قالب است. پژوهش‌هایی با هدف کاهش و کنترل مقدار جمع‌شدگی و بررسی سازوکار آن انجام شده است. Lee و Xu [۹۶] اثر مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده (کلویزیت 20A) را بر کنترل جمع‌شدگی پلی‌استر اشباع‌نشده و پخت‌شده در دمای محیط بررسی کردند. پلی‌(وینیل استات) نیز به‌عنوان افزودنی کاهنده جمع‌شدگی (LPA) به نانوکامپوزیت اضافه شد. مقادیر چگالی و جمع‌شدگی نمونه‌های نانوکامپوزیتی پخت‌شده در دمای ۲۶°C و دارای افزودنی

(WAXD) و میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، کاهش جمع‌شدگی با افزایش فضای بین‌لایه‌ای و پراکنش یکنواخت ذرات MMT مرتبط بود. Schubel و همکاران [۹۷] اثر نانورس (کلویزیت 10A و گارامیت ۱۹۵۸) را بر خواص مختلف پلی‌استر اشباع‌نشده بررسی کردند. آن‌ها نمونه‌های مختلفی را برای بررسی اثر نانورس‌ها و پلی‌(وینیل استات) (PVAc) بر کامپوزیت الیاف شیشه (E-glass) و رزین تهیه کردند. نتایج نشان داد، نانورس ورقه‌ای شده به صورت هم‌افزا با افزودنی PVAc موجب کاهش جمع‌شدگی می‌شود. You و همکاران [۸۴] شکل‌شناسی و عملکرد نانوکامپوزیت UPR اصلاح‌شده با رس آلی (pristine اصلاح‌شده) و پلی‌یورتان گرمانرم (TPU) را بررسی کردند. بر اساس نتایج، در نانوکامپوزیت UPR/TPU- رس آلی دارای TPU به مقدار ۱۵٪ وزنی و نانورس به مقدار ۲٪ وزنی، جمع‌شدگی به طور شایان توجهی کاهش یافت. همچنین، رابطه بین مقدار نانورس و کاهش جمع‌شدگی حجمی، خطی بود. بهبود کنترل جمع‌شدگی حجمی در کامپوزیت‌های UPR-MMT پخت‌شده در دمای معمولی، در نتیجه افزودن مقدار کمی نانورس را می‌توان به ایجاد برهم‌کنش بین نانورس و رزین نسبت داد. نتایج مطالعه Tsai و همکاران [۹۸] درباره جمع‌شدگی نانوکامپوزیت‌های مونت‌موریلونیت آلی (OMMT) و کوپلیمر UPR/ST نشان داد، این کوپلیمر دارای ۷-۱۰٪ جمع‌شدگی است. همچنین، افزودن OMMT به این کوپلیمر باعث بهبود پایداری ابعادی شده است و با افزودن ۳٪ وزنی نانورس جمع‌شدگی حجمی رزین از ۱۳/۴٪ به ۵/۶۵٪ کاهش یافت. بنابراین به نظر می‌رسد، اگر نانوذرات به همراه مواد کاهنده جمع‌شدگی استفاده شوند، اثر هم‌افزایی دارد که جمع‌شدگی را بیشتر کاهش می‌دهند.

۴-۵ خواص دینامیکی مکانیکی

تجزیه مکانیکی دینامیکی (DMA) که روشی برای اندازه‌گیری خواص گرمایی و مکانیکی مانند دمای گذار شیشه‌ای، مدول ذخیره، مدول اتلاف و ضریب اتلاف ($\tan \delta$) است، اطلاعات دقیقی را نیز درباره سطح مشترک و اجزای تشکیل‌دهنده نانوکامپوزیت فراهم می‌کند. همچنین، DMA به خواص فیزیکی و ساختاری فازهای تشکیل‌دهنده، شکل‌شناسی و نوع اجزای تشکیل‌دهنده نانوکامپوزیت بستگی دارد. خواص نانوکامپوزیت‌های UPR/MMT به دلیل واکنش‌های شیمیایی و برهم‌کنش‌های فیزیکی درگیر، تا حد زیادی به روش ساخت بستگی دارد. Suh و همکاران [۹۹] نانوکامپوزیت‌های UPR و مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده (کلویزیت 20A) را با دو روش اختلاط هم‌زمان و ترتیبی به منظور بررسی خواص و سازوکار تشکیل، بررسی کردند. اختلاط هم‌زمان، مشابه روش استفاده‌شده

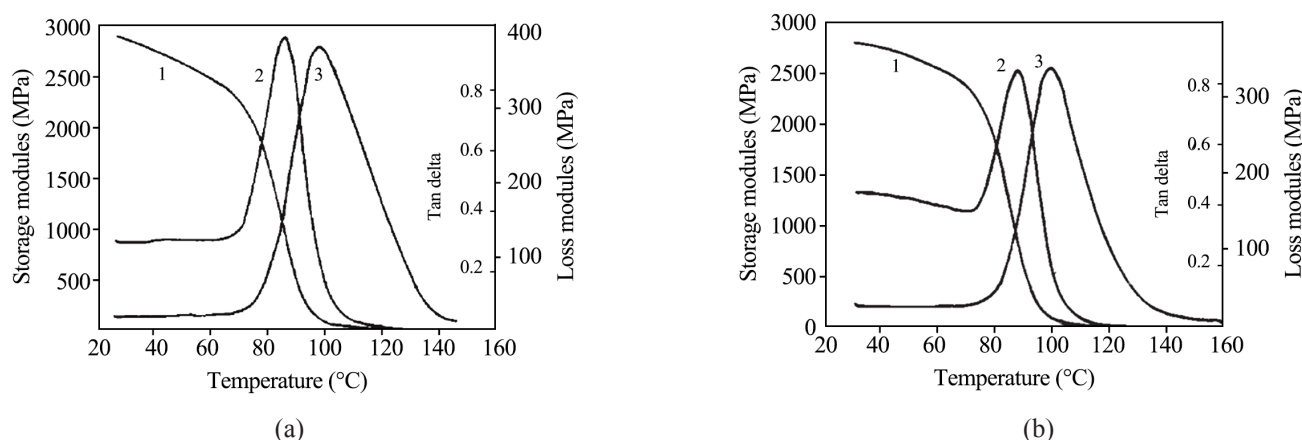
در تهیه کامپوزیت متداول است و UPR، مونومر استیرن و MMT هم‌زمان به مدت ۳ h در دمای ۶۰°C مخلوط شدند. اما، اختلاط ترتیبی، رویکرد جدیدی در تهیه نانوکامپوزیت سیلیکات لایه‌ای و UPR است. در مرحله اول، پیش میان‌لایه‌ای‌های (pre-intercalates) نانوکامپوزیت‌های UPR و MMT تهیه شدند. به عبارت دیگر، مخلوط UPR و MMT آلی تهیه شده و سپس مونومر استیرن با زمان اختلاط متفاوت (۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۱۸۰ min در دمای ۶۰°C) به پیش میان‌لایه‌ای‌های UPR/MMT اضافه شد. برای بررسی سازوکار تشکیل نانوکامپوزیت UPR/MMT، از DMTA و رئومتر محلول و رئومتر مذاب استفاده شد. از آنجا که مونومر استیرن راحت‌تر از زنجیر UPR واکنش‌نکرده حرکت می‌کند. این ممکن است، غلظت مونومر استیرن را درون لایه‌های MMT نسبت به هر بخش دیگری در سامانه اختلاط هم‌زمان افزایش دهد. اگر پلیمرشدن در این شرایط اتفاق بیفتد، چگالی کل اتصال‌های عرضی نمونه به دلیل غلظت کم استیرن در زنجیرهای خطی UP پخته‌نشده کاهش می‌یابد. با توجه به این موضوع، سازوکار تشکیل نانوکامپوزیت در روش اختلاط ترتیبی نیز به راحتی قابل درک است. با گذشت زمان مونومر استیرن تا حدی درون لایه‌های MMT میان‌لایه‌ای‌شده با UPR نفوذ می‌کند. بنابراین، در روش اختلاط ترتیبی چگالی اتصال عرضی و T_g نانوکامپوزیت UPR/MMT تا حدی افزایش می‌یابد. از این رو، مونومر استیرن که به عنوان عامل پخت عمل می‌کند، با افزایش زمان اختلاط در داخل و خارج از لایه‌های سیلیکات بیشتر پراکنده می‌شوند. بنابراین، واکنش اتصال عرضی به طور همگن در داخل و خارج از لایه‌های سیلیکات انجام می‌شود و چگالی اتصال عرضی به درجه چگالی اتصال عرضی UP خالص پخته‌شده می‌رسد.

Bharadwaj و همکاران [۲۹] با بررسی خواص DMA نانوکامپوزیت‌های UPR و نانوذرات (کلویزیت 30B) دریافتند، ایجاد ساختار میان‌لایه‌ای و ورقه‌ای نانورس در رزین موجب کاهش تعداد اتصال‌های عرضی نمونه می‌شود که کاهش خواص (مدول ذخیره و اتلاف) به این موضوع نسبت داده شد. Ray و همکاران [۱۰۰] تهیه و خواص نانوکامپوزیت وینیل استر-نانورس آلی (کلویزیت 30B) را بررسی کردند. نتایج نشان داد، در کامپوزیت دارای ۱۰٪ وزنی نانورس، میان‌لایه‌ای شدن اتفاق می‌افتد. اما در نمونه‌های دارای ۱، ۳ و ۵٪ وزنی نانورس، ورقه‌ای شدن لایه‌های سیلیکاتی مشاهده شد. دو مجموعه از نمونه‌ها (۳ و ۵٪ وزنی) به منظور ارزیابی برهم‌کنش نانورس و رزین با افزایش مقدار نانورس در کامپوزیت‌ها در آزمون DMA قرار گرفتند که منحنی‌های DMA مربوط به ترتیب در شکل ۱۰ (a) و (b) نشان داده شده است. از نتایج DMA مشخص شد،

اثر دینامیکی ذرات گنجانده‌شده درون محیطی گران‌روکشسان و مهار مکانیکی ایجادشده با نانولایه‌های رسی نسبت داده شد که تحرک و تغییر شکل‌پذیری ماتریس را کاهش می‌دهد. Gupta و همکاران [۱۰۳] دریافتند، انرژی ضربه با مساحت سطح زیر منحنی $\tan\delta$ رابطه دارد. آن‌ها با بررسی سطح زیر این منحنی و انرژی جذب برای شکست مشاهده کردند، با افزودن دو نوع پرکننده کلوزیت 30B و نانوصفحه‌های گرافیتی ورقه‌ای‌شده (xGnP) به رزین وینیل استر، انرژی ضربه بهبود یافته است. همچنین دریافتند، تقویت‌کننده xGnP در مقایسه با نانورس باعث بهبود بیشتر مدول اتلاف، مدول ذخیره و دمای گذار شیشه‌ای می‌شود، در حالی‌که نانورس ضریب اتلاف بیشتری را نشان داد. به نظر می‌رسد، این کامپوزیت‌های تقویت‌شده با نانوذرات، انتخاب‌های خوبی برای کاربردهای پیشنهادی به‌عنوان ساختارهای مقاوم در برابر انفجار، شوک و ضربه باشند.

بهشتی و همکاران [۸۰] با انجام آزمون DMA دریافتند، در نانوکامپوزیت UPR-کلوزیت 20A، مدول ذخیره و اتلاف در بسامد کم افزایش می‌یابد. نتایج حاکی از آن بود که تغییرات و افزایش مدول اتلاف با افزودن نانورس در دو دمای متفاوت بیشتر است. همچنین، اثر سرعت اختلاط بر مدول ذخیره ناچیز و در مدول اتلاف شایان توجه است. این مطالعه همبستگی بین شرایط اختلاط و فراورش با خواص رئولوژیکی و نهایی نانوکامپوزیت‌های UPR-نانورس را نشان می‌دهد. فرایند اختلاط ترکیبی که با اختلاط ثابت و زمان کافی برای نفوذ مولکولی زنجیرهای پلیمری به لایه‌ها شروع می‌شود، در فراوری نانوکامپوزیت‌های UPR حیاتی است. بهینه‌سازی فرایند

مدول اتلاف نمونه با ۳٪ وزنی نانورس بیشتر است، اما دمای گذار شیشه‌ای در نمونه با ۵٪ وزنی نانورس به‌مقدار کمی بیشتر بود. Yuan و همکاران [۱۰۱] خواص کامپوزیت UPR-الیاف شیشه تقویت‌شده با رکتوریت (rectorite) آلی را بررسی کردند. نتایج نشان داد، نانوذرات رکتوریت اثر منفی بر مدول ذخیره و دمای گذار شیشه‌ای کامپوزیت دارد. این نتیجه به سه دلیل رخ داده است. دلیل اول اینکه زنجیرهای UPR، مونومرهای استیرن و ذرات رکتوریت در زمان اختلاط کنار هم قرار می‌گیرند و مونومرهای استیرن ممکن است، سریع‌تر از زنجیرهای پلیمری درون ذرات رکتوریت نفوذ کنند که موجب می‌شود تا استیرن کافی برای شبکه‌ای‌کردن پلی‌استر وجود نداشته باشد و سبب کاهش چگالی اتصال‌های عرضی نانوکامپوزیت شود. دلیل دوم اینکه طی گرمادهی ممکن است، مونومرهای استیرن از درون ذرات رکتوریت خارج شوند و مانند نرم‌کننده در سامانه عمل کنند. دلیل آخر اینکه شاید مولکول‌های مونومر UPR با گروه‌های سطح نانورس‌ها تعویض شوند که این موضوع موجب کاهش چگالی شبکه‌ای‌شدن و کاهش T_g کامپوزیت پلی‌استر می‌شود. Lucignano و همکاران [۱۰۲] با انجام آزمون DMA روی نمونه نانوکامپوزیتی UPR-مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده (UPR/MMT) دریافتند، با افزودن مقدار کمی از مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده به رزین، مدول ذخیره به‌طور شایان توجهی بهبود یافت، در حالی که با افزایش بیشتر نانوذرات، مدول ذخیره کاهش یافت. همچنین، ضریب اتلاف در غلظت کم پرکننده کاهش و با زیادشدن آن افزایش یافت. مدول زیاد نانوکامپوزیت به ترکیب‌شدن



شکل ۱۰- تغییر (۱) مدول ذخیره، (۲) مدول اتلاف و (۳) پارامتر میرایی به‌عنوان تابعی از دما در کامپوزیت‌های دارای رس (ا) ۳٪ وزنی و (ب) ۵٪ وزنی [۱۰۰].

Fig. 10. Variation of the (1) storage modulus, (2) loss modulus, and (3) damping parameter as a function of temperature for composites containing clay (a) 3 wt% and (b) 5 wt% (reprinted with permission from Ref. 100. Copyright 2006 John Wiley and Sons).

ذخیره نانوکامپوزیت تقریباً ۲۰٪ افزایش یافت. این نانوکامپوزیت‌ها به‌عنوان نانومواد کارآمد برای کاربردهای الکترونیکی مناسب هستند.

۴-۶ مقاومت شیمیایی

عمده کاربرد کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با الیاف در صنعت راه و ساختمان است. افزایش کارایی و حفظ خواص بلندمدت را به‌ویژه وقتی نمی‌توان نادیده گرفت که کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف در کاربردهای فراساختاری به عمر کاربری مفید بیش از ۵۰ سال نیاز داشته باشند. رطوبت محیط می‌تواند در فصل مشترک ماتریس الیاف نفوذ کند و باعث لایه‌لایه‌شدن کامپوزیت شود. راه کاهش جذب رطوبت، کاهش ضریب نفوذ بوده که با استفاده از نانوپرکننده‌ها امکان‌پذیر است. در میان نانوپرکننده‌ها، نانورس به‌دلیل ارزانی، نسبت منظر زیاد و قابلیت دسترسی به‌عنوان افزودنی مطلوب در پلیمرها پذیرفته شده است. Bharadwaj و همکاران [۲۹] رابطه میان ساختار و مقاومت ساختاری نانوکامپوزیت‌های UPR و MMT آلی اصلاح‌شده (کلویزیت 30B) را بررسی کردند. این گروه دریافتند، با افزایش مقدار نانورس درجه اتصال‌های عرضی و مقدار نفوذپذیری اکسیژن به‌تدریج کاهش می‌یابد که در ۲/۵٪ وزنی از کلویزیت 30B، کاهش مدول و نفوذپذیری، بیش از مقادیر دیگر اتفاق افتاد. همچنین با مطالعه شکل‌شناسی مشخص شد، نانوکامپوزیت پراکنش تصادفی از توده‌های میان‌لایه‌ای یا ورقه‌ای‌شده را در ماتریس دارد و کاهش خواص نام‌برده به کاهش درجه اتصال‌های عرضی نسبت داده شد.

Haq و همکاران [۱۰۶] نانوکامپوزیت‌های پلیمری UPR و روغن کتان متیل اپوکسیددارشده (EML) و نانورس آلی‌اصلاح‌شده (کلویزیت 30B) را بررسی کردند. نانوکامپوزیت‌های پایه‌زیستی به‌عنوان آمیزه‌ای از مواد نفتی و رزین‌های روغن گیاهی تقویت‌شده با نانوذرات تعریف می‌شوند. نتایج نشان داد، با افزودن EML نفوذ رطوبت کاهش یافت. اضافه‌کردن نانورس به‌عنوان مکمل روی EML اثر می‌گذارد. نانوکامپوزیت‌های دارای EML به‌مقدار ۳۰٪ وزنی و نانورس به‌مقدار ۵٪ وزنی اثر هم‌افزایی داشتند. مقدار بهینه این افزودنی‌ها به‌ترتیب ۲۰ و ۲/۵٪ وزنی برای EML و نانورس به‌دست آمد. نانوکامپوزیت‌های زیست‌پایه توسعه‌یافته، تعادل سختی و چقرمگی خوب همراه با بهبود سایر خواص مکانیکی را نشان دادند، در نتیجه قابلیت استفاده در کاربردهای ساختاری را دارند. بهشتی و همکاران [۵۶] با بررسی جذب آب نانوکامپوزیت وینیل‌استر-نانورس کلویزیت 30B (مقادیر ۱، ۳ و ۵٪ وزنی) دریافتند، درصد جذب آب آمیزه‌ها با افزایش نانورس به‌طور شایان توجهی کاهش یافت. همچنین، مشاهده شد، در نمونه دارای ۱٪ وزنی از نانوذرات

اختلاط بخش کلیدی برای گنجاندن موفقیت‌آمیز نانوذرات درون UPR در ساخت نانوکامپوزیت‌های گرماسخت است که به ایجاد فاز نانوذرات جامد بسیار پراکنده در رزین پلیمری منجر می‌شود. اگرچه این مطالعه برای تولید نانوکامپوزیت‌های UPR، انجام شد، روش توسعه‌یافته این کار را می‌توان برای گرمانرم‌ها در حالت مذاب یا محلول‌های پلیمری برای سنتز نانوکامپوزیت‌ها با ریزساختارهای پراکنده و بسیار ورقه‌ای‌شده به‌کار برد.

Li و همکاران [۱۰۴] خواص DMTA نانوکامپوزیت وینیل‌استر-POSS را بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد، مخلوط‌کردن مقدار کمی POSS چندعاملی (کمتر از ۱۰٪ وزنی) به رزین وینیل‌استر، تقریباً اثری بر دمای گذار شیشه‌ای آن نمی‌گذارد. با وجود اینکه POSS حجیم است و تحرک قطعه‌های پلیمری را کاهش می‌دهد، اما این فقط می‌تواند تحرک مولکولی سهم کوچکی از قطعه‌ها را کاهش دهد و به‌دلیل شبکه‌ای‌بودن رزین وینیل‌استر، با اضافه‌کردن POSS به آن چگالی اتصال‌های عرضی افزایش نمی‌یابد، بدین دلایل دمای T_g اثری از این نانوذرات نمی‌پذیرد. افزودن POSS اصلاح‌نشده نیز تغییری بر T_g رزین ایجاد نکرد. نتایج DMTA نشان داد، مقادیر مدول ذخیره نانوکامپوزیت VER/POSS بیشتر از رزین خالص وینیل‌استر در تمام محدوده دمایی بود. افزایش مدول ذخیره در ۵٪ وزنی از POSS، بیشترین مقدار را نشان داد.

Seyhan و همکاران [۱۰۵] رفتار دینامیکی-مکانیکی نانوکامپوزیت نانولوله کربن و رزین پلی‌استر-وینیل‌استر را بررسی کردند. نتایج نشان داد، با افزایش مقدار CNTs مدول ذخیره و اتلاف نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد. همچنین، دمای گذار شیشه‌ای نیز با افزایش مقدار نانولوله‌ها در رزین به مقادیر بیشتر منتقل می‌شود. در نانولوله‌های عامل‌دار با گروه آمین این تغییرات در دمای گذار شیشه‌ای و مدول نسبت به نوع اصلاح‌نشده بیشتر بود. این شواهد تأییدی است که نشان می‌دهد، بهبود پراکنش نانولوله‌های عامل‌دار با گروه آمین درون ماتریس آمیخته‌ای رزین نسبت منظر کمتر آن‌ها را جبران می‌کند و برهم‌کنش‌های شیمیایی را در سطح مشترک بین CNT و ماتریس آمیخته‌ای رزین افزایش می‌دهد. نورانیان و همکاران [۴۶] گزارش کردند، چهار عامل شامل نوع نانوالیاف و کسر وزنی آن، استفاده از پراکنده‌ساز و روش اختلاط بر خواص دینامیکی مکانیکی نانوکامپوزیت‌های وینیل‌استر-نانوالیاف کربن مؤثرند. نتایج نشان داد، مدول ذخیره تابعی از نوع نانوالیاف کربن و کسر وزنی آن است و دو عامل دیگر بر آن اثرگذار نیست. در مقابل، سه عامل کسر وزنی الیاف، روش اختلاط و وجود عامل پراکنده‌ساز بر مدول اتلاف مؤثر خواهند بود. با افزودن نانوالیاف کمتر از ۰/۵ phr به رزین، مدول

مقدار جذب آب به نصف مقدار رزین خالص می‌رسد. بنابراین می‌توان گفت، افزودن مقدار بهینه‌ای از نانوذرات سبب بهبود مقاومت شیمیایی و نفوذ در برابر آب می‌شود.

۴-۷ خواص نوری

ناهمسان‌گردی ساختاری کامپوزیت‌های دارای پرکننده‌های جهت‌یافته اغلب به خواص ناهمسان‌گرد منجر می‌شود. نانوذرات گرافیتی (GNs) با موفقیت درون ماتریس‌های پلیمری مختلف از جمله UPR برای ساخت نانوکامپوزیت‌هایی با مقادیر آستانه نفوذ بسیار کم قرار گرفته‌اند. GNها به دلیل نسبت منظر زیاد و شکل پُرک‌مانند، هنگامی که در راستای خاصی جهت‌یابی می‌کنند، ویژگی‌های منحصر به فردی برای کامپوزیت‌های حاصل انتظار می‌رود. هنگامی که GNهای با نسبت منظر زیاد به وسیله میدان الکتریکی جهت‌یابی شوند، موجب تغییراتی در خواص نوری مانند عبور، جذب و بازتاب نور می‌شوند. کامپوزیت‌ها در کسر وزنی کم GNها، تا حدودی شفاف هستند. Wang و همکاران [۱۰۷] تهیه و خواص نوری نانوکامپوزیت‌های UPR و نانوذرات گرافیتی جهت‌یافته با میدان الکتریکی را بررسی کردند. میدان الکتریکی به وسیله دو الکترود موازی اعمال شد و گشتاور ناشی از میدان الکتریکی نیروی محرکه جهت‌یابی نانوذرات بود. با به‌کارگیری روش‌های SEM و XRD برای نشان دادن جهت‌یابی نانوذرات، خواص نوری کامپوزیت در طول موج مرئی (۴۰۰-۷۵۰ nm) بررسی شد. نتایج بررسی خواص نوری نشان داد، با اعمال میدان الکتریکی، نانوذرات، به‌طور موازی جهت‌یابی می‌کنند و فیلم‌های کامپوزیتی القاشده با میدان، بهبود شایان توجهی را در عبور نور مرئی نشان می‌دهند، در مقایسه با نمونه‌هایی که بدون میدان الکتریکی در محدوده طول موج مرئی تهیه شدند.

اگرچه پرتوهای یوننده یا یون‌ساز به‌طور گسترده در زمینه‌های پزشکی، صنعتی و کشاورزی استفاده می‌شوند، اما آثار مخرب آن‌ها بر سلامت انسان ایجاب می‌کند که از آن‌ها محافظت شود. از برتری اصلی پلیمرها به‌عنوان ماتریس در ساخت نانوکامپوزیت‌ها برای محافظت در برابر تابش می‌توان به چگالی کم، فراوری آسان، هزینه کم، مقاومت شیمیایی خوب، سمیت کم و انعطاف‌پذیری زیاد اشاره کرد. UPRها به‌عنوان ماتریس پلیمری در سپرهای نانوکامپوزیتی، در برابر تابش مقاوم هستند. این ویژگی انعطاف‌پذیری و کارایی عالی محافظ را فراهم می‌کند. از سوی دیگر، نانوذرات فلز و اکسید فلز پرکاربردترین پرکننده‌ها در تقویت‌کننده‌های پلیمری برای محافظت در برابر تابش هسته‌ای (پرتوهای γ و X و نوترون) هستند که به خواص نوری، الکتریکی، گرمایی و مکانیکی برتر آن‌ها نسبت داده

می‌شود. توزیع یکنواخت این نانوذرات درون ماتریس پلیمری دلیل اصلی افزایش قابلیت‌های محافظت آن در برابر تابش است. تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) غیرسمی است و خواصی مانند اشتعال‌ناپذیری، پایداری شیمیایی و نورشیمیایی، عدم خوردگی و زیست‌سازگاری نشان می‌دهد و به دلیل پهنای باند، پرتو فرابنفش را جذب می‌کند و همین موضوع کاربری آن را در ضدآفتاب‌ها نیز مناسب می‌سازد. More و همکاران [۱۰۸] چهار نانوکامپوزیت از UPR با ترکیب درصدهای وزنی مختلف از TiO_2 (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰٪ وزنی) را برای حفاظت رادیولوژیکی تهیه کردند. رفتار ساختاری، خواص مکانیکی و صلاحیت محافظت در برابر تابش نمونه‌های تهیه‌شده مطالعه شد. بررسی XRD پراکنش مناسب نانوذرات TiO_2 را در ماتریس UPR تأیید کرد. بررسی شکل‌شناسی سطح UPR-TiO_2 نشان داد، استحکام مکانیکی UPR در غلظت بیشتر TiO_2 افزایش می‌یابد. طبق یافته‌های این مطالعه، صلاحیت محافظت در برابر پرتو گاما، در نمونه‌های بررسی‌شده به ترکیب اجزای تشکیل‌دهنده بستگی دارد. بهترین حفاظت در برابر پرتو گاما نیز به کامپوزیت با بیشترین مقدار TiO_2 (۲۰٪) مربوط بود. یافته‌های این پژوهش تأیید کرد، کامپوزیت‌های تهیه‌شده در مقایسه با مواد محافظ استاندارد مانند بتن، قابلیت شایان توجهی برای حفاظت در برابر تابش دارند و با توجه به مقرون به صرفه بودن، فراوری آسان، پراکنش خوب و سبکی وزن، به‌عنوان گزینه‌های جایگزین کارآمدی برای حفاظت در برابر تابش شناخته شده‌اند.

۴-۸ اشتعال‌پذیری

UPRها به دلیل ترکیب شیمیایی ذاتی و ساختار مولکولی، مقاومت در برابر آتش بسیار ضعیف و نیز تراکم دود زیاد هنگام سوختن دارند. اشتعال‌پذیری زیاد UPRها مشکلی اساسی بوده و اشتعال‌پذیری رزین‌های تجاری در دسترس به ترتیب فنولی > بیس‌مالیمید > اپوکسی > UPR است. کاربردهای UPR با خاصیت تأخیراندازی شعله در توربین‌های بادی، وسایل الکترونیکی، حمل‌ونقل (در مترو، داخل هواپیما و خودرو)، کارخانه‌های شیمیایی (برج‌های خنک‌کننده، لوله‌ها، مخازن و کانال‌ها) و نیز در قطعات ساختمانی بوده که استحکام مکانیکی ساختاری در این کاربردها ضروری است. همچنین، در برخی کاربردها مانند کانال‌ها، لوله‌ها، مخازن، برج‌های خنک‌کننده، مقاومت شیمیایی نیز ضروری است. رایج‌ترین راه برای کاهش اشتعال‌پذیری استفاده از تأخیراندازهای شعله (FRS) است. FRها به شکل ترکیبات مجزا (نوع افزودنی) به UPR اضافه شده یا در فرمول‌بندی (نوع واکنشی) آن گنجانده می‌شوند. سه راهکار

آمونیم پلی فسفات، ملامین فسفات، دی‌پتالتریتول ملامین فسفات و آلومینیم تری‌هیدرات) را بر اشتعال‌پذیری نانوکامپوزیت پلی‌استر اشباع‌نشده از نوع ارتوفتالیک بررسی کردند. نتایج نشان داد، استفاده از ۵٪ وزنی نانورس موجب کاهش PHRR به مقدار ۲۷-۲۳٪، گرمای کل آزادشده (THR) به مقدار ۱۱-۴٪ و شاخص شدت گسترش آتش (FIGRA) به مقدار ۳۰-۲۳٪ شد. با افزودن تأخیراندازها مقدار PHRR و THR کاهش یافت. با ترکیب نانورس و تأخیراندازها، مقدار PHRR حدود ۷۰-۶۰٪ کاهش یافت. مطابق شکل ۱۱، بیشترین تأخیراندازی شعله به ترکیب آمونیم پلی فسفات (APP) با نانورس مربوط بود. فرمول‌بندی Res/CI 10A/APP در مقایسه با Res/APP و سایر فرمول‌بندی‌های Res/CI/APP بیشترین بهبود را در عملکرد آتش (PHRR و FIGRA) نشان داد.

Romanzini و همکاران [۹۲] همچنین تأخیراندازی شعله کامپوزیت UPR-الیاف شیشه را به کمک نانورس مطالعه کردند. نتایج انجام آزمون‌های مختلف اشتعال‌پذیری روی نمونه‌های تهیه‌شده، نشان داد، با افزودن نانورس و نیز پرکننده کربنات کلسیم، زمان آتش‌گیری افزایش می‌یابد و در سطح بیشتری زغال تشکیل می‌شود. مقایسه منحنی شدت رهائش گرمای (HRR) نمونه‌های مختلف نشان داد، کامپوزیت دارای نانورس، مقدار آزادسازی گرما و دود کمتری نسبت به نمونه‌های دارای کربنات کلسیم دارند. همچنین، کامپوزیت‌های دارای نانورس زمان آتش‌گیری کوتاه‌تر و گسترش شعله کمتری نشان دادند. بنابراین، افزودن ۳٪ وزنی نانورس به سامانه‌های پلی‌استر-الیاف شیشه در ترکیب با تأخیراندازهای شعله متداول، سامانه‌های هم‌افزا با بازده زیاد و آثار زیست‌محیطی کم ایجاد می‌کند.

با استفاده از نانورس‌ها، بسته به درجه همگنی پراکنش ذرات، می‌توان به سه نوع مختلف شکل‌شناسی در نانوکامپوزیت شامل میان‌لایه‌ای‌شده، ورقه‌ای‌شده و نانوپراکنده دست یافت. استدلال شده است، این شکل‌شناسی‌ها آثار متفاوتی بر پایداری گرمایی و عملکرد آتش‌گیری پلیمرها دارند. Li و Ji [۴۴] دریافتند، شکل‌شناسی نانورس میان‌لایه‌ای‌شده موجب کاهش نفوذ گرمایی و کاهش مقاومت در برابر شعله می‌شود، در حالی که شکل‌شناسی جزئی ورقه‌ای‌شده یا کاملاً ورقه‌ای‌شده نانورس اثر ضعیفی بر مقاومت گرمایی پلی‌استر می‌گذارد. ساختار ورقه‌ای‌شده نانورس‌ها موجب خواص سدگری بهتر برای جلوگیری از نفوذ اکسیژن و تشکیل لایه زغال به شکل بهتری می‌شود. Tibiletti و همکاران [۱۱۰] تجزیه گرمایی و رفتار آتش‌گیری UPR ارتوفتالیک پر شده با نانوالومینا و ذرات آلومینیم تری‌هیدرات میکرونی را بررسی کردند. نتایج نشان داد، وقتی این دو نوع پرکننده به تنهایی استفاده شوند، اثر کمی بر رفتار آتش‌گیری UPR

اصلی برای ساخت UPR با خاصیت تأخیراندازی شعله وجود دارد. یکی از راهکارها، توسعه UPR با خواص ذاتی ضدحریق به کمک FRها به عنوان مونومر است. این مونومرها در ساختار خود کلر، برم، فسفر، نیتروژن، سیلیکون یا گوگرد دارند. روش دیگر، کوپلیمرشدن UPR با کومونومرهای مقاوم در برابر آتش است. آخرین روش، استفاده از FRهای افزودنی است که فقط به‌طور فیزیکی با رزین مخلوط می‌شوند. FRهای نوع افزودنی به دو گروه آلی و غیرآلی دسته‌بندی می‌شوند. رزین‌های هالوژن‌دارشده و FRهای اولیگومری و پلیمری از انواع آلی هستند، در حالی که آلومینیم تری‌هیدروکسید (ATH)، نانوساختارها و FRهای ساختاریافته هسته-پوسته نوع غیرآلی هستند. با توجه به افزایش نگرانی درباره FRهای هالوژنی در سال‌های اخیر، سهم استفاده از نانوذرات در FRها افزایش یافته است. نانورس‌ها، نانوذرات فلزات و اکسیدهای فلزی و CNTها به‌طور گسترده در این زمینه بررسی شده‌اند. از آنجا که رس‌های آلی به تنهایی خواص بازدارندگی شعله لازم را برآورده نمی‌کنند، با تأخیراندازهای سنتی ترکیب می‌شوند [۱۰۹]. به‌طور کلی، سازوکار اصلی نانوذرات در بازدارندگی شعله به روش فیزیکی است. حین سوختن، نانوذرات، به‌ویژه نانوسیلیکا و سیلیکات‌های لایه‌ای پلیمری، به دلیل انرژی پتانسیل سطحی کم سیلیکون، روی سطح پلیمر انبوه می‌شوند و لایه سطحی عایق گرمایی را تشکیل می‌دهند. عملکرد اصلی رس‌های آلی، تشکیل سد زغالی پایدار و قوی است. در نتیجه، انتشار گازهای حاصل از تجزیه گرمایی و در پی آن سرعت انتشار شعله کاهش می‌یابد. گفتنی است، مقدار کاهش اشتعال به نوع پلیمر، اصلاح آلی سیلیکات لایه‌ای عامل‌دار و مقدار رس موجود در پلیمر بستگی دارد. استفاده از نانوذرات برای بهبود پایداری گرمایی و کاهش اشتعال‌پذیری در هر دو پلیمر گرمانرم و گرماسخت مطالعه شده است [۱،۳۳].

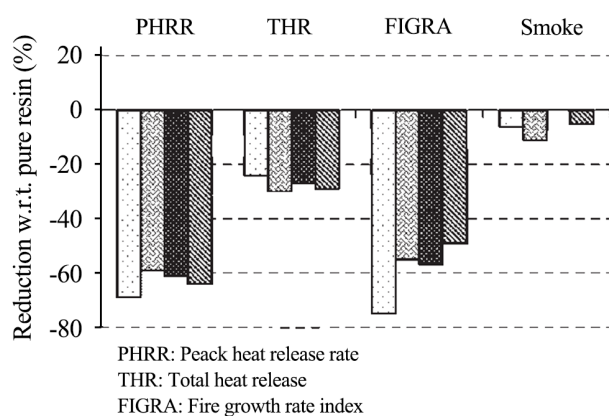
Chigwada و همکاران [۳۲] نانوکامپوزیت‌های وینیل استر و OMMT (کلوزیت 15A) و POSS و اثر هم‌افزایی آن را با تأخیراندازهای پایه فسفر بررسی کردند. نتایج نشان داد، هر دو پرکننده OMMT و POSS به مقدار مشابهی بر اشتعال‌پذیری نانوکامپوزیت اثر می‌گذارند. آن‌ها دریافتند، در این نوع نانوکامپوزیت‌ها کاهش بزرگی در حداکثر شدت رهائش گرما (PHRR) و بهبود کمی در متوسط سرعت کاهش جرم (AMLR) با وجود فسفات رخ می‌دهد. سیلیکات‌های لایه‌ای (معمولاً مونت‌موریلونیت یا هکتوریت) با نمک‌های آلی مانند نمک‌های تتراآلکیل آمونیم اصلاح می‌شوند تا سازگاری آن‌ها با ماتریس‌های پلیمری بهبود یابد. Nazare و همکاران [۳۳] اثر نانورس‌های عامل‌دار (مانند Na-MMT) و تأخیراندازها (مانند

از کووالانسی و فلزی است. در مقایسه با MAX، MXene ساختار دوبعدی چندلایه ندارد، اما اجزای شیمیایی آن کاملاً شبیه MXene است. در پژوهشی، MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) و MAX (Ti_3AlC_2) به مقدار مشابه (۰/۲٪ وزنی) به UPR اضافه شدند. MAX اضافه‌شده، حداکثر شدت رهائش گرما، تولید دود کل و کربن مونوکسید را به ترتیب تا ۱۱/۰۴، ۱۹/۰۸ و ۱۵/۷۹٪ کاهش داد که نقش مهم اجزای شیمیایی را نشان می‌دهد. وجود عنصر Ti موجب تشکیل نانوذرات TiO_2 روی سطح می‌شود که اثر کلیدی بر افزایش خاصیت ایمنی در برابر آتش نانوکامپوزیت‌های UPR دارد. افزون بر این، نانوکامپوزیت‌های MXene/UPR حین سوختن، ویژگی ایمنی آتش بهتری را نسبت به نانوکامپوزیت‌های MAX/UPR فراهم کردند که به دلیل پایداری گرمایی زیاد و اثر سد فیزیکی نانوصفحه‌های MXene، سازوکار بازدارندگی شعله را کامل می‌کند [۱۱۳].

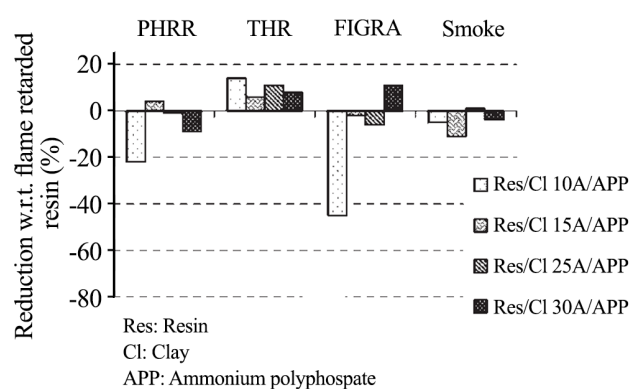
Zhuge و همکاران [۱۱۴] عملکرد مقاومت در برابر شعله کامپوزیت‌های UPR-الیاف شیشه را با نانوصفحه‌های گرافیتی ورقه‌ای شده (xGnPs) و نانورقه‌های هیبریدی (xGnPs-xNanofibers) (کربن) مطالعه کردند افزودنی تأخیرانداز شعله آمونیوم پلی فسفات (APP) نیز به نانوکامپوزیت اضافه شد. نتایج نشان داد، با اضافه کردن xGnPs مقاومت در برابر شعله بهبود یافت. نسبت وزنی بهینه xGnPs به ترتیب ۳ و ۱۷٪ به دست آمد. ترکیب این دو، اثر هم‌افزایی بر مقاومت شعله داشت. پوشش‌دهی نمونه‌ها با نانورقه‌های xGnPs/CNF عملکرد مقاومت در برابر آتش را به مقدار بیشتری بهبود بخشید، به‌طوری که در مقایسه با سایر نمونه‌ها مقدار گرمای کل آزادشده

دارند، اما استفاده هم‌زمان (۱۰٪ وزنی از هر یک)، موجب کاهش شدید اشتعال‌پذیری رزین می‌شود. Alhuthali و Low [۱۱۱] ساخت و خواص اشتعال‌پذیری کامپوزیت‌های رزین وینیل استر-ورقه‌های الیاف سلولوزی بازیافتی تقویت‌شده با نانوذرات سیلیکون کاربید ($n\text{-SiC}$) را بررسی کردند. آن‌ها دریافتند، افزودن نانوذرات به کامپوزیت وینیل استر-الیاف سلولوز بازیافتی، موجب بهبود چسبندگی الیاف و رزین می‌شود که این موضوع بهبود مقاومت در برابر آتش و نیز کاهش اشتعال‌پذیری نمونه‌های نانوکامپوزیتی را به همراه داشته است.

با بررسی کارایی CNTها به عنوان افزودنی‌های بازدارنده اشتعال مشخص شد [۱۱۲]، افزودن MWCNTs با بهبود کیفیت زغال، بازدارندگی شعله را افزایش می‌دهد، اما مانند نانورس‌ها، دستیابی به پراکنش خوب در MWCNTها ممکن است، چالش برانگیز باشد. از میان نانومواد دوبعدی گرافن مانند، MXene دارای برتری منحصر به فردی از جمله منابع بسیار متنوع، روش تهیه ساده، پایداری گرمایی، رسانندگی و خواص مکانیکی عالی و تولید در مقیاس بزرگ در مقایسه با مونت‌موریلونیت، گرافن و هیدروکسیدهای لایه‌ای است. به دلیل این ویژگی‌های عالی، به کارگیری گسترده MXene مشخص کرد، این ترکیب آثار ضدشعله و سرکوب دود خوبی را در پلیمرها نشان می‌دهد که به‌طور عمده به سد فیزیکی نانوصفحه‌های دوبعدی نسبت داده شده است. فازهای MAX، به عنوان پیش‌سازهای MXene، خانواده‌ای از کاربیدها و نیتrideها با ساختارهای بلوری شش‌ضلعی لایه‌ای هستند، فرمول کلی آن‌ها $M_{n+1}AX_n$ بوده ($n=1-3$)، که M فلز واسطه، A اختصار مربوط به عنصری از گروه اصلی III یا IV و X کربن یا نیتروژن با پیوندهای ترکیبی



(a)



(b)

شکل ۱۱- رفتار سوختن فرمول‌بندی‌های رزین دارای رس‌های اصلاح‌شده مختلف (۵٪ وزنی) و APP (۲۰٪ وزنی): (a) رزین خالص و (b) فرمول‌بندی رزین تأخیراندازی‌شده شعله [۳۳].

Fig. 11. Burning behavior of resin formulations containing different modified clays (5% wt) and APP (20% wt): (a) pure resin and (b) flame retarded resin formulation (reprinted with permission from Ref. 33. Copyright 2006 John Wiley and Sons).

درجا برای تشخیص تغییر شکل و آسیب در کامپوزیت‌های پیشرفته نیروی دریایی به‌کار گرفته می‌شود. De Rosa و همکاران [۱۱۸] مقدار جذب امواج رادار و ریزموج (microwave) را در نانوکامپوزیت پلی‌استر اشباع‌نشده‌ای بررسی کردند که نمونه‌ها دارای ۱٪ تا ۴٪ وزنی الیاف کربن پوشش‌یافته با نیکل (Ni-SCFs) و مقادیر ثابت نانولوله کربن چنددیواره (MWCNTs) و الیاف کربن کوتاه پوشش‌یافته بودند. نتایج نشان داد، ترکیب نانو و میکروپرکننده‌ها باعث افزایش خواص الکترومغناطیسی کامپوزیت می‌شود. در کامپوزیت پر شده با Ni-SCFs با اضافه کردن MWCNTs به مقدار ۱٪ وزنی، خواص الکترومغناطیسی کنترل می‌شود. همچنین، بهترین عملکرد از نظر ضریب بازتاب و پهنای باند ۱۰ dB- با صفحه اتلاف‌کننده کامپوزیت چند فاز MWCNTs در ۱٪ وزنی و NiCFs در ۱٪ یا ۴٪ وزنی به‌دست آمد. در نهایت تأیید شد، برتری اصلی استفاده از NiCFs و MWCNT به‌عنوان پرکننده در کامپوزیت، همگنی و همسان‌گردی بهتر کامپوزیت است.

Monti و همکاران [۱۱۹] پراکنش و خواص الکتریکی نانوالیاف کربن (CNFs) را در UPR بررسی کردند. آزمون‌های بررسی رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت در مقدارهای مختلف CNF نشان داد، آستانه تراوایی الکتریکی ۰/۳٪ وزنی است، به‌طوری که رسانندگی الکتریکی ۶ برابر می‌شود. Battisti و همکاران [۱۲۰] بهبود رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت UPR و CNT را بررسی کردند. نتایج نشان داد، UPR ماتریس مناسبی برای به‌دست‌آوردن رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت در غلظت‌های کم CNT است. کامپوزیت پخت‌شده دارای ذرات CNT به مقدار ۰/۳٪ وزنی، حداکثر رسانندگی ۰/۱۳ S/m را نشان داد. اثر هم‌افزایی POSS و گرافن اکسید (GO) برای القای چارچوب هیبریدی در UPR با تهیه نانوکامپوزیت‌های UPR/GO-POSS به روش پلیمرشدن درجا بررسی شد. اضافه‌شده به سطح GO، پراکندگی آن را در ماتریس UPR افزایش داد و موجب افزایش رسانندگی الکتریکی به مقدار 10^8 S/m شد که استفاده از نانوکامپوزیت‌های ساخته‌شده را به‌عنوان نانو مواد کارآمد در کاربردهای الکترونیکی توجیه می‌کند [۱۲۱].

در نهایت گفتنی است، با کاهش اندازه دستگاه‌های الکترونیکی نوین به مقیاس‌های کمتر از میکرون، وجود مواد نانوکامپوزیتی با مقیاس‌های طولی کوچک ضروری می‌شود. بنابراین، درک چگونگی کنترل مقاومت و گذردهی نانوکامپوزیت‌های پلیمری پر شده با نانومواد گام اساسی به سمت مهندسی کنترل‌شده مواد نانوکامپوزیتی در کاربردهای الکتریکی آینده است.

(THR) بیش از ۳۰٪ کاهش یافت. همچنین، در این نانوکامپوزیت‌ها پایداری ساختاری در شرایط تحت آتش افزایش یافت. آن‌ها نتیجه گرفتند، خواص گرمایی، نفوذپذیری و تشکیل زغال، نقش‌های اصلی را در تعیین رفتار آتش‌گیری در کامپوزیت‌ها ایفا می‌کنند.

۹-۴ خواص الکتریکی

وجود نانوذرات در پلیمرها موجب تقویت رسانندگی الکتریکی و خواص سدی در برابر دما، گازها و مایعات می‌شود. به‌طور کلی، پلیمرها به‌دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی پایدار به‌عنوان مواد عایق خوبی شناخته شده‌اند. با وجود این، خواص الکتریکی پلیمرها را می‌توان با افزودن پرکننده‌های معدنی بهبود بخشید یا اصلاح کرد. انتظار می‌رود، افزودن نانوپرکننده‌ها به پلیمرها به‌دلیل اندازه کوچک و مساحت سطح بزرگ نانوپرکننده‌ها در مقایسه با پرکننده‌های معمولی با اندازه میکرو و مواد حجیم، به قابلیت بی‌نظیری در کنترل خواص الکتریکی پلیمرهای پر شده منجر شود. رفتار الکتریکی پلیمرها با ماهیت و طراحی مولکولی آن‌ها مرتبط است. مواد عایق موجب حفاظت مواد در گستره‌ای از خطرهای محیطی مانند رطوبت، دما و تابش زیاد، لرزش، وجود گازهای مختلف و سایر آلودگی‌ها می‌شوند. Gryshchuk و همکاران [۱۱۵] پراکنش و خواص الکتریکی نانوکامپوزیت حاصل از نانولوله‌های کربن چنددیواره (MWCNT) در رزین وینیل استر، وینیل استر-پورتان و وینیل استر-اپوکسی (EP) تا مقدار ۲٪ وزنی را بررسی کردند. آن‌ها دریافتند، اثر نانولوله‌های کربن بر رسانندگی الکتریکی بیشتر از اثر آن‌ها بر عملکرد شکست مکانیکی است. نتایج آن‌ها نشان داد، با افزودن MWCNT به مقدار ۰/۵ wt٪ رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت به‌طور چشمگیری بهبود یافت و در سامانه VER/EP نسبت به دو سامانه دیگر این افزایش بیشتر بود. Wu و همکاران [۱۱۶] رفتار تراوایی را به‌طور تجربی و نظری بررسی کردند. آستانه رسانایی به‌عنوان تابعی از نسبت منظر بوده و کسر حجمی بحرانی نانولوله محاسبه‌شده، نشان‌دهنده سازش خوب بین پیش‌بینی نتایج نظری و تجربی است. همچنین، آن‌ها رسانندگی الکتریکی را نیز به‌طور تجربی و نظری بررسی کردند. نتایج حاکی از رسانندگی الکتریکی با آستانه تراوایی بین ۲٪ تا ۳٪ حجمی بود.

Thostenson و همکاران [۱۱۷] فرایند و خواص الکتریکی نانوکامپوزیت‌های رزین وینیل استر-نانولوله کربن (CNT) را بررسی کردند. نتایج نشان داد، در غلظت‌های کم تشکیل شبکه رسانا فراهم می‌شود. آستانه تراوایی الکتریکی کمتر از ۱۰٪ وزنی نانولوله کربن در رزین دیده شد. تشکیل این شبکه در غلظت کم در حسگرهای

۴-۱۰ رفتار پخت

فرایند پخت در فراوری کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌های بر پایه UPR، مرحله مهمی است که می‌تواند تا حد زیادی بر رفتار فیزیکی، مکانیکی و گرمایی سامانه اثر بگذارد. واکنش پخت رزین‌های UPR گرم‌زا است و دمای زیاد باعث آسیب نامطلوب به محصول نهایی می‌شود. بنابراین، کنترل گرم‌زایی طی واکنش‌های پخت اهمیت شایان توجهی دارد. برای دستیابی به محصول باکیفیت از جنبه‌های مختلف، باید واکنش پخت در شرایط کنترل‌شده انجام شود. با استفاده مناسب از مقدار و نوع آغازگر و شتاب‌دهنده می‌توان از ایجاد گرمای بیش از حد واکنش، در نتیجه تغییر رنگ و ایجاد ترک‌های ریز جلوگیری کرد. حداکثر دمای حاصل، متغیر مهمی است که بسته به نوع آغازگر ممکن است، از 40°C تا 170°C متغیر باشد. پخت UPRها با واکنش‌های رادیکالی انجام می‌شود و بسته به نوع آغازگر، UPRها را می‌توان با آغازگرهای رادیکالی، گرمایی یا نوری پخت کرد. خواص UPRها بسته به فرایند پخت که در دمای محیط و نیز در دماهای زیاد امکان‌پذیر بوده به‌طور شایان توجهی متفاوت است. از این‌رو، درک سازوکارهای پخت به‌عنوان تابعی از ترکیب و شرایط پخت برای دستیابی به پخت بهینه، کنترل فرایند حین ساخت و خواص بهینه نهایی لازم است [۱،۲].

Xu و Lee [۳۰] رفتار پخت محیطی UPR دارای نانورس آلی‌اصلاح‌شده (کلویزیت 20A) را به‌کمک آزمون‌های DSC و FTIR بررسی کردند. نتایج نشان داد، نانورس به‌عنوان شتاب‌دهنده کمکی در کوپلیم‌شدن بین پلی‌استر و استیرن عمل می‌کند و زمان ژل‌شدن با اضافه‌کردن نانورس کاهش می‌یابد. بهشتی و همکاران [۱۲۲] نانوکامپوزیت‌های UPR تقویت‌شده با کلویزیت 15A را مطالعه کردند. نتایج نشان داد، در مقدار زیاد نانورس، سرعت واکنش افزایش و زمان القا کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، دمای بیشینه پیک گرمازا از 176°C (بدون نانورس) به 196°C (با ۳ phr نانورس) افزایش یافت. در نانوکامپوزیت‌های دارای ۱ phr نانورس، شروع افزایش گرانروی خیلی زودتر رخ می‌دهد که موجب سرعت واکنش بیشتر می‌شود، گرانروی سریع‌تر افزایش می‌یابد و ژل‌شدن زودتر اتفاق خواهد افتاد. با افزایش بیشتر مقدار نانورس زمان ژل کاهش می‌یابد، اما این تغییر شایان توجه نیست.

Zhou و همکاران [۱۲۳] رفتار پخت نانوکامپوزیت UPR و مونت‌موریلونیت آلی را بررسی کردند. نتایج نشان داد، زمان ژل‌شدن نمونه‌ها به‌طور شایان توجهی در دمای پخت مشابه افزایش یافت، انرژی فعال‌سازی نانوکامپوزیت‌ها بیشتر از رزین بود و گرمای آزادشده واکنش پخت و سرعت پخت کاهش یافت. فرایند پخت

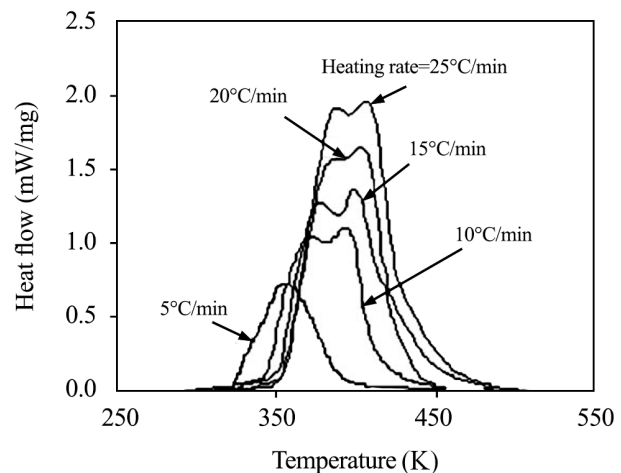
UPR از راه پیوندهای دوگانه انجام می‌شود، اما در این نانوکامپوزیت به‌دلیل وجود زنجیرها بین لایه‌های سیلیکاتی این سازوکار تغییر کرد و حمله مونومر استیرن به پیوندها کاهش یافت. زمانی که فرایند پخت در دمای معمولی انجام شود، مقدار تبدیل مونومر استیرن از راه پیوندهای دوگانه کمتر است، در حالی‌که با انجام پس‌پخت نانوکامپوزیت این درصد تبدیل بیشتر از UPR می‌شود، بنابراین واکنش پس‌پخت در تهیه نانوکامپوزیت‌ها حائز اهمیت است.

پورعبدالله و همکاران [۱۲۴] رفتار پخت نانوکامپوزیت UPR-نانورس اصلاح‌شده (کلویزیت 20A) را بررسی کردند. آن‌ها با انجام آزمون DSC در پنج سرعت گرمادهی متفاوت (شکل ۱۲)، پیک دوقله‌ای گرمازا مشاهده کردند که آن را به دو واکنش مستقل اکسایش-کاهش و کوپلیم‌شدن گرمایی نسبت دادند. افزودن نانورس به رزین، موجب کاهش انرژی فعال‌سازی واکنش اکسایش-کاهش نسبت به رزین خالص شد. همچنین، ضریب پیش‌نمایی واکنش اول نانوکامپوزیت کمتر از رزین خالص بود. نتایج نشان داد، با افزودن نانورس اصلاح‌شده به رزین، سرعت واکنش تحت تأثیر دو عامل است، یکی کاهش انرژی فعال‌سازی که موجب افزایش این سرعت شده و دیگری کاهش تعداد برخوردها که باعث افزایش انرژی فعال‌سازی می‌شود. بهشتی و همکاران [۴۵] خواص ترمودینامیکی نانوکامپوزیت UPR-نانورس اصلاح‌شده را در شرایط اختلاط با برش زیاد بدون استفاده از سازگارکننده‌های شیمیایی بررسی کردند. نتایج نشان داد، سرعت واکنش و درجه تبدیل آمیزه UP-نانورس (به‌مقدار ۳٪ وزنی) بیشتر از سرعت واکنش و درجه تبدیل رزین خالص است. با افزایش زمان اختلاط، فضای بین لایه‌های نانورس بیشتر شده که باعث بهبود ورقه‌ای‌شدن آن می‌شود. سرعت واکنش، درجه تبدیل و شکل‌شناسی کامپوزیت‌ها نشان داد، واکنش پخت تحت تأثیر مقدار گسترش فضای بین‌لایه‌ای نانورس، تعداد فضاهای بین‌لایه‌ای گسترش‌یافته در واحد حجم و تعداد کلوخه‌های رسی شکسته‌شده است.

اخلاقی و همکاران [۱۲۵] رفتار پخت رزین وینیل استر تقویت‌شده با نانوذرات رس (کلویزیت 30B) را بررسی کردند. در تمام نمونه‌های نانوکامپوزیتی نانوذرات به‌صورت میان‌لایه‌ای شده درآمدند. این گروه با مطالعه رفتار پخت نمونه‌ها در شرایط هم‌دما دریافتند، با افزودن نانورس به سامانه رزین، سرعت واکنش پخت آهسته کاهش یافته و زمان پخت پس از افزایش دمای پخت کاهش می‌یابد. همچنین، با ارائه مدلی برای پیش‌بینی واکنش پخت دریافتند، این نانوذرات نه تنها زمان آسایش سامانه را کاهش دادند، بلکه طیف آسایش واکنش‌های پخت را پهن کرده‌اند.

واکنش کوپلیمر شدن را تغییر نمی‌دهد.

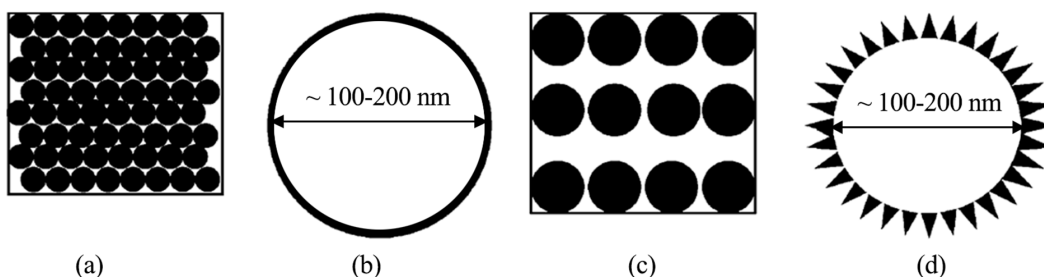
Vargas و همکاران [۱۲۷] اثر نانورس‌های اصلاح‌شده (OMMT) با آمونیوم و آمینوسیلان را بر سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های UPR بررسی کردند. در این پژوهش، از دو نوع نانورس اصلاح‌شده استفاده شد: (۱) نانوذرات دارای ۳۰-۲۰٪ وزنی تری‌متیل‌اکتادسیل‌آمونیوم کلرید (TMOA) و (۲) نانورس دارای ۵٪ تا ۵۰٪ وزنی آمینوپروپیل تری‌اتوکسی‌سیلان (APTES). رفتارهای واکنش ناهم‌دمای UPR دارای نانورس با آزمون DSC دینامیکی بررسی شد. نتایج حاکی از آن بود که انرژی فعال‌سازی در واکنش اکسایش-کاهش پراکسیدی برای سامانه UPR/TMOA در همه غلظت‌ها، کاهش می‌یابد که دلیل آن اثر هم‌کاتالیزگری نانورس اصلاح‌شده است. بر عکس این حالت، نانوکامپوزیت‌های UPR/TMOA در غلظت‌های زیاد انرژی فعال‌سازی بیشتری نشان دادند. این موضوع به اثر رقیق‌شدگی ناشی از نانورس نسبت داده شد. اما این انرژی با توجه به مقدار درصد تبدیل در دماهای بیشتر، به دلیل اثر کاتالیزگری احتمالی APTES بر واکنش پخت کاهش یافت. نتایج TGA نشان داد، گنجاندن نانورس در UPR موجب بهبود شایان توجه پایداری گرمایی شد. محدوده تجزیه APTES در نانوکامپوزیت کمی بیشتر از TMOA بود و با افزایش مقدار هر دو باقی‌مانده زغال افزایش یافت. Jesson و همکاران [۱۲۸] نانوسیلیکاهای اصلاح‌شده هیبریدی غیرآلی-آلی (گروه‌های آلی متیل، اتیل، وینیل و فنیل) و اثر آن‌ها بر مشخصات شیمیایی و واکنش‌های سطحی آن‌ها را با UPR در مقایسه با سیلیکای تجاری بررسی کردند. این ذرات دو دسته از ویژگی‌های متفاوت را نشان دادند. سیلیکاهای اصلاح‌شده با متیل، اتیل و وینیل رفتار مشابه و سیلیکای اصلاح‌شده با فنیل رفتار متفاوت دیگری داشتند. شکل ۱۳ (a) سطح سیلیکاهای اصلاح‌شده با گروه‌های متیل، اتیل و وینیل را نشان می‌دهد که با تک‌لایه یکنواخت در شکل ۱۳ (b) مقایسه شده است. این گروه‌های نسبتاً کوچک، محکم فشرده می‌شوند و ظاهر پوشش یکنواخت را نشان می‌دهند که مانع از برهم‌کنش رزین ماتریس با گروه‌های سیلانول می‌شود. شکل ۱۳ (c) سطح سیلیکای اصلاح‌شده با فنیل را نشان می‌دهد که با مدل دانه‌تمشکی در شکل ۱۳ (d) مقایسه شده و در آن اصلاح سطح به شکل مناطق گسسته روی سطح در نظر گرفته شده است. گروه فنیل نسبتاً بزرگ است، قابلیت فشرده‌شدن نزدیک به هم را ندارد که موجب کاهش دسترسی گروه‌های سیلانول در مقایسه با سیلیکای تجاری می‌شود. اما سیلیکای اصلاح‌شده با فنیل، به‌طور عمده از راه گروه‌های سیلانول در دسترس، می‌تواند با پلی‌استر قوی‌تر از سایر اورموسیل‌ها برهم‌کنش داشته باشد. برهم‌کنش‌های ممکن میان پلی‌استر و سیلیکاهای مختلف در طرح‌واره



شکل ۱۲- منحنی‌های DSC نانوکامپوزیت UP/20A در سرعت‌های گرمادهی متفاوت [۱۲۴].

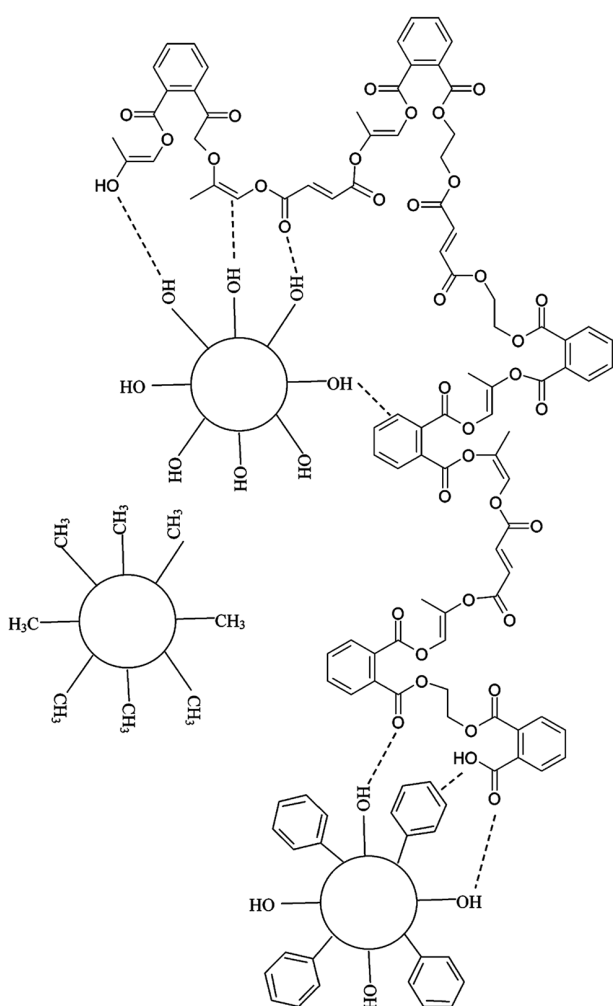
Fig. 12. DSC curves of UP/20A nanocomposite at different heating rates (reprinted with permission from Ref. 124. Copyright 2011 John Wiley and Sons).

بهشتی و همکاران [۱۲۶] رفتار پخت و سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر اشباع‌نشده ارتو-نانورس کلوزیت 30B دارای آغازگر دوگانه را (پخت در دمای زیاد) مطالعه کردند. آغازگرهای استفاده‌شده در این پژوهش که در دمای زیاد فعال شدند، شامل بنزوئیل پراکسید (BPO) و t-بوتیل پروکسی‌بنزوات (TBPB) بودند. منحنی‌های پخت DSC دینامیکی، یک پیک گرمازا را نشان داد. بنابراین، می‌توان نبود وابستگی واکنش کوپلیمر شدن گرمایی را برای این سامانه فرض کرد. نتایج آزمون نمونه‌های رزین خالص و نانوکامپوزیت‌های دارای ۱، ۳ و ۵٪ وزنی نانورس نشان داد، با افزودن کلوزیت 30B به رزین، سرعت پخت افزایش و دمای آغاز پخت کاهش می‌یابد. دمای شروع پخت کمتر بدین معناست که به گرمای کمتری برای آغاز واکنش شبکه‌ای شدن نیاز است. کاهش در پیک دمایی و جریان گرمایی کل به‌دست‌آمده در نانوکامپوزیت‌ها، نشان‌دهنده سرعت واکنش بیشتر و درصد تبدیل بیشتر طی واکنش پخت است. در نتیجه، مقدار درصد تبدیل بیشتر در زمان کمتر در سامانه پخت (دمای زیاد) رزین دارای کلوزیت 30B مشاهده شد. یکی از دلایل سرعت واکنش و درصد تبدیل بیشتر این آمیزه‌ها، می‌تواند به افزایش حرکت زنجیرهای پلیمری مربوط باشد که موجب تشکیل ساختار شبکه‌ای با اتصالات عرضی کوتاه می‌شود. در واقع، نانورس در این سامانه مانند شتاب‌دهنده در کوپلیمر شدن بین UPR و استیرن عمل می‌کند. بنابراین، نانورس به‌طور عمده بر مرحله آغازش اثر می‌گذارد، اما مقدار آن سازوکار



شکل ۱۳- مقایسه سطوح (a)، (b) سیلیکاهای اصلاح‌شده با متیل، اتیل و وینیل و (c)، (d) سیلیکای اصلاح‌شده با فنیل [۱۲۸].

Fig. 13. Comparison of the surfaces of (a), (b) methyl-, ethyl-, and vinyl-modified silicas and (c), (d) phenyl modified silica (reprinted with permission from Ref. 128. Copyright 2006 American Chemical Society).



شکل ۱۴- طرحی از برهم‌کنش‌های ممکن میان پلی‌استر و سیلیکای تجاری و سیلیکای اصلاح‌شده با فنیل و متیل [۱۲۸].

Fig. 14. Schematic of the possible interactions between the polyester and the commercial silica, phenyl-modified silica, and methyl silica (reprinted with permission from Ref. 128. Copyright 2006 American Chemical Society).

شکل ۱۴ نشان داده شده است. واضح است که نوع اصلاح آلی ذرات سیلیکا به تفاوت شایان توجهی در خواص ترمودینامیکی و شیمی سطح این ذرات منجر شده که به نوبه خود درجه برهم‌کنش ذرات با رزین پلی‌استر را تغییر داده است.

Silva و همکاران [۱۲۹] ساخت نانوکامپوزیت UPR و نانوذرات نقره را با پرتو UV و عمل‌آوری گرمایی مطالعه کردند. آن‌ها دریافتند، رنگ به‌دست‌آمده از نمونه با تغییر مقدار نانوذرات، زمان و روش استفاده‌شده برای رشد نانوذرات نقره تغییر می‌کند. اندازه نانوذرات و تجمع آن‌ها دلیل رنگ نمونه و شفافیت نوری بسیار خوب نمونه‌هاست. نحوه ساخت بدین ترتیب بود که ابتدا یون‌های نقره به پیش‌پلیمر اضافه شده و با پلیمرشدن رادیکالی در مجاورت نور شبکه‌ای شد. با گرمادهی نمونه‌ها، ذرات کروی با اندازه ۳ nm تا ۴۰ nm مشاهده شد. پرتو UV باعث ساخت کلوخه‌های ذرات می‌شود. با افزایش زمان، نانوذرات به‌خوبی در رزین پخش شدند. همچنین، ساخت ذرات با پرتو UV سریع‌تر از روش گرمادهی است. پورعبدالله و همکاران [۱۳۰] سیستیک پخت رزین پلی‌استر اشباع‌نشده ارتو دارای نانوذرات سیلیکا را بررسی کردند. رفتار پخت UPR خالص و دارای ۳٪ وزنی نانوذرات سیلیکا (SiO_2) با روش DSC در سرعت‌های گرمادهی ۲، ۲/۵، ۳ و ۳/۵°C/min مطالعه شد. از آغازگر متیل اتیل کتون پراکسید، شتاب‌دهنده کبالت نفتانات و نانوذرات سیلیکا با قطر حدود ۱۲ nm (Aerosil 200) استفاده شد. آن‌ها دریافتند، در درصدهای تبدیل زیاد، انرژی فعال‌سازی واکنش اکسایش-کاهش نانوکامپوزیت بیشتر از UPR خالص بود. در سامانه‌های نانوکامپوزیتی، افزایش چشمگیر در انرژی فعال‌سازی ناحیه اکسایش-کاهش موجب کاهش نقش کاتالیزگری کبالت نفتانات می‌شود. با افزودن نانوذرات سیلیکا، انرژی فعال‌سازی تجزیه گرمایی پراکسید تغییری نکرد، از طرف دیگر اثر کبالت نفتانات را کاهش داد.

صافی سطح خوب اشاره کرد. پراهمیت‌ترین ویژگی نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر، بهبود خواص رزین در مقادیر کم تقویت‌کننده است، به‌طوری که به‌عنوان مثال افزودن ۵٪ حجمی نانوذرات به رزین باعث بهبود خواص مکانیکی آن تا ۷۰٪ می‌شود. با وجود این، ساخت نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر اشباع‌نشده با چالش‌هایی همراه است که مهم‌ترین آن‌ها عبارت‌اند از:

- از برتری‌های رزین‌های پلی‌استر ارزانی و در دسترس‌پذیری آن‌هاست، اما ترکیبات نانو به‌طور عمده گران‌قیمت هستند و این موضوع حتی با مقدار کم استفاده از این ترکیبات (۱٪ تا ۵٪ وزنی)، قیمت نهایی نانوکامپوزیت ساخته‌شده را تحت تأثیر قرار می‌دهد.
- پلی‌استر اشباع‌نشده ماهیتی قطبی دارد، بنابراین موادی که به‌عنوان تقویت‌کننده در رزین استفاده می‌شوند، باید قطبی باشند یا به‌نحوی اصلاح شوند تا بتوان به پراکنش خوبی از این نانوذرات در رزین دست یافت. برای پراکنش و میان‌لایه‌ای‌شدن یا ورقه‌ای‌شدن نانوذرات و نفوذ زنجیرهای پلیمری به درون لایه‌های آن‌ها به زمان اختلاط شایان توجهی نیاز است. از این‌رو، محدودیت دیگر این نوع نانوکامپوزیت‌ها مشکل اختلاط و پراکنش نانوذرات و نیز زمان‌بر بودن آن است که در نتیجه افزایش قیمت را به‌دنبال دارد. احتمال تبخیر مونومر استیرن موجود در رزین هنگام اختلاط و کاهش مقدار آن نیز از نکاتی است که باید به آن توجه داشت.
- از دیگر ویژگی‌های رزین‌های پلی‌استر اشباع‌نشده، گران‌روی نسبتاً کم آن‌هاست (با توجه به نوع رزین پلی‌استر مقدار گران‌روی آن‌ها در محدوده ۱۰۰۰-۳۰۰ cP است). این ویژگی باعث فرایندپذیری بهتر و کاربردی‌شدن آن‌ها در صنعت می‌شود. اما، افزودن نانوذرات و تهیه نانوکامپوزیت موجب می‌شود تا گران‌روی رزین افزایش یابد که در نهایت به ایجاد مشکل در فرایندپذیری آن منجر می‌شود.
- در نهایت می‌توان گفت، استفاده از نانوپرکننده‌ها در ماتریس‌های پلیمری اثر شایان توجهی بر بازارهایی دارد که در آن‌ها کاربرد ماتریس‌های پلیمری به‌طور روزافزون در حال افزایش است. از نتایج پژوهش‌های گسترده مشخص شده است، اثر نانوپرکننده‌ها در عصر جدید به‌دلیل رفتار مشخص و ویژگی‌های جالب آن‌ها زیاد خواهد بود و دامنه پژوهش‌ها در این زمینه در آینده نزدیک افزایش خواهد یافت. بدین ترتیب، کاربرد نانوکامپوزیت‌های بر پایه نانوپرکننده نیز در بخش‌های اساسی مانند خودروسازی، هوافضا و قطعات الکترونیکی روبه گسترش خواهد بود.

Monti و همکاران [۱۳۱] اثر نانوالیاف کربن را بر سینتیک پخت بررسی کردند. آزمون‌های DSC و رئولوژیکی نشان داد، افزودن نانوالیاف کربن به رزین، تأخیری در واکنش پخت ایجاد می‌کند که انتقال پیک واکنش گرمازا به زمان‌ها و دماهای بیشتر به‌ترتیب در آزمون‌های هم‌دما و دینامیک مشاهده شد. این تأخیر در آزمون رئولوژیکی در زمان ژل‌شدن نیز دیده شد. اما درجه نهایی واکنش UPB با وجود نانوالیاف کربن تحت تأثیر قرار نگرفت. رفتار پخت UPB خالص (neat UPB) و رزین دارای ۰/۵٪ وزنی گرافن اکسید (UPB-GO) و ۰/۵٪ وزنی گرافن اکسید اصلاح‌شده با عامل سیلانی (UPB-MGO) نیز بررسی شد. پارامترهای سینتیکی با روش هم‌تبدیل پیشرفته محاسبه شد و برای ارزیابی کیفیت پخت سامانه‌ها از شاخص پخت استفاده شد. نتایج نشان داد، گروه‌های عاملی روی سطوح GO و MGO، تغییرات شایان توجهی در انرژی‌های فعال‌سازی نواحی مختلف پخت رزین ایجاد کردند. تشکیل تله‌های رادیکال و تثبیت کمپلکس‌های کبالت به‌کمک ذرات اضافه‌شده از سایر عوامل مؤثر بر انرژی فعال‌سازی سامانه‌ها بود [۱۳۲].

۵- نتیجه‌گیری

رزین پلی‌استر اشباع‌نشده به‌دلیل قیمت کم و خواص مطلوبی که دارد، پرمصرف‌ترین رزین در صنعت کامپوزیت است و از این‌رو پژوهش‌های متعددی درباره تهیه، خواص و کاربردهای آن انجام شده است. اما در چند دهه گذشته، تقویت‌کنندگی پلیمرها با نانومواد برای تشکیل نانوکامپوزیت‌های پلیمری به‌دلیل قابلیت آن‌ها در توسعه خواص، توجه پژوهشگران را در دانشگاه و صنعت به این موضوع جلب کرده است. نانوکامپوزیت‌های پلیمری به‌دلیل خواص مکانیکی و سازگاری استثنایی و خواص فیزیکی و شیمیایی متمایز، برتری‌های نانوپرکننده‌ها و پلیمرها را با هم ترکیب کرده‌اند. انواع نانوپرکننده‌ها در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر اشباع‌نشده با روش‌های مختلف اختلاط در رزین، معرفی شدند که با توجه به پژوهش‌های انجام‌شده در این زمینه، استفاده از هم‌زن مکانیکی و امواج فراصوتی بیشترین کاربرد را داشته‌اند. از جمله ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر اشباع‌نشده می‌توان به استحکام و مدول بیشتر، مقاومت بهتر در برابر جذب آب، پایداری گرمایی بیشتر، دستیابی به رسانندگی الکتریکی بهتر، مقاومت در برابر آتش‌گیری، مقاومت شیمیایی بهتر، سبکی و

علائم اختصاری

AMLR	Average mass loss rate	MMT	Montmorillonite
APP	Ammonium polyphosphate	MPS	Methacryloxypropyltrimethoxysilane
APTES	Aminopropyl-triethoxysilane	MWCNTs	Multi-wall CNTs
ATH	Aluminum trihydroxide	OMC	Organo-modified clay
BPO	Benzoyl peroxide	OMMT	Organic montmorillonite
CSR	Core-shell rubber	PEO	Polyethylene oxide
CRR	Cooperative rearranging region	PHRR	Peak heat release rate
CNTs	Carbon nanotubes	PMMA	Poly(methyl methacrylate)
CNFs	Carbon nanofibers	POSS	Polyhedral oligomeric silsesquioxane
CTAB	Cetyl trimethyl ammonium bromide	PS	Polystyrene
DMA	Dynamic mechanical analysis	PVAc	Poly(vinyl acetate)
DMTA	Dynamic mechanical thermal analysis	PU	Polyurethane
DSC	Differential scanning calorimetry	SEM	Scanning electron microscopy
DWCNTs	Double-wall CNTs	St	Styrene
EML	Epoxidized methyl linseedate	SWCNTs	Single-wall CNTs
EMS	Epoxidized methyl soya	TBPB	tert-Butyl peroxybenzoate
EP	Epoxy	TEM	Transmission electron microscopy
FGS	Functionalized graphene sheets	TGA	Thermo-gravimetric analysis
FIGRA	Fire growth rate index	THR	Total heat release
FRs	Flame retardants	TMOA	Trimethyloctadecacylammonium chloride
FTIR	Fourier-transform infrared	TO	Tung oil
GNs	Graphite nano-sheets	TPU	Thermoplastic polyurethane
GO	Graphene oxide	VER	Vinyl ester resin
HNTs	Halloysite nanotubes	UPR	Unsaturated polyester resin
HRR	Heat release rate	WAXD	Wide-angle X-ray diffraction
LPA	Low profile additive	xGnPs	Exfoliated graphite nanoplatelets
MBDAC	Methacryloxyethyl benzyl dimethyl ammonium chlorid	XRD	X-ray diffraction
MEKP	Methyl ethyl ketone peroxide		

۶- مراجع

1. *Unsaturated Polyester Resins: Fundamentals, Design, Fabrication, and Applications*, Thomas S., Hosur M., and Chirayil C.J. (Eds.), Elsevier, Chapt. 1, 2, 4, and 22, 2019.
2. Dholakiya B., *Unsaturated Polyester Resin for Specialty Applications*, in *Polyester*, Chapt. 7, InTech, 2012.
3. Jones F.R., *Unsaturated Polyester Resins*, in *Brydson's Plastics Materials*, Chapt. 26, Elsevier, 8th ed., 2017.
4. Ahamad A., Lubi C.M., Mohan A., Safeer M., and Thachil E.T., Synthesis of Unsaturated Polyester Resin-Effect of Anhydride Composition, *Des. Monomers Polym.*, **4**, 261-268, 2001.
5. Cherian B. and Thachil E.T., Synthesis of Unsaturated Polyester Resin-Effect of Choice of Reactants and Their Relative Proportions, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, **53**, 829-845, 2004.
6. Chandresh M.P., Ani Dechamma C.D., Bhavana M., Rameshwara N., and Roopa S., Toughening of Unsaturated Polyester Resin by Solid Elastomers and Liquid Rubbers: A Review, *Int. Res. J. Eng. Technol.*, **8**, 4885-4891, 2021.
7. Hayaty M. and Beheshty M.H., Shrinkage, Cure Characterization and Processing of Unsaturated Polyester Resin Containing PVAc Low-Profile Additive, *Iran. Polym. J.*, **13**, 389-396, 2004.

8. Beheshty M.H., Nasiri H., and Vafayan M., Gel Time and Exotherm Behavior Studies of an Unsaturated Polyester Resin Initiated and Promoted with Dual Systems, *Iran. Polym. J.*, **14**, 990-999, 2005.
9. Beheshty M.H., Hayaty M., and Vafayan M., Evaluation of Low-Profile Additives in the Curing of Unsaturated Polyester Resins at Low Temperatures, *Iran. Polym. J.*, **15**, 143-153, 2006.
10. Mozaffari S.M., Beheshty M.H., and Vafayan M., Effect of Molecular Weight of Polyvinyl Acetate on Volume Shrinkage of an Unsaturated Polyester Resin, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **19**, 101-109, 2006.
11. Vafayan M., Beheshty M.H., and Nasiri H., A Kinetic Model for the Low Temperature Curing of an Unsaturated Polyester Resin with Single and Dual Initiators, *Polym. Polym. Compos.*, **15**, 183-190, 2007.
12. Sabet A.R., Beheshty M.H., and Rahimi H., High Velocity Impact Behavior of GRP Panels Containing Coarse Sized Sand Filler, *Polym. Compos.*, **29**, 932-938, 2008.
13. Sabet A.R., Beheshty M.H., and Rahimi H., Experimental Study of Sharp-Tipped Projectile Perforation of GFRP Plates Containing Sand Filler under High Velocity Impact and Quasi Static Loadings, *Polym. Compos.*, **30**, 1497-1509, 2009.
14. Naderi N., Beheshty M.H., and Mazinani S., Effect of Initiator on Thermal Curing of Unsaturated Polyester Resins, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **23**, 415-422, 2010.
15. Zare L., Beheshty M.H., and Vafayan M., The Evaluation of Low Profile Additives on the Shrinkage Control of Unsaturated Polyester Resin Cured at Room Temperature, *Polym. Polym. Compos.*, **20**, 289-298, 2012.
16. Hsissou R., Seghiri R., Benzekri Z., Hilali M., Rafik M., and Elharfi A., Polymer Composite Materials: A Comprehensive Review, *Compos. Struct.*, **262**, 113640, 2021.
17. *Synthesis Techniques for Polymer Nanocomposites*, Mittal V. (Ed.), Wiley-VCH, Chapt. 5, 2015.
18. Olayil R., Arumugaprabu V., Das O., and Anselm W.A.L., A Brief Review on Effect of Nanofillers on Performance of Composites, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **1059**, 012006, 2021. DOI: 10.1008/1757-899X/1-59/1/0/2006
19. Khan I., Khan I., Saeed K., Ali N., Zada N., Khan A., Ali F., Bilal M., and Akhter M.S., Polymer Nanocomposites: An Overview, in *Smart Polymer Nanocomposites*, Elsevier, Chapt. 7, 2023.
20. *Polymer-Based Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*, Jawaaid M. and Mansoob Khan M. (Eds.), Woodhead, 2018.
21. Babu Valapa R., Loganathan S., Pugazhenth G., Thomas S., and Varghese T.O., An Overview of Polymer/Clay Nanocomposites, in *Clay-Polymer Nanocomposites*, Chapt. 2, 29-81, 2017.
22. Kumari N. and Mohan Ch., Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties, in *Clay and Clay Minerals*, IntechOpen, Chapt. 2, 2021.
23. Dhall N., A Review of the Recent Developments in the Field of Polymer Composites, *Int. J. Res. Anal. Rev.*, **5**, 1070-1081, 2018.
24. Kausar A., Review of Fundamentals and Applications of Polyester Nanocomposites Filled with Carbonaceous Nanofilled with Carbonaceous Nanofillers, *J. Plast. Film Sheeting*, **35**, 22-44, 2018.
25. Lashkari P., Divigalpitiya R., and Hrymak A.N., Thermoset/Graphene Polymer Composites-A Review of Processing and Properties, *Can J. Chem. Eng.*, **101**, 5045-5058, 2023.
26. Yan Q.L., Gozin M., Zhao F.Q., Cohen A., and Pang S.P., Highly Energetic Compositions Based on Functionalized Carbon Nanomaterials, *Nanoscale*, **8**, 4799-4851, 2016.
27. de Oliveira A.D. and Gonçalves Beatrice C.A., Polymer Nanocomposites with Different Types of Nanofiller, in *Nanocomposites*, Chapt. 6, IntechOpen, 2018.
28. Šupová M., Simha Martynková G., and Barabaszová K., Effect of Nanofillers Dispersion in Polymer Matrices: A Review, *Sci. Adv. Mater.*, **3**, 1-25, 2011.
29. Bharadwaj R.K., Mehrabi A.R., Hamilton C., Trujillo C., Murga M., Fan R., Chavira A., and Thompson A.K., Structure-Property Relationships in Cross-Linked Polyester-Clay Nanocomposite, *Polymer*, **43**, 3699-3705, 2002.
30. Xu L. and Lee L.J., Kinetic Analysis and Mechanical Properties of Nanoclay Reinforced Unsaturated Polyester (UP) Resins Cured at Low Temperatures, *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 496-509, 2005.
31. Al-Khanbashi A., El-Gamal M., and Moet A., Reduced Shrinkage Polyester-Montmorillonite Nanocomposite, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 767-773, 2005.
32. Chigwada G., Jash P., Jiang D., and Wilkie C.A., Fire Retardancy of Vinyl Ester Nanocomposites: Synergy with Phosphorus-Based Fire Retardants, *Polym. Degrad. Stabil.*, **89**,

- 85-100, 2005.
33. Nazare S., Kandola B.K., and Horrocks A.R., Flame-Retardant Unsaturated Polyester Resin Incorporating Nanoclays, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 294-303, 2006.
 34. You Ch., Xu J., Xi S., Duan X., Shen J., and Jia D., Properties and Morphology of Unsaturated Polyester/Acrylate-Terminated Polyurethane/Organomontmorillonite Nanocomposites, *Chinese J. Polym. Sci.*, **23**, 471- 478, 2005.
 35. Rajabian M. and Beheshty M.H., Rheology and Flow Behavior of Suspensions of Nanosized Plate-Like Particles in Polyester Resins at the Startup of Shear Flows; Experimental and Modeling, *Polym. Compos.*, **30**, 399-407, 2009.
 36. Moreira D.C., Sphaier L.A., Reis J.M.L., and Nunes L.C.S., Experimental Investigation of Heat Conduction in Polyester- Al_2O_3 and Polyester-CuO Nanocomposites, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, **35**, 1458-1462, 2011.
 37. Mironi-Harpaz I. and Narkis M., Nanocomposite Systems Based on Unsaturated Polyester and Organo-Clay, *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 174-186, 2005.
 38. Yinghong X., Xin W., Xujie Y., and Lude L., Nanometre-Sized TiO_2 as Applied to the Modification of Unsaturated Polyester Resin, *Mater. Chem. Phys.*, **77**, 609-611, 2002.
 39. Evora V.M. and Shukla A., Fabrication, Characterization, and Dynamic Behavior of Polyester/ TiO_2 Nanocomposites, *Mater. Sci. Eng.*, **361**, 358-366, 2003.
 40. Guo Zh., Liang X., Pereira T., Scaffaro R., and Hahn H.T., CuO Nanoparticle Filled Vinyl-Ester Resin Nanocomposites: Fabrication, Characterization and Property Analysis, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 2036-2044, 2007.
 41. Ahmadi M., Moghbeli M.R., and Shokrieh M.M., Shrinkage and Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Reinforced with Clay and Core-Shell Rubber, *Iran. Polym. J.*, **21**, 855-868, 2012.
 42. Rezadoust A.M., Esfandeh M., and Beheshty M.H., Rheological Behaviour of Styrene-Free Unsaturated Polyester-Clay Nanocomposites, *Polym. Polym. Compos.*, **21**, 101-110, 2013.
 43. Jo B., Park S., and Kim D., Mechanical Properties of Nano-MMT Reinforced Polymer Composite and Polymer Concrete, *Constr. Build. Mater.*, **22**, 14-20, 2008.
 44. Ji G. and Li G., Effects of Nanoclay Morphology on the Mechanical, Thermal, and Fire-Retardant Properties of Vinyl Ester Based Nanocomposite, *Mater. Sci. Eng.*, **498**, 327-334, 2008.
 45. Poorabdollah M., Beheshty M.H., and Vafayan M., A Study on the Kinetic Behaviour and Thermo-Mechanical Properties of Nanoclay Reinforced Unsaturated Polyester Resin Prepared under High Shear Conditions, *e-Polymers*, **12**, 1-19, 2012.
 46. Nouranian S., Toghiani H., Lacy T.E., Pittman Jr C.U., and Dubien J., Dynamic Mechanical Analysis and Optimization of Vapor-Grown Carbon Nanofiber/Vinyl Ester Nanocomposites Using Design of Experiments, *J. Compos. Mater.*, **45**, 1647-1657, 2010.
 47. Kayatin M.J. and Davis V.A., Viscoelasticity and Shear Stability of Single-Walled Carbon Nanotube/Unsaturated Polyester Resin Dispersions, *Macromolecules*, **42**, 6624-6632, 2009.
 48. Inceoglu A.B. and Yilmazew U., Synthesis and Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Based Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 661-669, 2003.
 49. Zhang Y., Cai Q., Jiang Z., and Gong K., Preparation and Properties of Unsaturated Polyester-Montmorillonite Intercalated Hybrid, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 2038-2044, 2004.
 50. Fang X., Sganyue S.H., and Jing S.X., Preparation of Organic Montmorillonite and Mechanical Properties of Montmorillonite/Unsaturated Polymer Composites, *Master. Si. Ed.*, **20**, 107-109, 2005.
 51. Lin J., Chang L.C., Nien M.H., and Ho H.L., Mechanical Behavior of Various Nanoparticle Filled Composites at Low-Velocity Impact, *Compos. Struct.*, **74**, 30-36, 2006.
 52. Wang C., Pan Z., Zhang L., Yang D., and Li W., Synergistically Modified Unsaturated Polyester Resin with Polyester Urethane and Montmorillonite: Microstructure and Properties, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 528-533, 2006.
 53. Dhakal H.N., Zhang Z.Y., and Richardson M.O.W., Nanoindentation Behaviour of Layered Silicate Reinforced Unsaturated Polyester Nanocomposites, *Polym. Test.*, **25**, 846-852, 2006.
 54. Jawahar P., Gnanamoorthy R., and Balasubramanian M., Tribological Behaviour of Clay-Thermoset Polyester Nanocomposites, *Wear*, **261**, 835-840, 2006.
 55. Beheshty M.H., Vafayan M., and Poorabdollah M., Low Profile Unsaturated Polyester Resin-Clay Nanocomposite Properties, *Polym. Compos.*, **30**, 629-638, 2009.
 56. Joadar E., Beheshty M.H., and Ataei M., Nano Clay Effect on Morphology, Mechanical Properties and Water Absorption

- of Vinyl Ester Based Nanocomposites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **24**, 104-112, 2011.
57. Thanh T.D., Mao N.D., Kim Ngan N.T., Chi Nhan H.T., Huy H.T., and Grillet A., Study Structure and Properties of Nanocomposite Material Based on Unsaturated Polyester with Clay Modified by Poly(ethylene oxide), *J. Nanomater.*, **2011**, 1-5, 2011.
 58. Vishnu Mahesh K.R., Narasimha Murthy H.N., Kumara Swamy B.E., Sharma S.C., Sridhar R., Pattar N., Krishna M., and Sherigara B.S., Mechanical, Thermal and Fire Retardation Behaviours of Nanoclay/Vinylester Nanocomposites, *Front. Mater. Sci.*, **5**, 401-411, 2011.
 59. Razavi S.M., Ahmadi S.J., Rahmani Cherati P., Hadi M., and Ahmadi S.A.R., Effect of Electron Beam Irradiation on Mechanical Properties of Unsaturated Polyester/Nanoclay Composites Reinforced with Carbon and Glass Fibers, *Mech. Mater.*, **141**, 103265, 2020.
 60. Liu Ch., Wang C., Tang J., Zhang J., Shang Q., Hu Y., Wang H., Wu Q., Zhou Y., Lei W., and Liu Z., High-Performance Biobased Unsaturated Polyester Nanocomposites with Very Low Loadings of Graphene, *Polymers*, **10**, 1288, 2018.
 61. Haq M., Burgueño R., Mohanty A.K., and Misra M., Processing Techniques for Bio-based Unsaturated-Polyester/Clay Nanocomposites: Tensile Properties, Efficiency, and Limits, *Composites*, **40**, 394-403, 2009.
 62. Farshidfar A., Bazgir S., Katbab A.A., and Vaziri A., Manipulation of Mechanical and Thermal Properties of Graphene Oxide/Nanoclay/Unsaturated Polyester Hybrid Nanocomposites by the Surface Chemistry and Nanofiller Composition, *Polym. Test.*, **120**, 107951, 2023.
 63. Karimzadeh M., Sabet A.R., and Beheshty M.H., Effect of Nanoclay Particles on Mold-Filling Performance in Composites Made via Resin Infusion Process, *Polym. Compos.*, **33**, 745-752, 2012.
 64. Chaeichian S., Wood-Adams P.M., and Hoa S.V., In Situ Polymerization of Polyester-Based Hybrid Systems for the Preparation of Clay Nanocomposites, *Polymer*, **12**, 1-27, 2012.
 65. Zhang M. and Singh R.P., Mechanical Reinforcement of Unsaturated Polyester by Al_2O_3 Nanoparticles, *Mater. Lett.*, **58**, 408-412, 2004.
 66. Guo Zh., Lei K., Li Y., Wai Ng H., Prikhodko S., and Hahn H.T., Fabrication and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles Reinforced Vinyl-Ester Resin Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 1513-1520, 2008.
 67. Jayabalan M., Shalumon K.T., Mitha M.K., Ganesan K., and Epple M., Effect of Hydroxyapatite on the Biodegradation and Biomechanical Stability of Polyester Nanocomposites for Orthopaedic Applications, *Acta Biomater.*, **6**, 763-775, 2010.
 68. Baskaran R., Sarojadevi M., and Vijayakumar C.T., Unsaturated Polyester Nanocomposites Filled with Nano Alumina, *J. Mater. Sci.*, **46**, 4864-4871, 2011.
 69. Sudirman, Anggaravidya M., Budianto E., and Gunawan I., Synthesis and Characterization of Polyester-Based Nanocomposite, *Procedia Chem.*, **4**, 107-113, 2012.
 70. Ruban Y.J.V., Mon S.G., and Roy D.V., Mechanical and Thermal Studies of Unsaturated Polyester-Toughened Epoxy Composites Filled with Amine-Functionalized Nanosilica, *Appl. Nanosci.*, **3**, 7-12, 2013.
 71. Sadeghian R., Gangireddy S., Minaie B., and Hsiao K., Manufacturing Carbon Nanofibers Toughened Polyester/Glass Fiber Composites Using Vacuum Assisted Resin Transfer Molding for Enhancing the Mode-I Delamination Resistance, *Composites*, **37**, 1787-1795, 2006.
 72. Zhou G., Movva S., and Lee L.J., Preparation and Properties of Nanoparticle and Long-Fiber-Reinforced Unsaturated Polyester Composites, *Polym. Compos.*, **30**, 861-865, 2009.
 73. Jung K.H., Kim Y., and Lim Y., Preparation of Antibacterial Polyester Glass Mat Sheets Containing PDMAEMA-Functionalized MWNT Nanocomposites, *Int. J. Mod. Phys.*, **25**, 4311-4314, 2011.
 74. Divakaran N., Zhang X., Kale M.B., Suhail Mubarak T.S., Dhamodharan D., Wu L., and Wang J., Fabrication of Surface Modified Graphene Oxide/Unsaturated Polyester Nanocomposites via In-Situ Polymerization: Comprehensive Property Enhancement, *Appl. Surf. Sci.*, **502**, 144164, 2020.
 75. Rahman M.T., Hoque A., Rahman G.T., Azmi M.M., Gafur M.A., Khan R.A., and Khalid Hossain M., Fe_2O_3 Nanoparticles Dispersed Unsaturated Polyester Resin Based Nanocomposites: Effect of Gamma Radiation on Mechanical Properties, *Radiat. Eff. Defects Solids*, **174**, 480-493, 2019.
 76. Pichaimani P., Arumugam H., Gopalakrishnan D., Krishnasam B., and Muthukaruppan A., Partially Exfoliated α -ZrP Reinforced Unsaturated Polyester Nanocomposites by Simultaneous Co-polymerization and Brønsted Acid-Base Strategy, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **30**, 4095-4105, 2020.

77. Rahman M.T., Hoque A., Rahman G.T., Gafur M.A., Khan R.A., and Khalid Hossain M., Study on the Mechanical, Electrical and Optical Properties of Metal-Oxide Nanoparticles Dispersed Unsaturated Polyester Resin Nanocomposites, *Results Phys.*, **13**, 102264, 2019.
78. Bensadoun F., Kchit N., Billotte C., Trochu F., and Ruiz E., A Comparative Study of Dispersion Techniques for Nanocomposite Made with Nanoclays and an Unsaturated Polyester Resin, *J. Nanomater.*, **2011**, 1-12, 2011.
79. Rajabian M., Samadfam M., Naderi G., and Beheshty M.H., Shearing and Mixing Effects on Synthesis and Properties of Organoclay/Polyester Nanocomposites, *Rheol. Acta*, **51**, 1007-1019, 2012.
80. Rajabian M., Piroozfar H., and Beheshty M.H., Preparation and Properties of Polyester Nanocomposites: Effects of Mixing, *Polym. Compos.*, **33**, 1777-1784, 2012.
81. Rezadoust A.M., Esfandeh M., Beheshty M.H., and Heinrich G., Effect of the Nanoclay Types on the Rheological Response of Unsaturated Polyester-Clay Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, **53**, 809-817, 2012.
82. Vera-Agullo J., Glória-Pereira A., Varela-Rizo H., Gonzalez J.L., and Martin-Gullon I., Comparative Study of the Dispersion and Functional Properties of Multiwall Carbon Nanotubes and Helical-Ribbon Carbon Nanofibers in Polyester Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 1521-1532, 2009.
83. Konwar U., Karak N., Mandal M., and Mesua Ferrea L., Seed Oil Based Highly Thermostable and Biodegradable Polyester/Clay Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stabil.*, **94**, 2221-2230, 2009.
84. You Ch., Xu J., Zeng Y., Lia Y., Jia D., and Nishi T., Morphology and Performance of Unsaturated Polyester Nanocomposites Modified with Organoclay and Thermoplastic Polyurethane, *Chinese J. Polym. Sci.*, **28**, 913-922, 2010.
85. Morote-Martinez V., Torregrosa-Coque R., and Martin-Martinez J.M., Addition of Unmodified Nanoclay to Improve the Performance of Unsaturated Polyester Resin Coating on Natural Stone, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **31**, 154-163, 2011.
86. Katoch S. and Kundu P.P., Thermal and Mechanical Behavior of Unsaturated Polyester [Derived from Poly(ethylene terephthalate) Waste] and Montmorillonite-Filled Nanocomposites Synthesized by In Situ Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 2731-2740, 2011.
87. Konwar U., Mandal M., and Karak N., Mesua Ferrea L., Seed Oil Based Acrylate-Modified Thermostable and Biodegradable Highly Branched Polyester Resin/Clay Nanocomposites, *Prog. Org. Coat.*, **72**, 676-685, 2011.
88. Ruban Y.V., Mon S.G., and Roy D.V., Chemical Resistance/Thermal and Mechanical Properties of Unsaturated Polyester-Based Nanocomposites, *Appl. Nanosci.*, **4**, 233-240, 2014.
89. Divakaran N., Kale M.B., Dhamodharan D., Mubarak S., Wu L., and Wang J., Effect of POSS-Modified Montmorillonite on Thermal, Mechanical, and Electrical Properties of Unsaturated Polyester Nanocomposites, *Polymers*, **12**, 2031, 2020.
90. Wu S., Wang L., Wu L., Weng Z., and Zhou Y., Unsaturated Polyester/Montmorillonite Nanocomposites with Improved Mechanical and Thermal Properties Fabricated by In Situ Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**, 45251, 2017.
91. Poorabdollah M., Beheshty M.H., and Atai M., Cooperative Rearrangement Region in Nanoclay-Reinforced Unsaturated Polyester Resin, *Polym. Eng. Sci.*, **54**, 2859-2865, 2014.
92. Romanzini D., Cuttica F., Frache A., Zattera A.J., and Amico S.C., Thermal and Fire Retardancy Studies of Clay-Modified Unsaturated Polyester/Glass Fiber Composites, *Polym. Compos.*, **40**, 1-10, 2015.
93. George M., Kochimoolayil G.E., and Jayadas Narakathra H., Mechanical and Thermal Properties of Modified Kaolin Clay/Unsaturated Polyester Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 1-8, 2016.
94. Guo Zh., Lin H., Karki A.B., Wei S., Young D.P., Park S., Willis J., and Hahn T.H., Facile Monomer Stabilization Approach to Fabricate Iron/Vinyl Ester Resin Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 2551-2556, 2008.
95. Alam M., Beg H., and Yunus R., Micro Structure and Fractography of Multiwalled Carbon Nanotube Reinforced Unsaturated Polyester Nanocomposites, *Polym. Compos.*, **8**, 1-10, 2016.
96. Xu L. and Lee L.J., Effect of Nanoclay on Shrinkage Control of Low Profile Unsaturated Polyester (UP) Resin Cured at Room Temperature, *Polymer*, **45**, 7325-7334, 2004.
97. Schubel P.J., Johnson M.S., Warrior N.A., and Rudd C.D., Characterisation of Thermoset Laminates for Cosmetic Automotive Applications: Part III-Shrinkage Control via Nanoscale Reinforcement, *Composites*, **37**, 1757-1772, 2006.
98. Tsai T., Kuo C.H., Chen W.C., Hsu C., and Chung C.H., Reducing the Print-Through Phenomenon and Increasing the Curing Degree of UP/ST/Organo-Montmorillonite

- Nanocomposites, *Appl. Clay Sci.*, **49**, 224-228, 2010.
99. Suh D.J., Lim Y.T., and Park O.O., The Property and Formation Mechanism of Unsaturated Polyester-Layered Silicate Nanocomposite Depending on the Fabrication Methods, *Polymer*, **41**, 8557-8563, 2000.
 100. Ray D., Sengupta S., Sengupta S.P., Mohanty A.K., and Misra M., Preparation and Properties of Vinylester Resin/Clay Nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 1513-1520, 2006.
 101. Yuan L., Ma X., Liang G., and Yan H., Fibre Reinforced Organic Rectorite/Unsaturated Polyester Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 2311-2322, 2007.
 102. Lucignano C., Quadrini F., and Santo L., Dynamic Mechanical Performances of Polyester-Clay Nanocomposite Thick Films, *J. Compos. Mater.*, **42**, 2841-2852, 2008.
 103. Gupta S., Mantena P.R., and Al-Ostaz A., Dynamic Mechanical and Impact Property Correlation of Nanoclay and Graphite Platelet Reinforced Vinyl Ester Nanocomposites, *J. Reinf. Plast. Comp.*, **29**, 2037-2047, 2010.
 104. Li G.Z., Wang L., Toghiani H., Daulton T.L., and Pittman Jr C.U., Viscoelastic and Mechanical Properties of Vinyl Ester (VE)/Multifunctional Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Nanocomposites and Multifunctional POSS-Styrene Copolymers, *Polymer*, **43**, 4167-4176, 2002.
 105. Seyhan A.T., Gojny F.H., Tanoglu M., and Schulte K., Rheological and Dynamic-Mechanical Behavior of Carbon Nanotube/Vinyl Ester-Polyester Suspensions and Their Nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, **43**, 2836-2847, 2007.
 106. Haq M., Burgueño R., Mohanty A.K., and Misra M., Bio-Based Polymer Nanocomposites from UPE/EML Blends and Nanoclay: Development, Experimental Characterization and Limits to Synergistic Performance, *Composites*, **42**, 41-49, 2011.
 107. Wang H., Zhang H., Zhao W., Zhang W., and Chen G., Preparation of Polymer/Oriented Graphite Nanosheet Composite by Electric Field-Inducement, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 238-243, 2008.
 108. More C.V., Botewad S.N., Akman F., Agar O., Pawar P.P., UPR/Titanium Dioxide Nanocomposite: Preparation, Characterization and Application in Photon/Neutron Shielding, *Appl. Radiat. Isot.*, **194**, 110688, 2023.
 109. Seraji S.M., Song P., Varley R.J., Bourbigot S., Voice D., and Wang H., Fire-Retardant Unsaturated Polyester Thermosets: The State-of-the-Art, Challenges and Opportunities, *Chem. Eng. J.*, **430**, 132785, 2022.
 110. Tibiletti L., Longuet C., Ferry L., Coutelen Ph., Mas A., Robin J., and Lopez-Cuesta J., Thermal Degradation and Fire Behaviour of Unsaturated Polyesters Filled with Metallic Oxides, *Polym. Degrad. Stabil.*, **96**, 67-75, 2011.
 111. Alhuthali A. and Low I.M., Multi-Scale Hybrid Eco-Nanocomposites: Synthesis and Characterization of Nano-SiC-Reinforced Vinyl-Ester Eco-Composites, *J. Mater. Sci.*, **48**, 3097-3106, 2013.
 112. Yu X., Wang D., Yuan B., Song L., and Hu Y., The Effect of Carbon Nanotubes/NiFe₂O₄ on the Thermal Stability, Combustion Behavior and Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resin, *RSC Adv.*, **6**, 96974-96983, 2016.
 113. Hai Y., Jiang S., Zhou Ch., Sun P., Huang Y., and Niud S., Fire Safety Unsaturated Polyester Resin Nanocomposites Based on MAX and MXene: A Comparative Investigation on Property and Mechanism, *Dalton Trans.*, **49**, 5803-5814, 2020.
 114. Zhuge J., Gou J., and Ibeh Ch., Flame Resistant Performance of Nanocomposites Coated with Exfoliated Graphite Nanoplatelets/Carbon Nanofiber Hybrid Nanopapers, *Fire Mater.*, **36**, 241-253, 2012.
 115. Gryshchuk O., Karger-Kocsis J., Thomann R., Ko'nya Z., and Kiricsi I., Multiwall Carbon Nanotube Modified Vinylester and Vinylester-Based Hybrid Resins, *Composites*, **37**, 1252-1259, 2006.
 116. Wu Sh., Masaharu I., Natsuki T., and Ni Q., Electrical Conduction and Percolation Behavior of Carbon Nanotubes/PR Nanocomposites, *J. Reinf. Plast. Comp.*, **25**, 1957-1966, 2006.
 117. Thostenson E.T., Ziaee S., and Chou T., Processing and Electrical Properties of Carbon Nanotube/Vinyl ester Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 801-804, 2009.
 118. De Rosa I.M., Dinescu A., Sarasini F., Sarto M.S., and Tamburrano A., Effect of Short Carbon Fibers and MWCNTs on Microwave Absorbing Properties of Polyester Composites Containing Nickel-Coated Carbon Fibers, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 102-109, 2010.
 119. Monti M., Terenzi A., Natali M., Gaztelumendi I., Markaide N., Kenny J.M., and Torre L., Development of Unsaturated Polyester Matrix-Carbon Nanofibers Nanocomposites with Improved Electrical Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 1658-1666, 2010.

120. Battisti A., Skordos A.A., and Partridge I.K., Percolation Threshold of Carbon Nanotubes Filled Unsaturated Polyesters, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 633-637, 2010.
121. Divakaran N., Kale M.B., Senthil T., Mubarak S., Dhamodharan D., Wu L., and Wang J., Novel Unsaturated Polyester Nanocomposites via Hybrid 3D POSS-Modified Graphene Oxide Reinforcement: Electro-Technical Application Perspective, *Nanomaterials*, **10**, 260, 2020.
122. Beheshty M.H., Vafayan M., and Poorabdollah M., Shrinkage Control and Kinetics Behaviour of Clay-Unsaturated Polyester Nanocomposites, *Iran. Polym. J.*, **15**, 841-849, 2006.
123. Zhou Y., Yang X., and Jia D., Cure Behavior of Unsaturated Polyester/Modified Montmorillonite Nanocomposites, *Polym. Int.*, **56**, 267-274, 2007.
124. Poorabdollah M., Beheshty M.H., and Vafayan M., Kinetic Modeling of Nanoclay-Reinforced Unsaturated Polyester Resin, *Polym. Compos.*, **32**, 1265-1273, 2011.
125. Akhlaghi Sh., Kalaei M., Jowdar E., Nouri A., Mazinani S., Afshari M., Famili M.N., Amini N., and Behrouz T., Simultaneous Study of Cure Kinetics and Rheology of Montmorillonite/Vinyl Ester Resin Nanocomposites, *Polym. Adv. Technol.*, **23**, 534-544, 2012.
126. Naderi N., Mazinani S., Beheshty M.H., and Mahdi Rajab M., Cure Kinetics of Hot Cured Unsaturated Polyester (UP)/ Nanoclay Nanocomposite Including Dual Initiators, *Plast. Rubber Compos.*, **44**, 19-25, 2015.
127. Vargas M.A., Montiel R., and Vazquez H., Effect of Ammonium and Aminosilane Montmorillonites Organo-Clays on the Curing Kinetics of Unsaturated Polyester (UP) Resin Nanocomposites, *Thermochim. Acta*, **630**, 21-30, 2016.
128. Jesson D.A., Abel M., Hay J.N., Smith P.A., and Watts J.F., Organic-Inorganic Hybrid Nanoparticles: Surface Characteristics and Interactions with a Polyester Resin, *Langmuir*, **22**, 5144-5151, 2006.
129. Brito-Silva A.M., de Araujo C.B., Brayner F.A., Santos S.S., Galembeck A., and Milet E.R., Silver Nanoparticles Formation within Unsaturated Polyester/Styrene Resins Induced by UV Irradiation and Thermal Treatment, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 2350-2355, 2010.
130. Poorabdollah M., Beheshty M.H., and Atai M., Investigating Curing Kinetics and Structural Relaxation Phenomena of Unsaturated Polyester Resin Containing Silanized Silica, *J. Compos. Mater.*, **50**, 2459-2467, 2016.
131. Monti M., Puglia D., Natali M., Torre L., and Kenny J.M., Effect of Carbon Nanofibers on the Cure Kinetics of Unsaturated Polyester Resin: Thermal and Chemorheological Modeling, *Compos. Sci. Technol.*, **71**, 1507-1516, 2011.
132. Yavari N., Poorabdollah M., and Rajabi L., Graphene Oxide and Silane-Modified Graphene Oxide/Unsaturated Polyester Resin Nanocomposites: A Comparative Cure Kinetic and Diffusion Study, *Thermochim. Acta*, **707**, 179081, 2022.