



بررسی رفتار مکانیکی - ترمیمی کامپوزیت‌های خودترمیم شونده اپوکسی/الیاف شیشه حاوی میکروکپسول و نانوذرات سیلیکا تحت بارگذاری برشی

صادق میرزامحمدی^۱، رضا اسلامی فارسانی^{۲*}، حسین ابراهیم نژاد خالجیری^۳

۱- استادیار، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران

۲- استاد، مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران

۳- استادیار، مهندسی و علم مواد، دانشگاه زنجان، زنجان

* تهران، صندوق پستی ۴۳۳۴۴-۱۹۹۱۹، eslami@kntu.ac.ir

چکیده

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: ۱۰ بهمن ۱۴۰۰

داوری اولیه: ۶ اسفند ۱۴۰۰

پذیرش: ۲۳ اسفند ۱۴۰۰

کلیدواژگان:

سازه کامپوزیتی هوشمند

خودترمیم شونده

میکروکپسول اوره- فرمالدئید

نانوذرات سیلیکا

بازرسی خواص مکانیکی

در این کار پژوهشی، تأثیر هم‌زمان نانوذرات سیلیکا و میکروکپسول‌های حاوی عامل ترمیم بر رفتار ترمیمی- مکانیکی کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده اپوکسی/الیاف شیشه مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور نانوذرات سیلیکا با درصد‌های مختلف (۱، ۳ و ۵ درصد وزنی)، در کامپوزیت هوشمند حاوی ۱۴ درصد وزنی حاوی عامل ترمیم کپسوله شده توزیع شدند. به منظور تخریب کامپوزیت‌های هوشمند، از آزمون نفوذ شبه‌استاتیک با نیروی تخریب 3300 N استفاده شد. همچنین به منظور ارزیابی عملکرد ترمیمی- مکانیکی، از آزمون استحکام برشی بین لایه‌های استفاده شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) برای شناسایی مکانیزم‌ها، عملکرد ترمیم و اندرکنش نانوذرات استفاده شد. نتایج بدست آمده از آزمون نفوذ شبه‌استاتیک نشان داد که افزودن نانوذرات سیلیکا باعث کاهش سطح آسیب‌های ایجاد شده در کامپوزیت تحت نیروی اعمالی شد که در نهایت منجر به بهبود عملکرد ترمیم شد. کمترین میزان آسیب ایجاد شده در نمونه حاوی یک درصد وزنی نانوذرات سیلیکا مشاهده شد. براساس نتایج بدست آمده کامپوزیت حاوی ۵ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا با بازده ترمیم 118.2% درصد، بیش‌ترین بازده ترمیم در مقایسه با دیگر کامپوزیت‌ها داشت. ایجاد خطوط V شکل و آگلومره شدن نانوذرات سیلیکا به عنوان مکانیزم‌های تأثیرگذار در استحکام برشی کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده، توسط FESEM شناسایی شدند.

Investigating the healing-mechanical behavior of glass fibers/epoxy self-healing composites containing microcapsules and silica nanoparticles under the shear loading

Sadegh Mirzamohammadi¹, Reza Eslami-Farsani^{2*}, Hossein Ebrahimnezhad-Khaljiri²

1 Department of Materials and Metallurgical Engineering, Technical and Vocational University (TVU), Tehran, Iran.

2- Faculty of Materials Science and Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran.

3- Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

* P.O.B 19919-43344, Tehran, Iran. eslami@kntu.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Received: 30 January 2022

First Decision: 25 February 2022

Accepted: 14 March 2022

Keywords:

Smart Composite Structure

Self-healing

Urea Formaldehyde Microcapsule,

Silica Nanoparticles

Mechanical Properties Recovery

Abstract

In this research work, the simultaneous effect of silica nanoparticles and microcapsules containing healing agent on the healing-mechanical behavior of glass fibers/epoxy self-healable composites was investigated. To do so, the silica nanoparticles with the different percentages (1, 3 and 5 wt.%) into the smart composite containing the 14 wt.% capsulated healing agent were dispersed. For destructing the smart composites, the quasi-static penetration test with the damage force of 3300 N was used. Also, for assessing the healing mechanical performances, the interlaminar shear strength test was used. As well as, the field emission scanning electron microscope (FESEM) was used for characterizing the related mechanisms, healing performance and interaction of nanoparticles into the composite structure. The obtained results from quasi-static penetration test showed that adding the silica nanoparticles caused to reduce the level of created damages into the composite under damage force, which finally resulted to improve the healing performance. The lowest created damage was seen in the sample containing 1 wt.% silica nanoparticles. Based on the obtained results, the composite containing 5 wt.% silica nanoparticles with healing efficiency of 118.2% had the maximum healing efficiency, as compared with other composites. The creation of V shape lines and agglomeration of silica nanoparticles as effective mechanisms on the shear strength of self-healable composites were characterized by FESEM.

Please cite this article using:

S. Mirzamohammadi, R. Eslami-Farsani, H. Ebrahimnezhad-Khaljiri, Investigating the healing-mechanical behavior of glass fibers/epoxy self-healing composites containing microcapsules and silica nanoparticles under the shear loading, Iranian Journal of Manufacturing Engineering, Vol. 9, No. 1, pp. 31- 42, 2022 (in Persian).
<https://www.doi.org/10.22034/IJME.2022.155984>

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

۱- مقدمه

یکی از اهداف مهندسان، دستیابی به مواد با خواص بهتر و در بسیاری از موارد بهینه، به همراه کاهش هزینه‌های اقتصادی می‌باشد. در این میان، پلیمرها و کامپوزیت‌های زمینه پلیمری از جمله سازه‌های کامپوزیتی موادی هستند که تأثیر بسیاری در پیشرفت صنایع مختلف داشته‌اند [۱]. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که استفاده از این سازه‌ها در طی سال‌های اخیر رشد بسیار چشم‌گیری داشته و به همین دلیل تحقیقات بسیاری در زمینه بهبود خواص این سازه‌ها انجام شده است [۲].

هنگامی که سازه‌های کامپوزیتی زمینه پلیمری به طور پیوسته تحت بارگذاری‌های ترمومکانیکی قرار می‌گیرند، مستعد به ایجاد میکروترک در ساختار خود هستند. با ادامه بارگذاری، این میکروترک‌ها به یکدیگر پیوسته و باعث ورقه‌ای شدن در سازه‌های کامپوزیتی می‌شوند. مطالعات گسترده‌ای برای پیش‌بینی آسیب و نیز روش‌های رفع آن‌ها صورت گرفته است. به صورت کلی، تعیین این میکروترک‌ها در ابتدای تشکیل آن ناممکن است و تشخیص آن‌ها تنها پس از پیشروی ترک در سازه ممکن خواهد بود که در این مرحله نیز ترمیم آسیب تقریباً ناممکن خواهد بود [۳، ۴].

قطعاتی که حین کار آسیب دیده‌اند، در مواردی که آسیب وارده شدید باشد، جایگزین می‌شوند. برای آسیب‌هایی با شدت کمتر، ترمیم آسیب در دستور کار قرار می‌گیرد. اگر آسیب به صورت موضعی اتفاق افتاده باشد، با تزریق رزین در محل آسیب، آن را ترمیم می‌کنند و یا محل آسیب به روشی تقویت و یا پیچ‌کاری می‌شود. به طور کلی این روش‌های تعمیر آسیب، زمان‌بر بوده، نیاز به مداخله شخص دارد و اغلب پر هزینه هستند. همین موضوع باعث شد تا ایده خودترمیم‌شوندگی مواد پلیمری و سازه‌های کامپوزیتی ساخته شده از آن مطرح، توسط محققان بیان شود [۵، ۶].

استفاده از مواد خودترمیم کننده^۱ می‌تواند باعث ترمیم این میکروترک‌ها شود که در نتیجه مانع شکست کل سازه می‌شود. این سیستم هوشمند به صورت خودکار باعث ترمیم میکروترک بدون هیچ گونه دخالت خارجی می‌شود. فرآیند ترمیم همزمان با ایجاد آسیب یا پس از ایجاد شدن آن توسط یک محرک خارجی فعال می‌شود و در نتیجه آسیب می‌تواند به کمک انتقال فاز متحرک به سمت محل آسیب‌دیده، حذف شود و صفحات جانبی ترک را با واکنش‌های مکانیکی یا شیمیایی به هم متصل کند.

پس از آن، فاز متحرک دوباره غیرمتحرک و ثابت شده و در نتیجه خواص مکانیکی به طور کامل بازیابی می‌شوند [۷].

با توجه به بررسی‌های انجام شده، سیستم‌های ترمیم به دو دسته‌ی بزرگ ذاتی^۲ و غیرذاتی^۳ تقسیم‌بندی می‌شوند. در سیستم ترمیم‌شوندگی ذاتی، ترمیم به صورت واکنش‌های فیزیکی، شیمیایی و ابرمولکولی انجام می‌پذیرد [۸]. در مقابل، در سیستم غیرذاتی، عامل ترمیمی در داخل محفظه‌ای مانند الیاف شیشه توخالی، شبکه میکروآوندی^۴ و همچنین میکروکپسول^۵ ذخیره می‌شود [۹]. در روش ترمیم با کمک میکروکپسول، در زمان بروز ترک، این کپسول‌ها گسیخته شده و عوامل واکنش پذیر (ترمیم) به وسیله نیروهای مؤثر به درون ترک‌ها نفوذ می‌کنند و در حضور کاتالیزورهای از پیش پراکنده شده، واکنش پلیمره شدن به منظور ترمیم صورت می‌گیرد. در واقع، گسترش ترک‌ها نیروی محرکه اصلی برای انجام فرآیند هوشمند خودترمیمی می‌باشد [۱۰]. جونز^۶ و همکاران [۱۱]، بازیابی کامل استحکام فصل مشترک کامپوزیت اپوکسی تقویت شده با الیاف شیشه به وسیله میکروکپسول‌ها را مشاهده کردند. در این تحقیق پس از شکستن کامل پیوندهای فصل مشترک، بازیابی پیوندها با بهره‌گیری از میکروکپسول‌های حاوی مواد ترمیم کننده صورت گرفت. میکروکپسول‌ها توزیع شده در اطراف الیاف شیشه، حاوی غلظت‌های متفاوتی از رزین اپوکسی و محلول اتیل‌فنیل‌استات به عنوان عامل ترمیم بودند.

محمدی^۷ و همکاران [۱۲]، در ابتدا میکروکپسول‌های حاوی عامل ترمیم رزین اپوکسی با پوسته اوره- فرمالدئید را سنتز کردند. در گام بعدی، ابتدا میکروکپسول متخلخل با دیواره اوره- فرمالدئید تولید شده و با استفاده از سیستم خلاء، سخت‌کننده آمینی در داخل آن ذخیره شد. سپس میکروکپسول حاوی سخت‌کننده آمینی و رزین اپوکسی را در سازه ساندویچی توزیع کردند. از رزین اپوکسی و سخت‌کننده آمینی به عنوان زمینه، از الیاف شیشه به عنوان تقویت کننده و از فوم پلی‌وینیل کلرید^۸ به عنوان لایه میانی سازه ساندویچی استفاده شد. میکروکپسول‌ها در فصل مشترک بین هسته و پوسته سازه ساندویچی قرار داده شدند. سپس توسط ضربه افتان، آسیب اولیه ایجاد شد و پس از ترمیم، رفتار فشاری سازه ساندویچی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده، بازده ترمیم ۷۰ درصدی را در سازه

² Intrinsic³ Extrinsic⁴ Microvascular⁵ Microcapsules⁶ Jones⁷ Mohammadi⁸ Poly Vinyl Chloride (PVC)¹ Self-Healing Materials

ساندویچی نشان داد.

اسید هیدروکلریک (محصولات شرکت مجتمع صنایع شیمیایی دکتر مجللی^{۱۱}- ایران)، 1-اکتانول^{۱۲}، سدیم کربوکسی متیل سلولز^{۱۳} (NaCMC) و رزورسینول^{۱۴} (ساخت شرکت مرک^{۱۵}- آلمان) و همچنین آلکیل بنزن سولفونیک اسید خطی^{۱۶} (LABSA، محصول شرکت بهدش شیمی^{۱۷}- ایران) استفاده شد. رزین اپوکسی با نام تجاری KER 828 (محصول شرکت مواد شیمیایی کومهو پی اند بی^{۱۸}- کره جنوبی) نیز به عنوان عامل ترمیم مورد استفاده قرار گرفت. ساختار رزین مورد نظر دی‌گلیسیدیل اتر بیسفنول ای^{۱۹} (DGEBA) می‌باشد. به منظور پخت عامل ترمیم از کاتالیزور کلرید نیکل.ایمیدازول^{۲۰} (محصول شرکت مرک) استفاده شد.

برای ساخت کامپوزیت هوشمند، رزین اپوکسی KER 828 و سخت‌کننده تری اتیلن تترا آمین^{۲۱} (TETA) از محصولات شرکت مواد شیمیایی کومهو پی اند بی به عنوان زمینه کامپوزیت استفاده شد که دمای استحاله شیشه‌ای آن در ۷۵ درصد اتصالات عرضی 158°C می‌باشد. از الیاف شیشه با بافت ساده^{۲۲} و چگالی سطحی 400g/cm^2 (محصول شرکت لینتکس^{۲۳}- چین) به عنوان تقویت‌کننده استفاده شد. نسبت وزنی رزین اپوکسی به سخت‌کننده آن براساس گزارش شرکت تولیدی، ۱۰۰ به ۱۰ درصد وزنی بود. از نانوذرات سیلیکا (ساخت شرکت پلاتونیک^{۲۴}- هند) با اندازه ذرات ۲۰-۳۰nm نیز در کامپوزیت استفاده شد.

۲-۲- سنتز میکروکپسول

در این تحقیق از روش بهینه پلیمره شدن درجا (تک‌مرحله‌ای) برای تهیه میکروکپسول استفاده شد [۱۶]. در یک بشر، مقدار ۳۰۰ ml آب مقطر، ۰/۳ گرم NaCMC و یک قطره LABSA ریخته و توسط همزن مکانیکی هم زده شدند. سپس، ۷/۵ گرم اوره، یک گرم رزورسینول و ۰/۷۵ کلرید آمونیوم به محلول اضافه شدند. در ادامه، ابتدا ۴۵ گرم اپوکسی به عنوان عامل ترمیم و سپس، ۱۸/۹ گرم فرمالدئید به محلول افزوده شدند. در ادامه، هات‌پلیت روی دمای 55°C تنظیم شده و به مدت ۴

ابراهیم نژاد و اسلامی^۱ [۱۳] در ابتدا میکروکپسول‌های حاوی رزین اپوکسی رقیق شده با اتیل استات را سنتز کردند. سپس میکروکپسول‌ها و کاتالیزور را در کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه توزیع کردند و رفتار ترمیمی این کامپوزیت تحت بارگذاری خمشی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج بدست آمده نشان داد، کامپوزیت حاوی ۲۱ درصد وزنی میکروکپسول پس از تخریب توسط نیروی تخریب 400N توانست استحکام خمشی خود را به صورت کامل بازیابی نماید.

یکی از موضوعاتی که بسیار مورد توجه محققان می‌باشد، اندرکنش بین میکروکپسول‌ها و نانوذرات می‌باشد. تاکنون هدف محققان قرار دادن نانوذرات روی سطح میکروکپسول‌ها به منظور بهبود استحکام پوسته آن بوده است. به عنوان مثال، جاگتاب^۲ و همکاران [۱۴] تأثیر قرار دادن نانوذرات رس بر روی سطح میکروکپسول با پوسته پلی‌یورتان را بررسی کردند. نتایج نشان داد که قرار دادن نانو ذرات رس باعث کاهش شدید در رها سازی عامل ترمیم و تغییر مکانیزم رها سازی شده است. دارادمار^۳ و همکاران [۱۵] تأثیر نانوذرات اکسید گرافن بر تشکیل و مورفولوژی ماده‌ی کپسوله شده را مطالعه کردند. مهم‌ترین دستاورد این کار پژوهشی دستابی به بازده کپسوله شدن 75 درصدی می‌باشد.

تاکنون اثر هم‌زمان نانوذرات و میکروکپسول‌ها بر رفتار کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف بررسی نشده است. بنابراین نوآوری این کار پژوهشی بررسی رفتار ترمیمی- مکانیکی کامپوزیت هوشمند اپوکسی/الیاف شیشه حاوی میکروکپسول و نانوذرات سیلیکا می‌باشد. لازم به ذکر است، تخریب این کامپوزیت‌های هوشمند توسط آزمون نفوذ شبه‌استاتیک^۴ انجام شده و رفتار ترمیمی- مکانیکی آن‌ها توسط آزمون استحکام برشی بین لایه‌ای^۵ (ILSS) مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

به منظور سنتز میکروکپسول‌ها، از اوره^۶ (محصول پتروشیمی پردیس^۷- ایران)، کلرید آمونیوم^۸، فرمالدئید^۹، اتیل استات^{۱۰} و

¹¹ Dr. Mojallali Industrial Chemical Complex Company

¹² 1-octanol

¹³ Sodium Carboxymethyl Cellulose

¹⁴ Resorcinol

¹⁵ Merck

¹⁶ Linear Alkyl Benzene Sulfonic Acid

¹⁷ Behdash Chemical Company

¹⁸ Kumho P&B Chemicals

¹⁹ Diglycidyl Ether Bisphenol A

²⁰ $\text{NiCl}_2(\text{imidazole})_4$

²¹ Triethylenetetramine

²² Plain weave

²³ Lintex

²⁴ Platonix

¹ Ebrahimnezhad and Eslami

² Jagtap

³ Daradmare

⁴ Quasi-Static Penetration

⁵ Interlaminar Shear Strength (ILSS)

⁶ Urea

⁷ Pardis Petrochemical Company

⁸ Ammonium Chloride

⁹ Formaldehyde

¹⁰ Ethyl Acetate

ساعت در این دما نگه داشته شد تا میکروکپسول سنتز شود.

۲-۳- ساخت کامپوزیت با میکروکپسول و نانوذرات سیلیکا

به منظور توزیع همگن نانوذرات سیلیکا با درصدهای وزنی ۱، ۳، ۵ و ۸ درصد در رزین اپوکسی از همزن مکانیکی به مدت ۵۰ دقیقه با سرعت ۱۵۰۰ rpm استفاده شد. در ادامه به منظور شکستن آگلومره‌های تشکیل شده توسط نانوذرات به دلیل جذب رطوبت از هوا، مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه التراسونیک (محصول شرکت فاین ایران) با استفاده از هموژنایزر پروبی با فرکانس ۲۴ kHz و ۸۰ درصد توان ۱۲۵W قرار داده شد. سپس مخلوط رزین و نانوذرات به مدت ۱۵ دقیقه داخل آون خلاء قرار گرفت تا حباب‌های تشکیل شده ناشی از التراسونیک و هم زدن به سطح آمده و از بین بروند [۱۷].

در ادامه، میکروکپسول و کاتالیزور (به ترتیب با ۱۴ و ۲ درصد وزنی) و سپس سخت‌کننده رزین اپوکسی به مخلوط حاصل اضافه شدند و به مدت ۳ دقیقه هم زده شد تا میکروکپسول‌ها به صورت یکنواخت در داخل رزین توزیع شوند. سپس کامپوزیت ۱۲ لایه اپوکسی/الیاف شیشه توسط روش لایه‌گذاری دستی^۱ ساخته شد.

انتخاب ۱۴ درصد وزنی میکروکپسول و ۲ درصد وزنی کاتالیزور براساس تجربیات قبلی دیگر محققان انجام شده است. براساس این منابع، ۱۴ درصد وزنی میکروکپسول مقدار بهینه از نظر عملکرد ترمیمی- مکانیکی در سازه کامپوزیتی می‌باشد که تأثیر چندانی بر کاهش خواص مکانیکی از جمله خواص برشی ندارد [۱۳، ۱۸]. زیرا میکروکپسول‌ها در صورت داشتن چسبندگی مناسب با مکانیزم‌های تغییر مسیر رشد ترک^۲ و پاره شدن خود میکروکپسول^۳ انرژی پیشروی ترک را کاهش می‌دهند که مانع کاهش خواص مکانیکی ناشی از افزودن میکروکپسول می‌شود [۱۹]. لازم به ذکر است، کاهش خواص مکانیکی در صورتی رخ خواهد داد که پدیده‌های عبور ترک از فصل مشترک میکروکپسول-زمینه^۴ و یا جدایش میکروکپسول از زمینه^۵ رخ دهد که با افزایش زبری سطح میکروکپسول می‌توان اثرات این دو مکانیزم را خنثی نمود [۲۰]. بهبود زبری سطح میکروکپسول وابسته به شرایط سنتز میکروکپسول می‌باشد که با انتخاب روش بهینه سنتز، میکروکپسول با زبری سطح مناسب ساخته شد. بررسی زبری سطح میکروکپسول در

این کار تحقیقاتی توسط آنالیز میکروسکوپی انجام شد که در ادامه مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

در جدول ۱، روش نام‌گذاری کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده حاوی نانوذرات سیلیکا به صورت کامل بیان شده است. با توجه به جدول، رقم اول، نشان‌دهنده درصد وزنی نانوذرات سیلیکا می‌باشد. پس از آن، حرف M بیانگر حضور نانوذرات در زمینه و عدد بیان شده پس از حرف، نشان‌دهنده درصد وزنی میکروکپسول‌ها می‌باشد. برای بررسی رفتار ترمیم نیاز به سه نمونه بدون آسیب، آسیب دیده و ترمیم شده است. بنابراین، پس از عدد دوم، حروف V، D و H برای نمونه‌ها در نظر گرفته شده است که به ترتیب، نشان‌دهنده نمونه بدون آسیب، آسیب دیده و ترمیم شده هستند.

جدول ۱ مشخصات کامپوزیت‌های ساخته شده

Table 1 The features of fabricated composites

ردیف	کامپوزیت	نانوذرات سیلیکا (wt.%)	میکروکپسول (wt.%)
۱	0M14	۰	۱۴
۲	1M14	۱	۱۴
۳	3M14	۳	۱۴
۴	5M14	۵	۱۴

۲-۴- ایجاد آسیب و انجام فرآیند ترمیم

در این تحقیق سعی شده است تا با استفاده از روش نفوذ شبه استاتیکی و براساس استاندارد ASTM D6264 [۲۱] آسیب اولیه در نمونه ایجاد شود. براساس استاندارد مطرح شده، نگه‌دارنده مناسب برای نمونه‌های آزمون مکانیکی ILSS طراحی شدند. شکل ۱، نگه‌دارنده آزمون ILSS را نشان می‌دهد که در آن از سنبه با قطر ۸mm و روزنه ۱۲mm استفاده شده است. شکل ۱- b، ناحیه آسیب ایجاد شده توسط این روش در نمونه ILSS را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است، سرعت اعمال نیرو به منظور ایجاد آسیب توسط سمبه ۱mm/min انتخاب شد.

پس ایجاد آسیب اولیه توسط آزمون نفوذ شبه‌استاتیکی، نمونه‌ها بلافاصله در داخل آون در دمای ۱۳۰°C به مدت ۶۰ دقیقه قرار داده شدند تا کاتالیزور با عامل ترمیم نفوذ کرده در محل آسیب وارد واکنش شده و عمل ترمیم آسیب را انجام دهد. انتخاب دما و زمان ترمیم براساس تحقیقات مشابه در زمینه استفاده از کاتالیزورهای پایه ایمیدازول انجام شده است [۲۲، ۲۳]. شایان ذکر است، پس از گذشت زمان ترمیم، نمونه‌ها در داخل آون تا دمای محیط خنک شدند تا در آن‌ها تنش پسماند ایجاد نشود.

¹ Hand lay-up

² Crack deflection

³ Microcapsule fracture

⁴ Crossing microcrack

⁵ Pulling out microcapsule

و زمان مناسب فعال شود تا باعث پخت عامل ترمیم در ناحیه آسیب موجود در سازه کامپوزیتی شود. شایان ذکر است مطابق نظر سازنده رزین استفاده شده در زمینه قابلیت پخت نهایی در دمای 180°C به مدت ۳۰ دقیقه را دارد. همچنین دمای استحاله شیشه‌ای زمینه اپوکسی در 75°C درصد اتصالات عرضی، 158°C می‌باشد. با توجه به آن که کاتالیزور در ماهای بالاتر از 110°C فعال شده و همچنین جلوگیری از تخریب زمینه اپوکسی بخصوص بخش آمینی ناشی از حضور سخت‌کننده، دمای 130°C و زمان ۶۰ دقیقه برای انجام فرآیند ترمیم سازه‌های کامپوزیتی خودترمیم‌شونده انتخاب شد.

۲-۵- بررسی رفتار ترمیمی-مکانیکی

در این کار پژوهشی، از آزمون مکانیکی ILSS به منظور بررسی رفتار مکانیکی استفاده شد. به منظور صحت نتایج و دقت بیشتر، آزمون‌ها برای هر نمونه، ۳ مرتبه انجام و میانگین نتایج گزارش شد. به منظور انجام استحکام برشی کامپوزیت‌های هوشمند از دستگاه Hounsfield H25KS و استاندارد ASTM D2344 [۲۶] استفاده شد. نمونه‌های کامپوزیتی ساخته شده در این آزمون، شامل ۱۲ لایه الیاف شیشه بود که با ابعاد $50 \times 20 \text{ mm}^2$ مطابق استاندارد مذکور بریده شدند. همچنین، سرعت انجام آزمون 1 mm/min بود. استحکام برشی بین لایه‌ای (σ_{ILSS})، از رابطه (۱) بدست آمده است.

$$\sigma_{\text{ILSS}} = \frac{0.75 \times P_{\text{max}}}{bh} \quad (1)$$

در این رابطه، P_{max} ، b و h به ترتیب حداکثر نیرو، پهنا و ضخامت نمونه می‌باشند. پس از محاسبه استحکام برشی، برای ارزیابی قابلیت ترمیم ترمیم از رابطه (۲) استفاده شده است [۱۸، ۲۷].

$$\eta = \frac{\sigma_{\text{healed}} - \sigma_{\text{damage}}}{\sigma_{\text{virgin}} - \sigma_{\text{damage}}} \quad (2)$$

که σ_{healed} ، σ_{damage} و σ_{virgin} به ترتیب استحکام نمونه پس از ترمیم، استحکام نمونه آسیب دیده و استحکام نمونه بدون آسیب در آزمون ILSS هستند.

۲-۶- مشخصه‌یابی

جهت بررسی سطح شکست کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده، اندرکنش نانوذرات با زمینه، عامل ترمیم و پوسته اوره-فرمالدئید، از میکروسکوپ روبشی الکترونی گسیل میدانی^۱ (FESEM- مدل Mira III-TeScan- کشور چک) استفاده شد.

لازم به ذکر است ترمیم کامپوزیت‌های ساخته شده بدون حضور کاتالیزور و فرآیند ترمیم بیان شده نیز امکان‌پذیر است. به عبارت دیگر به دلیل وجود حلال فعال در عامل ترمیم، این حلال دیواره ناحیه آسیب را در خود حل کرده و باعث فعال شدن مجدد سخت‌کننده موجود در زمینه می‌شود که این سخت‌کننده با عامل ترمیم در دمای محیط واکنش داده و باعث ترمیم ناحیه آسیب می‌شود. با توجه به بررسی‌های انجام شده در پوشش‌های اپوکسی به دلیل حجم کم آسیب امکان دستیابی به ترمیم کامل وجود دارد [۲۴].

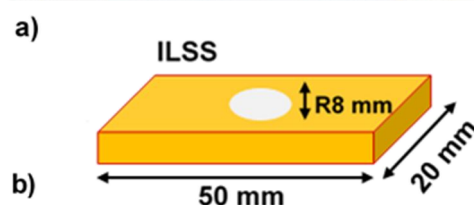


Fig. 1 The quasi-static penetration test, a) designed fixture, b) ILSS samples under damaging.

شکل ۱ آزمون نفوذ شبه‌استاتیکی، (a) نگاه‌دارنده طراحی شده، (b) نمونه ILSS تحت آسیب.

اما در سازه کامپوزیتی، به دلیل حجم زیاد ناحیه آسیب، نیاز است تا فرآیند ترمیم دیگری نیز به منظور افزایش سرعت ترمیم و بازده ترمیم اضافه شود تا بتوان قابلیت باریابی خواص مکانیکی در سازه کامپوزیتی را افزایش داد. بنابراین در این کار تحقیقاتی از کاتالیزور بیان شده که به عنوان عامل پخت تاخیری رزین اپوکسی شناخته می‌شود، استفاده شده است [۲۵]. از آنجایی که این عامل پخت توسط دما فعال می‌شود، لذا نیاز است که در دما

¹ Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی رفتار مکانیکی

تأثیر هم‌زمان نانوذرات سیلیکا و میکروکپسول‌های حاوی عامل ترمیم را می‌توان از دو دیدگاه مورد بررسی قرار داد. دیدگاه نخست تأثیر میکروکپسول حاوی عامل ترمیم بر رفتار کامپوزیت حاوی نانوذرات سیلیکا و دیدگاه دوم شامل تأثیر نانوذرات سیلیکا بر رفتار کامپوزیت هوشمند حاوی میکروکپسول می‌باشد. از آنجایی که در کامپوزیت‌های ساخته شده درصد بهینه میکروکپسول استفاده شده است، بهتر است از دیدگاه تأثیر نانوذرات بر رفتار خودترمیمی، کامپوزیت‌های هوشمند مورد ارزیابی قرار گیرند. بنابراین در ابتدا نیاز است که تأثیر نانوذرات سیلیکا بر رفتار کامپوزیت‌های بدون قابلیت ترمیم بیان و مکانیزم‌های تأثیرگذار شناسایی شوند. شکل ۲ رفتار برشی کامپوزیت بدون میکروکپسول حاوی نانوذرات سیلیکا را نشان می‌دهد. براساس این شکل می‌توان فهمید که کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه (بدون نانوذرات سیلیکا و میکروکپسول)، دارای استحکام برشی $17/3 \text{ MPa}$ می‌باشد. افزودن یک درصد وزنی نانوذرات سیلیکا به این کامپوزیت باعث بهبود استحکام برشی شد، به گونه‌ای که مقدار آن تا $24/57 \text{ MPa}$ افزایش یافت. این نشان می‌دهد که نانوذرات سیلیکا باعث بهبود ۴۲ درصدی استحکام برشی شده است. با افزایش میزان نانوذرات تا ۳ درصد وزنی میزان بهبود استحکام برشی کاهش یافت و مقدار بدست آمده $22/81 \text{ MPa}$ می‌باشد. این روند کاهش در بهبود استحکام برشی با افزودن ۵ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا نیز ادامه یافت. بنابراین می‌توان گفت که بیش‌ترین بهبود در استحکام برشی در کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه حاوی یک درصد وزنی نانوذرات سیلیکا بدست آمد.

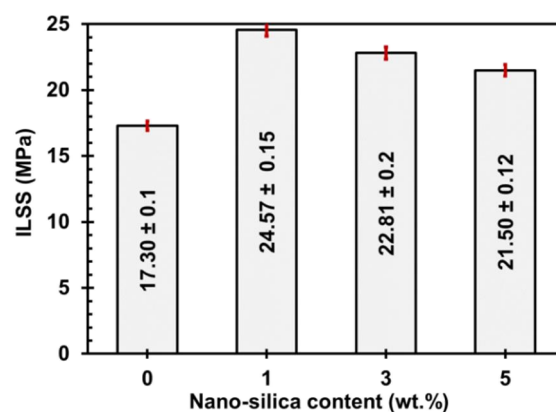


Fig. 2 Comparing the shear strength of composites containing silica nanoparticles.

شکل ۲ مقایسه استحکام برشی کامپوزیت‌های حاوی درصد‌های متفاوت نانوذرات سیلیکا.

با توجه به بررسی‌های انجام شده، مکانیزم‌های متفاوتی می‌تواند در رفتار این کامپوزیت‌ها تأثیرگذار باشند. نانوذرات سیلیکا به عنوان یک ماده سرامیکی دارای استحکام و مدول بالا هستند، به همین دلیل افزودن آن‌ها به زمینه پلیمری می‌تواند بر رفتار ترک تأثیر گذار باشد. به عبارت دیگر، هنگامی که ترک به این نانوذرات می‌رسند، به دلیل خواص مکانیکی بالاتر، نیاز به انرژی بیش‌تری برای پیشروی دارند. به همین دلیل نانوذرات سیلیکا مانع پیشروی ترک می‌شوند. به این مکانیزم، پین شدن میکروترک^۱ گفته می‌شود [۲۸].

اثر دیگر نانوذرات سیلیکا در زمینه، تأثیر آن‌ها در بهبود چسبندگی بین زمینه و الیاف شیشه است. بهبود چسبندگی در کامپوزیت باعث می‌شود تا نیروی برشی بیش‌تری از زمینه اپوکسی به تقویت‌کننده الیاف منتقل شود. بنابراین، به نیروی بیش‌تری برای تخریب کامپوزیت نیاز است [۲۹]. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات سیلیکا با درصد‌های بالا باعث افزایش ویسکوزیته رزین در فرآیند ساخت می‌شود. همین امر باعث می‌شود تا حباب‌های ایجاد شده در رزین به صورت کامل از آن خارج نشده و به صورت حفره در ساختار نهایی کامپوزیت باقی بمانند که باعث افت خواص مکانیکی از جمله استحکام برشی می‌شود. بنابراین کاهش استحکام برشی در نمونه حاوی ۳ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا نسبت به نمونه حاوی یک درصد وزنی نانوذرات سیلیکا را می‌توان ناشی از تشکیل حفرات در درصد‌های بالا در نظر گرفت.

با این وجود بهبود استحکام برشی در کامپوزیت حاوی ۳ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا نسبت به کامپوزیت بدون نانوذرات محسوس می‌باشد. در برخی پژوهش‌ها گزارش شده است که تشکیل حفرات اگرچه ممکن است باعث کاهش خواص استحکامی شود، اما می‌تواند مکانیزمی تأثیرگذار تحت بارهای برشی باشد. این ریزحفرات با مکانیزم تغییر شکل پلاستیک باعث اتلاف انرژی، افزایش چقرمگی شکست و در نهایت بهبود استحکام برشی شوند [۲۹]. به همین دلیل با افزایش درصد نانوذرات در نمونه ۳ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا، همچنان بهبود استحکام برشی محسوس است. عامل مؤثر دیگر، پدیده کلوخه‌ای شدن^۲ نانوذرات سیلیکا می‌باشد [۳۰]. در پدیده کلوخه‌ای شدن، رزین امکان تر کردن کامل نانوذرات را ندارد و همین امر باعث ایجاد ناحیه‌های ضعیف در برابر رشد ترک می‌شود، لذا ترک به راحتی از این ناحیه‌ها عبور کرده و باعث

¹ Micro-Crack Pinning

² Agglomeration

قابلیت بازیابی خواص اولیه پس از فرآیند ترمیم نسبت به دیگر کامپوزیت‌های هوشمند را داشته باشد. به منظور تایید این پیش‌فرض نیاز است که رفتار مکانیکی- ترمیمی توسط یک آزمون مکانیکی مانند آزمون ILSS مورد ارزیابی قرار گیرد.

بدین منظور برای ارزیابی قابلیت ترمیم، برای هر نمونه کامپوزیتی حاوی نانوذرات سیلیکا سه حالت در نظر گرفته شد. در حالت اول، نمونه‌های کامپوزیتی بدون آسیب تحت آزمون ILSS قرار گرفتند. در حالت دوم، کامپوزیت‌ها پس از تخریب توسط آزمون نفوذ شبه‌استاتیک تحت آزمون ILSS قرار گرفتند. در نهایت، نمونه‌های آسیب دیده پس از ترمیم، تحت آزمون ILSS قرار گرفتند. نتایج در جدول ۲ آورده شده است.

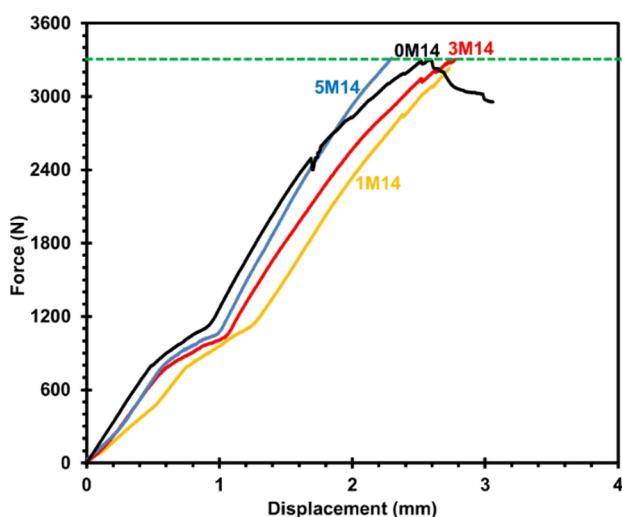


Fig. 3 The obtained data from quasi-static penetration test of self-healable composites containing silica nanoparticles.

شکل ۳ داده‌های حاصل از آزمون نفوذ شبه استاتیک کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده حاوی نانوذرات سیلیکا.

جدول ۲ داده‌های حاصل از آزمون ILSS برای کامپوزیت‌های هوشمند حاوی نانوذرات سیلیکا

Table 2 The obtained data from ILSS test for smart composites containing silica nanoparticles

5M14	3M14	1M14	0M14	کد نمونه
۲۰/۰۶	۲۱/۵۲	۲۵/۰۰	۲۰/۳۰	استحکام نمونه
± ۰/۱۲	± ۰/۱۵	± ۰/۲۰	± ۰/۱۰	بدون آسیب (MPa)
۱۲/۰۹	۱۳/۰۹	۱۳/۲۰	۱۰/۲۰	استحکام نمونه
± ۰/۰۸	± ۰/۰۵	± ۰/۳۰	± ۰/۳۰	آسیب دیده (MPa)
۶۰/۳	۶۰/۸	۵۲/۸	۵۰/۲	استحکام باقیمانده
± ۰/۴	± ۰/۵	± ۰/۴	± ۰/۵	(/)
۲۱/۵۱	۲۰/۶۱	۲۳/۱۲	۱۶/۲۰	استحکام نمونه
± ۰/۰۵	± ۰/۱۸	± ۰/۱۵	± ۰/۱۰	ترمیم شده (MPa)
۱۱۸/۲	۸۹/۲	۸۴/۱	۵۹/۴	بازده ترمیم
± ۰/۹	± ۰/۶	± ۰/۵	± ۰/۵	(/)

افت شدید استحکام برشی کامپوزیت می‌شود. ادامه روند کاهش در استحکام برشی در نمونه حاوی ۵ درصد نانوذرات سیلیکا را می‌توان مرتبط با این عامل تأثیرگذار دانست.

شناخت این مکانیزم‌ها باعث درک بهتر رفتار کامپوزیت تحت آسیب توسط آزمون نفوذ شبه‌استاتیک می‌شود. به عبارت دیگر، نانوذرات در ابتدا می‌توانند با کاهش درصد آسیب ایجاد شده در کامپوزیت، باعث بهبود رفتار خودترمیمی شوند. به همین دلیل در ابتدا، کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه حاوی ۱۴ درصد وزنی میکروکپسول تحت آزمون نفوذ شبه‌استاتیک قرار گرفت. اعمال نیروی تقریبی ۳۳۰۰N در آزمون، باعث تخریب کامل و شکست الیاف در کامپوزیت خودترمیم‌شونده اپوکسی/الیاف شیشه شد. لذا این نیرو به عنوان نیروی آسیب به منظور مقایسه رفتار آسیب در کامپوزیت‌های هوشمند حاوی نانوذرات سیلیکا در نظر گرفته شد.

شکل ۳ ایجاد آسیب توسط آزمون نفوذ شبه‌استاتیک در کامپوزیت‌های هوشمند را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل می‌توان مشاهده کرد که در کامپوزیت هوشمند بدون نانوذرات سیلیکا پس از رسیدن به یک نقطه ماکزیمم، افت شدید در این نمودار دیده می‌شود که نشان‌دهنده شکست الیاف در این کامپوزیت می‌باشد. در نمونه‌های حاوی ۱ و ۳ درصد وزنی مشاهده می‌شود که پس از گذشت از ناحیه تغییرشکل پلاستیک و افت اولیه تا نیروی ۳۳۰۰N رفتار به صورت افزایشی می‌باشد. با توجه به بررسی‌های اولیه، افت اولیه مشاهده شده در کامپوزیت‌ها نشان‌دهنده ایجاد ترک در زمینه می‌باشد که با ادامه بارگذاری منجر به ایجاد جدایش بین‌لایه‌ای در کامپوزیت می‌شود. بنابراین می‌توان بیان کرد که نوع آسیب ایجاد شده در کامپوزیت‌های حاوی ۱ و ۳ درصد وزنی نانوذرات می‌تواند از نوع جدایش بین‌لایه‌ای باشد که نتایج مشابه بدست آمده توسط دیگر محققان این رفتار را تایید می‌نماید [۳۱].

در کامپوزیت هوشمند حاوی ۵ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا تحت آزمون نفوذ شبه‌استاتیک می‌توان مشاهده کرد که پس از عبور از ناحیه الاستیک، وارد ناحیه پلاستیک شده و به نظر می‌رسد که در نیروی ۳۳۰۰N این کامپوزیت وارد ناحیه ترک زمینه شده است. با توجه به نتایج بدست آمده از نمودار حاصل از آزمون نفوذ شبه‌استاتیک می‌توان بیان کرد که کامپوزیت حاوی ۵ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا کمترین میزان آسیب و کامپوزیت بدون نانوذرات سیلیکا دارای بیش‌ترین آسیب تحت نیروی ۳۳۰۰N می‌باشند. بنابراین می‌توان پیش‌بینی کرد که کامپوزیت حاوی ۵ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا بیش‌ترین

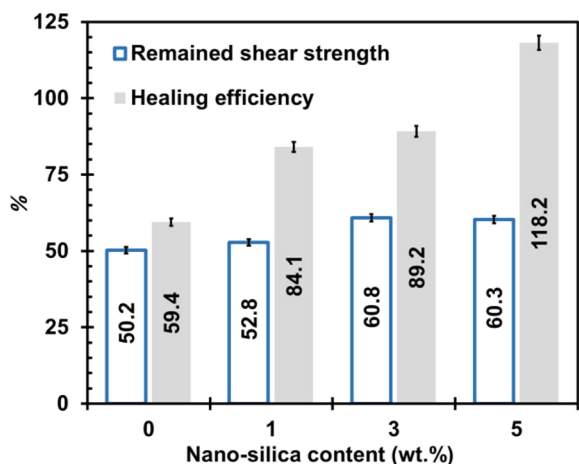


Fig. 5 The remained strength and healing efficiency of self-healable composites containing silica nanoparticles.

شکل ۵ خواص استحکامی باقیمانده و بازده ترمیم کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده حاوی نانوذرات سیلیکا.

با توجه به شکل ۴ می‌توان فهمید که پس از انجام ترمیم در کامپوزیت هوشمند بدون نانوذرات سیلیکا، استحکام برشی به ۱۶/۲MPa رسیده است، در حالی که مقدار آن قبل از ترمیم ۱۰/۲MPa بدست آمد. در نمونه حاوی یک درصد وزنی نانوذرات سیلیکا، پس از ترمیم، استحکام برشی، ۲۳/۱۲MPa است که ماکزیمم بازیابی استحکام برشی در مقایسه با دیگر نمونه‌ها می‌باشد.

این روند در نمونه‌های حاوی ۳ و ۵ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا نیز مشاهده می‌شود که مقادیر آن به ترتیب ۲۰/۶۱MPa و ۲۱/۵۱ می‌باشند. مقایسه استحکام برشی پس از ترمیم نمونه‌های حاوی نانوذرات با نمونه بدون نانوذرات سیلیکا (۲۰/۳MPa) نشان می‌دهد که استحکام برشی پس از ترمیم بالاتر از کامپوزیت بدون نانوذرات سیلیکا بدون آسیب می‌باشد. این بدین معنی است که افزودن نانوذرات سیلیکا باعث بهبود رفتار ترمیمی - مکانیکی کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه شده است.

برای ارزیابی قابلیت ترمیم مقایسه کامپوزیت‌های هوشمند حاوی نانوذرات سیلیکا، بازده ترمیم می‌تواند معیار مناسبی باشد. در نمونه بدون نانوذرات سیلیکا پس از ترمیم، بازده بدست آمده ۵۹/۴ درصد می‌باشد. با افزودن یک درصد وزنی نانوذرات سیلیکا بازده ترمیم به ۸۴/۱ درصد رسیده است. دلیل این بهبود را می‌توان ناشی از کاهش میزان آسیب توسط نانوذرات سیلیکا بیان نمود. به عبارت دیگر، همانگونه که تحلیل شد، نانوذرات سیلیکا رفتار آسیب را در آزمون نفوذ شبه‌استاتیک تغییر داده و از حالت شکست الیاف در نمونه بدون نانوذرات سیلیکا به جدایش

به منظور بررسی رفتار استحکام برشی کامپوزیت خودترمیم شونده، شکل ۴ بر اساس جدول ۲ رسم شده است. این شکل استحکام برشی نمونه‌های بدون آسیب، آسیب دیده و ترمیم شده حاوی درصد‌های متفاوت نانوسیلیکا در زمینه را نشان می‌دهد. بررسی رفتار نمونه‌های بدون آسیب و آسیب دیده تحت شرایط بارگذاری برشی رفتاری مشابه را نشان می‌دهد. به عبارت دیگر، بیش‌ترین استحکام باقیمانده مربوط به نمونه حاوی یک درصد وزنی نانوذرات سیلیکا می‌باشد. مقایسه بین استحکام باقیمانده نمونه‌های حاوی ۱ و ۳ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا، اختلاف جزئی را نشان می‌دهد.

به منظور درک مناسب‌تر، استحکام باقیمانده در کامپوزیت در شکل ۵ آورده شده است. با توجه به این شکل می‌توان فهمید که پس از آسیب، نمونه کامپوزیت بدون نانوذرات سیلیکا تنها ۵۰/۲ درصد از استحکام برشی اولیه خود را نگه داشته است که نشان‌دهنده وسعت آسیب در این نمونه در مقایسه با دیگر نمونه‌ها می‌باشد. افزودن یک درصد وزنی نانوذرات سیلیکا باعث شد تا استحکام برشی اولیه کامپوزیت به ۵۲/۸ درصد برسد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که افزودن ۳ و ۵ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا تأثیر بیشتری در بهبود خواص استحکام برشی اولیه داشته‌اند. این می‌تواند ناشی از مکانیزم تغییرشکل پلاستیک حفرات تشکیل شده در ساختار کامپوزیتی تحت شرایط برشی باشد که انرژی پیشروی ترک را خنثی کرده‌اند که در نهایت منجر به کاهش میزان آسیب در کامپوزیت شده است [۲۹].

به منظور داشتن درک مناسب‌تر از تأثیر ترمیم بر خواص مکانیکی کامپوزیت، استحکام برشی و بازده ترمیم محاسبه شده‌اند که به ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ آورده شده است.

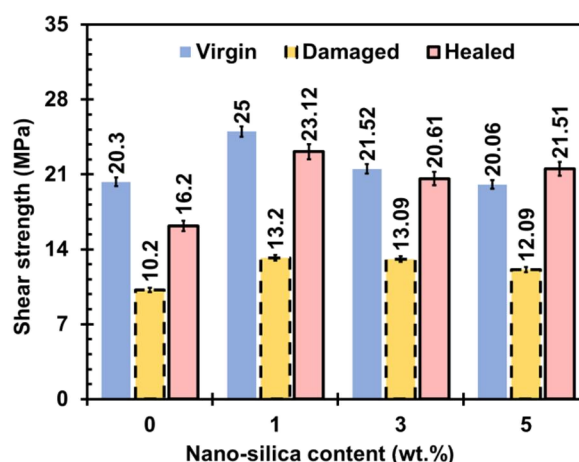


Fig. 4 The shear strength of virgin, damaged and healed composites containing silica nanoparticles.

شکل ۴ استحکام برشی کامپوزیت‌های بدون آسیب، آسیب دیده و ترمیم شده حاوی نانوذرت سیلیکا.

شد. همچنین میزان ماده کپسوله شدن که براساس روش استخراج عامل ترمیم انجام شده است، در حدود ۷۱ درصد می‌باشد.

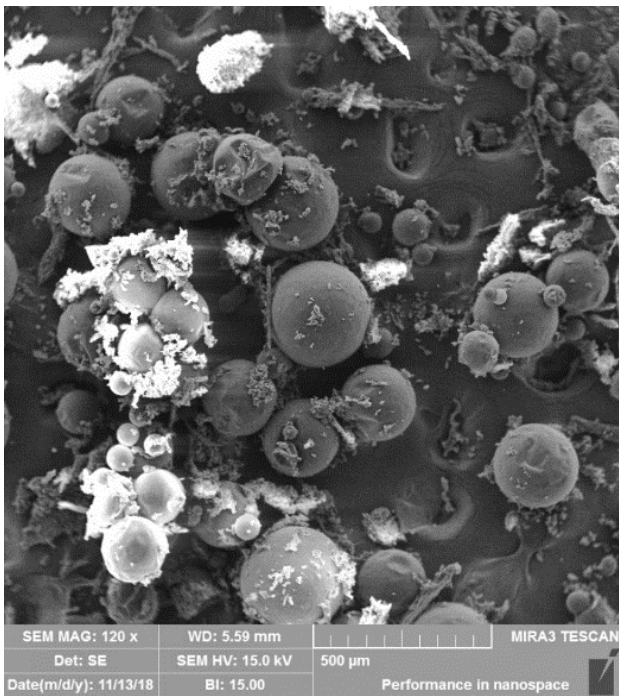


Fig. 6 Microscopic image from microcapsules containing healing agent.

شکل ۶ تصویر میکروسکوپی از میکروکپسول‌های حاوی عامل ترمیم.

شکل ۷ سطح مقطع شکست کامپوزیت خودترمیم‌شونده نمونه حاوی ۵ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا را نشان می‌دهد. براساس این شکل می‌توان مشاهده کرد که در مسیر رشد ترک نقاط V شکل تشکیل شده است. این نقاط در واقع نشان‌دهنده تأثیر نانوذرات سیلیکا بر رفتار رشد ترک می‌باشد. براساس تحقیقات انجام شده، هنگامی که ترک در مسیر خود به نانوذرات سیلیکا می‌رسد، این نانوذرات به عنوان یک مانع، از پیشروی ترک جلوگیری می‌کنند به همین دلیل ترک برای پیشروی نیاز به جوانه‌زنی مجدد می‌باشد که به شکل V در سطح مقطع شکست نمایان می‌شود. در واقع نانوذرات سیلیکا انرژی ترک را تلف می‌کنند که منجر به بهبود خواص مکانیکی از جمله استحکام برشی در کامپوزیت می‌شود [۳۲].

پدیده دیگری که در این شکل می‌توان مشاهده کرد تشکیل ناحیه آگلومره می‌باشد که به صورت دایره در شکل مشخص شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ترک پس از رسیدن به این ناحیه، به سرعت پیشروی کرده و مانعی برای جلوگیری از پیشروی آن وجود ندارد. براساس پژوهش‌های انجام شده، در درصد‌های بالای نانوذرات، تمایل به آگلومره شدن این ذرات

بین لایه‌ای در نمونه حاوی یک درصد وزنی نانوذرات سیلیکا تغییر داده‌اند. همین امر باعث شده است تا میزان آسیب کاهش یافته و به عبارتی قابلیت بازیابی استحکام برشی افزایش یابد که به صورت افزایش بازده ترمیم قابل مشاهده است.

بررسی شکل ۵ نشان می‌دهد که با افزایش نانوذرات سیلیکا تا ۵ درصد وزنی بازده ترمیم روندی افزایشی داشته است. همان‌گونه که بیان شد، در درصد‌های بالای نانوذرات سیلیکا، امکان تشکیل حفرات و آگلومره نانوذرات افزایش می‌یابد که منجر به کاهش استحکام برشی شده است. اما روند بازده ترمیم به گونه‌ای دیگر می‌باشد. پس از ایجاد آسیب و عبور ترک از میان این نقاط ضعیف، عامل ترمیم به این نقاط نفوذ کرده و باعث ترمیم این نقاط شده است. به عبارت دیگر، عامل ترمیم اثر حفرات و آگلومره را در کاهش استحکام برشی خنثی کرده است. همین امر باعث شده است تا استحکام برشی نمونه حاوی ۵ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا پس از ترمیم ($21/51\text{MPa}$) نسبت به همان نمونه در حالت بدون آسیب ($20/06\text{MPa}$) افزایش یابد. به عبارت دیگر بازده ترمیم بیش از ۱۰۰ درصد شده است که نشان دهنده بهبود خواص پس از ترمیم می‌باشد.

۳-۲- بررسی میکروساختاری

شکل ۶ میکروکپسول‌های سنتز شده به منظور استفاده در این کار پژوهشی را نشان می‌دهد. بازده کپسوله شدن در این روش در محدوده ۹۵-۹۰ درصد می‌باشد. این بازده برابر نسبت وزن میکروکپسول‌های تولید شده پس از خشک شدن به وزن مواد اولیه مورد استفاده می‌باشد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود این میکروکپسول‌ها کاملاً کروی و دارای سطحی نسبتاً زبر هستند. دلیل این زبری تشکیل نانوکپسول‌های اوره-فرمالدئید بر روی سطح میکروکپسول‌ها می‌باشد. ایجاد زبری سطح باعث بهبود چسبندگی بین میکروکپسول و زمینه اپوکسی در کامپوزیت می‌شود.

بهبود چسبندگی میکروکپسول به زمینه موجب می‌شود تا پدیده‌های عبور میکروتک از مرز بین میکروکپسول/زمینه، و جدایش میکروکپسول از زمینه اتفاق نیفتند. در نتیجه در صورت افزودن میکروکپسول خواص مکانیکی کامپوزیت کاهش قابل توجهی نشان نخواهد داد [۱۸].

با اندازه‌گیری توزیع میکروکپسول‌ها مشخص شد که این میکروکپسول‌ها دارای قطر میانگین $225\mu\text{m}$ و ضخامت 320nm می‌باشند. برای اندازه‌گیری ضخامت ابتدا میکروکپسول‌ها تخریب شده و توسط میکروسکوپ FESEM ضخامت آن‌ها مشخصه‌یابی

اپوکسی دارند. همچنین نانوذرات با کاهش میزان تخریب دما بالای زمینه اپوکسی می‌توانند خواص دما بالا را بهبود دهند. بنابراین افزودن نانوذرات سیلیکا، امکان ترمیم در دماهای بالاتر و زمان ترمیم کمتر را نیز فراهم می‌کند که منجر به بهبود قابلیت بازیابی خواص مکانیکی می‌شود [۳۶].

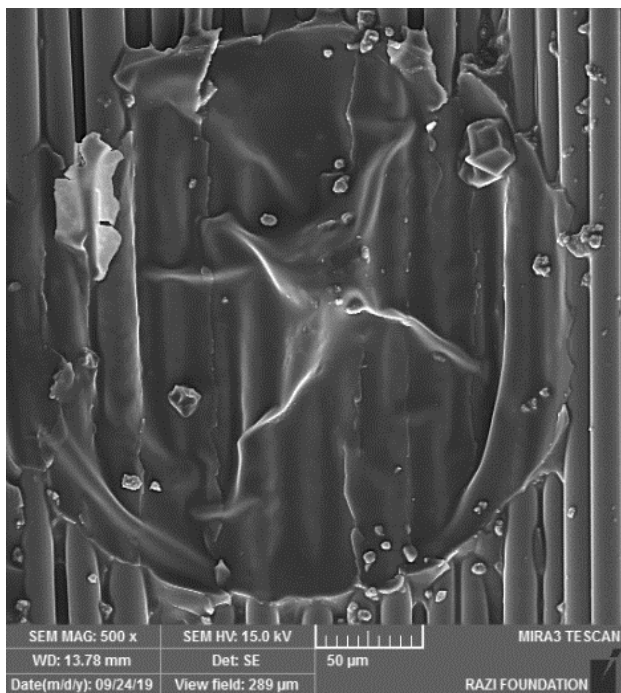


Fig. 8 the formed polymeric seal on the glass fibers, due to diffusing the healing agent.

شکل ۸ پوسته پلیمری تشکیل شده بر روی الیاف شیشه ناشی از نفوذ عامل ترمیم.

۴- نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی تأثیر افزودن نانوذرات سیلیکا (۰، ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی) بر استحکام برشی کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده اپوکسی/الیاف شیشه حاوی ۱۴ درصد وزنی عامل ترمیم کپسوله شده بررسی شد. به منظور بررسی رفتار ترمیمی- مکانیکی تحت بارگذاری برشی، ابتدا کامپوزیت‌ها توسط آزمون نفوذ شبه‌استاتیک تحت نیروی ۳۳۰۰N تخریب شدند. پس از انجام فرآیند ترمیم، نمونه‌های بدون آسیب، آسیب دیده و ترمیم شده تحت آزمون استحکام برشی بین لایه‌ای قرار گرفتند. نتایج نهایی حاصل از این کار پژوهشی به صورت خلاصه در ادامه آمده است.

- افزودن نانوذرات سیلیکا باعث شد که سطح آسیب در کامپوزیت خودترمیم‌شونده کاهش یابد. به طوری که (با توجه به نتایج حاصل از آزمون نفوذ شبه‌استاتیک)، در کامپوزیت حاوی ۱ و ۳ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا نوع آسیب ایجاد شده، جدایش

افزایش می‌یابد. آگلومره‌های تشکیل شده چسبندگی ضعیفی با زمینه دارند و به همین دلیل به عنوان محلی مناسب برای تشکیل و رشد ترک می‌باشند [۳۳، ۳۴].

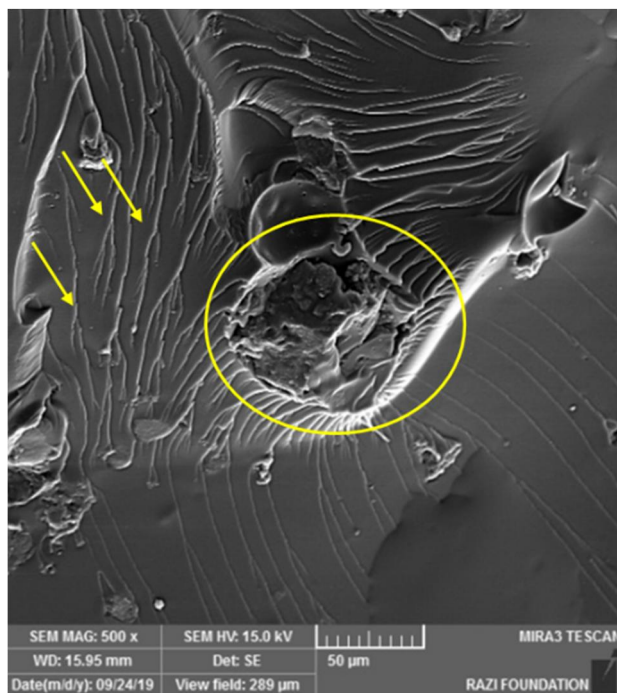


Fig. 7 The creation of V shape lines and agglomeration of silica nanoparticles in the composite containing 5 wt.% silica nanoparticles.

شکل ۷ ایجاد خطوط V شکل و آگلومره شدن نانوذرات سیلیکا در کامپوزیت حاوی 5 wt.% نانوذرات سیلیکا.

شکل ۸ تشکیل یک لایه پلیمری نازک روی سطح الیاف شیشه در کامپوزیت حاوی ۳ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا را نشان می‌دهد. این لایه پلیمری پس از تخریب میکروکپسول و نفوذ عامل ترمیم روی سطح الیاف شیشه تشکیل شده که تایید کننده روند ترمیم در کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده است. همانگونه در شکل مشخص است، تکه‌هایی از رزین اپوکسی روی سطح الیاف شیشه چسبیده‌اند که نشان‌دهنده تأثیر نانوذرات سیلیکا بر بهبود چسبندگی زمینه اپوکسی/الیاف شیشه و در نتیجه بهبود خواص مکانیکی می‌باشد [۳۵].

مقایسه بین پوسته پلیمری تشکیل شده در شکل ۸ در این کار پژوهشی و کارهای مشابه نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات تأثیری بر روند پخت عامل ترمیم نداشته است [۱۸]. به عبارت دیگر، توزیع نانوذرات سیلیکا در زمینه اپوکسی تأثیری در روند پخت عامل ترمیم نداشته است. اما حضور نانوذرات و میکروکپسول می‌تواند باعث بهبود خواص حرارتی رزین زمینه شود. زیرا جنس میکروکپسول‌های ساخته شده از پلیمر اوره- فرمالدهید می‌باشد که خواص حرارتی بالاتری نسبت به زمینه

- healable polymer matrix composites by extrinsic healing methods, *Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 6, No. 4, pp. 549-570, 2020. (in Persian فارسی).
- [10] T. Yin, L. Zhou, M. Z.Rong, M. Q. Zhang, Self-healing woven glass fabric/epoxy composites with the healant consisting of micro-encapsulated epoxy and latent curing agent, *Smart Material and Structures*, Vol. 17, 015019, 2008.
- [11] A. R. Jones, B. J. Blaiszik, S. R. White, N. R. Sottos, Full recovery of fiber/matrix interfacial bond strength using a microencapsulated solvent-based healing system, *Composites Science and Technology*, Vol. 79, pp. 1-7, 2013.
- [12] M. A. Mohammadi, R. Eslami-Farsani, H. Ebrahimnezhad-Khaljiri, S. Mirzamohammadi, M. R. Zamani, Investigating compression properties of healed sandwich structure via epoxy and TETA microcapsules, *The Biennial International Conference on Experimental Solid Mechanics*, Tehran, Iran, February 13-14, 2018. COI: WMECH04_012.
- [13] H. Ebrahimnezhad-Khaljiri, R. Eslami-Farsani, Experimental investigation of flexural properties of glass fibers- epoxy self-healable composite structures containing capsulated epoxy healing agent and NiCl₂(Imidazole)₄ Catalyst, *Journal of Industrial Textiles*, Vol. 51, No. 5, pp. 788-805, 2021.
- [14] S. B. Jagtap, M. S. Mohan, P. G. Shukla, Improved performance of microcapsules with polymer nanocomposite wall: preparation and characterization, *Polymer*, Vol. 83, pp. 27-33, 2016.
- [15] S. Daradmare, M. Pradhan, V. S. Raja, S. Parida, Parametric Studies of Formation and Morphology of Sub-Micron Sized GO Stabilized PS/GO Containers Encapsulating 8-HQ, *Polymer*, Vol. 118, pp. 116-126, 2017.
- [16] H. Ebrahimnezhad-Khaljiri, R. Eslami-Farsani, S. Arbab Chirani, Microcapsulated epoxy resin with nanosilica-urea formaldehyde composite shell, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 137, No. 16, 48580, 2020.
- [17] M. Amirabadi-Zadeh, H. Khosravi, E. Tohidlou, Preparation of silica-decorated graphene oxide nanohybrid system as a highly efficient reinforcement for woven jute fabric reinforced epoxy composites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 138, No. 2, 49653, 2021.
- [18] H. Ebrahimnezhad-Khaljiri, R. Eslami-Farsani, The tensile properties and interlaminar shear strength of microcapsules-glass fibers/epoxy self-healable composites, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 230, 106937, 2020.
- [19] E. Manfredi, A. Cohades, I. Richard, V. Michaud, Assessment of solvent capsule-based healing for woven E-glass fibre-reinforced polymers. *Smart Materials and Structures*, Vol. 24, No. 1, 015019, 2015.
- [20] M. Tripathi, J. Rahamtullah, D. Kumar, C. Rajagopal, P. K. Roy, Influence of microcapsule shell material
- بین لایه‌ای بود. همچنین در کامپوزیت حاوی ۵ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا آسیب از نوع ترک زمینه مشاهده شد.
- میزان استحکام برشی باقیمانده پس از ایجاد آسیب توسط آزمون نفوذ شبه‌استاتیک در کامپوزیت هوشمند حاوی ۰، ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا به ترتیب، ۵۰/۲، ۵۲/۸، ۶۰/۸ و ۶۰/۳ درصد است.
- بازده ترمیم در کامپوزیت‌های هوشمند حاوی ۰، ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا به ترتیب، ۵۹/۴، ۸۴/۱، ۸۹/۲ و ۱۱۸/۲ درصد است.
- ایجاد خطوط V شکل و آگلومره شدن نانوذرات سیلیکا به عنوان مکانیزم‌های تأثیرگذار در استحکام برشی کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده توسط میکروسکوپ الکترونی شناسایی شدند.

۵- مراجع

- [1] H. Ebrahimnezhad Khaljiri, R. Eslami Farsani, H. Khorsand, K. Abbas Banaie, Hybridization effect of fibers reinforcement on tensile properties of epoxy composites, *Journal of Science and Technology of Composite*, Vol. 1, No. 2, pp. 21-28, 2015. (in Persian فارسی).
- [2] R. Eslami-Farsani, H. Ebrahimnezhad-Khaljiri, *Smart epoxy composites*, J. Parameswaranpillai, H. Pulikkalparambil, S. M. Rangappa, S. Siengchin (Eds.), *Epoxy Composites: Fabrication, Characterization and Application*, pp. 349-394, Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH & Co, 2021.
- [3] B. J. Blaiszik, S. L. B. Kramer, S. C. Olugebefola, J. S. Moore, N. R. Sottos, S. R. White, Self-healing polymers and composites, *Annual Review of Materials Research*, Vol. 40, pp. 179-211, 2010.
- [4] J. Canadell, H. Goossens, B. Klumperman, Self-healing materials based on disulfide links, *Macromolecules*, Vol. 44, No. 8, pp. 2536-2541, 2011.
- [5] M. Srinivas, B. Yelamasetti, T. V. Vardhan, R. Mohammed, A critical review on self-healing composites, *Materials Today: Proceedings*, Vol. 46, pp. 890-895, 2021.
- [6] A. Kausar, Self-healing polymer/carbon nanotube nanocomposite: a review, *Journal of Plastic Film and Sheeting*, Vol. 37, No. 2, pp. 160-181, 2021.
- [7] Q. Zhang, L. Liu, C. Pan, D. Li, Review of recent achievements in self-healing conductive materials and their applications, *Journal of Materials Science*, Vol. 53, No. 1, pp. 27-46, 2018.
- [8] N. Zhong, W. Post, 2015. Self-repair of structural and functional composites with intrinsically self-healing polymer matrices: a review, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 69, pp. 226-239, 2015.
- [9] R. Eslami-Farsani, H. Ebrahimnezhad-Khaljiri, A review on healing and mechanical behaviors of self-

- 2021.
- [29] P. Dittanet, R. A. Pearson, Effect of silica nanoparticle size on toughening mechanisms of filled epoxy, *Polymer*, Vol. 53, No. 9, pp. 1890-1905, 2012.
- [30] B. Wei, S. Song, H. Cao, Strengthening of basalt fibers with nano-sio₂-epoxy composite coating, *Materials and Design*, Vol. 32, No. 8-9, pp. 4180-4186, 2011.
- [31] K. Naresh, K. Rajalakshmi, A. Vasudevan, S. Senthil Kumaran, R. Velmurugan, K. Shankar, Effect of nanoclay and different impactor shapes on glass/epoxy composites subjected to quasistatic punch shear loading, *Advances in Materials and Processing Technologies*, Vol. 4, No. 3, pp. 345-357, 2018.
- [32] G. Ragosta, M. Abbate, P. Musto, G. Scarinzi, L. Mascia, Epoxy-silica particulate nanocomposites: chemical interactions, reinforcement and fracture toughness, *Polymer*, Vol. 46, No. 23, pp. 10506-10516, 2005.
- [33] H. Ebrahimnezhad-Khaljiri, R. Eslami-Farsani, S. Talebi, Investigating the high velocity impact behavior of the laminated composites of aluminum/jute fibers- epoxy containing nanoclay particles, *Fibers and Polymers*, Vol. 21, No. 11, pp. 2607-2613, 2020.
- [34] P. Dharmavarapu, M. B. S. Sreekara Reddy, Failure analysis of silane-treated kevlar-reinforced nano-silica-toughened epoxy composite in laminar shear strength, drop load impact and drilling process, *Journal of Failure Analysis and Prevention*, Vol. 20, No. 5, pp. 1719-1725, 2020.
- [35] A. Jena, S. R. K. Prusty, B. C. Ray, Mechanical and thermal behaviour of multi-layer graphene and nanosilica reinforced glass fiber/epoxy composites, *Materials Today: Proceedings*, Vol. 33, pp. 5184-5189, 2020.
- [36] Z. Q. Yu, S. L. You, H. Baier, Effect of organosilane coupling agents on microstructure and properties of nanosilica/epoxy composites, *Polymer Composites*, Vol. 33, No. 9, pp. 1516-1524, 2012.
- on the mechanical behavior of epoxy composites for self-healing applications, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 131, No. 15, 40572, 2014.
- [21] Standard Test Method for Measuring the Damage Resistance of a Fiber-Reinforced Polymer-Matrix Composite to a Concentrated Quasi-Static Indentation Force, ASTM D6264, 2012.
- [22] M. Tripathi, R. Dwivedi, D. Kumar, P. K. Roy, Thermal activation of mendable epoxy through inclusion of microcapsules and imidazole complexes, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 55, No. 2, pp. 129-137, 2016.
- [23] T. Yin, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, G. C. Yang, Self-healing epoxy composites - preparation and effect of the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent, *Composites Science and Technology*, Vol. 67, No. 2, pp. 201-212, 2007.
- [24] M. Ghorbani, H. Ebrahimnezhad-Khaljiri, R. Eslami-Farsani, H. Vafaenezhad, The synergic effect of microcapsules and titanium nanoparticles on the self-healing and self-lubricating epoxy coatings: A dual smart application, *Surfaces and Interfaces*, Vol. 23, 100998, 2021.
- [25] P. A. Bolimowski, A. Boczkowska, Autonomous self-healing based on epoxy resin-imidazole chemistry in carbon fiber-reinforced polymer composites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 136, No. 2, 46938, 2019.
- [26] Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates, ASTM 2344, 2013.
- [27] Y. C. Yuan, Y. Ye, M. Z. Rong, H. Chen, J. Wu, M. Q. Zhang, S. X. Qin, G. C. Yang, Self-healing of low-velocity impact damage in glass fabric/epoxy composites using an epoxy-mercaptan healing agent, *Smart Materials and Structures*, Vol. 20, No. 1, 015024, 2011.
- [28] T. Prasad, S. Halder, S. S. Dhar, M. S. Goyat, Epoxy/imidazole functionalized silica epoxy nanocomposites: mechanical and fracture behaviour, *Express Polymer Letters* Vol. 15, No. 3, pp. 203-223,