

Optimization of Curing Conditions and Effect of Plasticizer Amount on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin

Marzieh Sarafrazi¹, Ahmad Reza Ghasemi^{2*}, and Masood Hamadian^{1,3}

1. Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, 2. Department of Solid Mechanics, Faculty of Mechanical Engineering, 3. Institute of Nanoscience and Nanotechnology; University of Kashan, P.O. Box 87317-51167, Iran

Received: 4 June 2020, accepted: 18 January 2021

ABSTRACT

Hypothesis: Epoxy (EP) systems, due to their unique physical and chemical properties, are one of the most widely used resins in various industries including coatings, electronic equipment and composite components in the world. Despite this widespread use, epoxies exhibit weaker toughness properties than semi-crystalline polymers due to their amorphous structure. Many factors such as the amount of softening phase, temperature, and time have a significant effect on the mechanical properties of this resin. Thus, we investigated the effect of three factors including polyurethane content (A), curing temperature (B) and time (C) on the mechanical properties and molecular structure of epoxy resin.

Methods: Response surface methodology/central composite design (RSM/CCD) was used to optimize the mechanical properties of these composites. The mechanical properties such as ultimate tensile strength and elongation-at-break of the samples were obtained by tensile test. Furthermore, the thermal properties such as glass transition temperature (T_g) and storage modulus were measured by a dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). Ultimately, a molecular dynamics simulation was used to determine the effect of annealing temperature on the interaction energy between the epoxy and polyurethane. In this respect, the chemical structure of the EP/PU composites was characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-Vis diffuse reflection (DRS) and thermogravimetric analysis (TGA).

Findings: The results showed that the T_g and mechanical properties of EP resin strongly depended upon cure temperature and plasticizer phase. The optimal values of parameters A, B and C for maximum tensile strength were 4% by weight, 100°C and 2.4 h, respectively.

Keywords:

RSM/CCD method,
epoxy-polyurethane
composite,
mechanical properties,
post curing time,
post curing temperature

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ghasemi@kashanu.ac.ir

Please cite this article using:

Sarafrazi M., Ghasemi A.R., and Hamadian M., Optimization of Curing Conditions and Effect of Weight Percentage on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 479-495, 2021.

بهینه‌سازی شرایط پخت و اثر مقدار نرم‌کننده بر خواص مکانیکی و گرمایی رزین اپوکسی

مرضیه سرافرازی^۱، احمدرضا قاسمی^{۲*}، مسعود همدانیان^۳

کاشان، دانشگاه کاشان، صندوق پستی ۵۱۱۶۷-۸۷۳۱۷:

۱- دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک ۲- دانشکده مهندسی مکانیک، گروه مکانیک جامدات،

۳- پژوهشکده علوم و فناوری نانو

دریافت: ۱۳۹۹/۳/۱۵، پذیرش: ۱۳۹۹/۱۰/۲۹

قابل دسترس در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و سوم، شماره ۶،

صفحه ۴۹۵-۴۷۹، ۱۳۹۹

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2020.1776

چکیده

فرضیه: سامانه‌های اپوکسی (EP) به دلیل خواص منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی از پر مصرف‌ترین رزین‌ها در صنایع مختلف از جمله پوشش‌دهی، تجهیزات الکترونیک و قطعات کامپوزیتی در جهان هستند. با وجود کاربرد گسترده، اپوکسی‌ها به دلیل داشتن ساختار بی‌شکل، چقرمگی ضعیف‌تری نسبت به پلیمرهای گرمانرم نیمه‌بلوری نشان می‌دهند. عوامل بسیاری از جمله مقدار فاز نرم‌کننده، دما و زمان پخت بر خواص مکانیکی رزین اپوکسی اثر معناداری دارند. در این پژوهش، اثر سه عامل مقدار پلی‌یورتان (A)، دما (B) و زمان پخت (C) بر خواص مکانیکی و ساختار مولکولی رزین اپوکسی بررسی شده است.

روش‌ها: برای بهینه‌سازی خواص مکانیکی این کامپوزیت‌ها از روش پاسخ سطح، طرح مرکب مرکزی (RSM/CCD) استفاده شد. خواص مکانیکی شامل استحکام نهایی و درصد ازدیاد طول تا پارگی با آزمون کشش به دست آمد. همچنین، خواص گرمایی همچون دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) و مدول ذخیره با آزمون دینامیکی-مکانیکی گرمایی (DMTA) مطالعه شد. در نهایت، از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای تعیین اثر دمای تاب‌کاری بر انرژی برهم‌کنش میان اپوکسی و پلی‌یورتان استفاده شد. همچنین، ساختار شیمیایی کامپوزیت‌های اپوکسی-پلی‌یورتان با آزمون‌های پراش‌سنجی پرتو X (XRD)، طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) با پاشنده انرژی پرتو X (SEM/EDX) و بازتاب نفوذی (DRS) مشخص شد. **یافته‌ها:** نتایج نشان داد، دمای انتقال شیشه‌ای و خواص مکانیکی در رزین اپوکسی به شدت به دمای پخت و مقدار فاز نرم‌کننده وابسته است. همچنین، مقادیر مطلوب پارامترهای A، B و C برای داشتن حداکثر استحکام کششی به ترتیب ۴٪ وزنی، ۱۰۰°C و ۲/۴ h به دست آمد.

واژه‌های کلیدی

روش پاسخ سطح،
کامپوزیت اپوکسی-پلی‌یورتان،
خواص مکانیکی،
دمای پس‌پخت،
زمان پس‌پخت

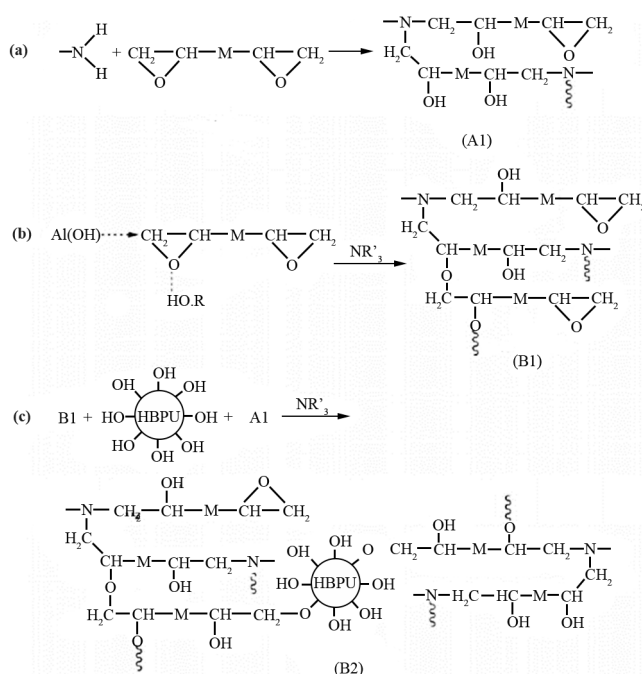
* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

ghasemi@kashanu.ac.ir

مقدمه

کردند. سپس، در نسبت‌های وزنی مختلف به رزین اپوکسی افزودند. نتایج نشان داد، وجود پلی‌یورتان می‌تواند به بهبود واکنش پخت رزین اپوکسی و چقرمه‌سازی آن کمک کند. همچنین، سازوکاری را برای واکنش پخت میان رزین اپوکسی-پلی‌یورتان-آمین در دمای 80°C پیشنهاد دادند (شکل ۱) [۲۲]. مطابق این شکل، ابتدا آمین نوع اول (عامل سخت‌کننده) با حلقه اپوکسی واکنش می‌دهد. سپس، آمین نوع دوم پس از تشکیل با ادامه واکنش به آمین نوع سوم تبدیل می‌شود که جزو واکنش‌های اصلی طی فرایند پخت است (A1). پس از آن، واکنش اتری شدن میان گروه‌های محصول A1 از واکنش اول با سایر حلقه‌های اپوکسی انجام می‌شود (B1). در نهایت، محصول مراحل ۱ و ۲ با گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح پلی‌یورتان واکنش می‌دهند [۹]. دما و زمان پخت رزین اپوکسی، اثر مهمی بر خواص مکانیکی و شیمیایی از جمله مدول یانگ و دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) دارد. T_g در پلیمرهای بی‌شکل، نشانگر دمایی است که رفتار پلیمر از حالت شیشه‌ای یا ترد و شکننده به حالت لاستیکی یا نرم درمی‌آید. Carbas و همکاران [۲۱]، اثر چرخه‌های دمای یکسان بر مدول یانگ و T_g سه نوع متفاوت از چسب اپوکسی را بررسی کردند. نتایج نشان داد هنگامی که دمای پخت نمونه نزدیک به بیشینه مقدار T_g هر یک از چسب‌ها باشد،

در سال‌های اخیر، تهیه کامپوزیت‌های پلیمری با روش‌های مختلف به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد آن‌ها جالب توجه بوده و تاکنون پژوهش‌های بسیاری در این زمینه انجام شده است. از میان پلیمرهای موجود، رزین اپوکسی به دلیل خواص مکانیکی و شیمیایی مطلوب، در صنایع بسیاری مانند چسب، پوشش و قطعات الکترونیکی به طور گسترده به کار گرفته می‌شود [۷-۱]. اما ماهیت شکننده، مقاومت کم آن به انتشار ترک و قدرت فشردگی کم، کاربرد این رزین را در کالاهایی محدود کرده است که به استحکام زیادی نیاز دارند [۸-۱۰]. تاکنون پژوهش‌های مختلفی برای بهبود خواص مکانیکی این رزین انجام شده است، از این بررسی‌ها، می‌توان به استفاده از فاز دوم لاستیکی (نرم‌کننده) در ماتریس اپوکسی با استفاده از روش‌های تجربی متفاوت اشاره کرد [۴]. ترکیبات متفاوتی از جمله پلی‌اتیلن گلیکول و پلی‌یورتان مطالعه شده‌اند [۵]. از این میان، پلی‌یورتان‌ها به دلیل‌های مختلف مانند انعطاف‌پذیری مناسب، مقاومت شیمیایی، استحکام ضربه‌ای، مقاومت سایشی و چسبندگی عالی، تنوع ترکیب اجزای تشکیل‌دهنده و ساختار شیمیایی توجه ویژه‌ای را جلب کرده‌اند [۴]. پلی‌یورتان‌ها به طور گسترده در مواد بسیاری همچون الیاف، پوشش، چسب، چرم و مواد کامپوزیت کاربرد دارند. اما مدول کشسانی و مقاومت گرمایی کم، کاربرد آن‌ها را محدود کرده است. مطالعات بسیاری نشان داده است، کامپوزیت اپوکسی-پلی‌یورتان در مقایسه با رزین اپوکسی خالص خواص مکانیکی و عملکرد دینامیکی بهتری دارد [۱۱-۱۸]. نتایج بررسی اثر پلی‌یورتان بر چقرمه‌سازی رزین اپوکسی نشان داد، استفاده از ۲۵٪ وزنی پلی‌یورتان موجب افزایش چشمگیر انرژی شکست (از 2 kJ/m^2 به 14 kJ/m^2) شده است [۱۹]. همچنین گزارش شد، با افزودن ۵-۱۵٪ وزنی پلی‌یورتان (حاصل از واکنش دی‌فنیل‌تان دی‌ایزوسیانات و پلی‌اتر دی‌ال‌های پلی‌اتیلن گلیکول) و دی‌ال‌هایی با وزن‌های مولکولی مختلف) به رزین اپوکسی، خواص مکانیکی بهبود می‌یابد. نتایج نشان داد، هر چقدر پیوند میان این دو شبکه پلیمری (رزین اپوکسی و پلی‌یورتان) قوی‌تر باشد، جدایش فاز کمتر و چسبندگی بین سطحی بیشتر می‌شود. در نتیجه، خواص مکانیکی مانند چقرمگی شکست بهبود می‌یابد. افزون بر این، ساختار شیمیایی پلی‌یورتان، یکی دیگر از عوامل اثرگذار بر خواص مکانیکی، پایداری گرمایی و چقرمگی شکست کامپوزیت اپوکسی-پلی‌یورتان است [۲۰]. گروهی از پژوهشگران با افزودن ۱۰٪ وزنی پلی‌یورتان دارای شاخه‌های جانبی فراوان به رزین اپوکسی، استحکام کششی را از $28/6 \text{ MPa}$ به $31/9 \text{ MPa}$ و درصد ازدیاد طول را از ۱/۲٪ به ۲/۱٪ افزایش دادند [۲۱]. آن‌ها، ابتدا پلی‌یورتان پرشاخه را در آزمایشگاه سنتز



شکل ۱- سازوکار واکنش پخت رزین اپوکسی اصلاح شده با پلی‌یورتان پرشاخه [۲۲].

Fig. 1. The curing reaction mechanism of the high branch polyurethan modified epoxy resin [22].

0.99 g/cm^3 ، به دلیل مقاومت مکانیکی زیاد و سمی نبودن، آماده (به حالت مایع) و بدون نیاز به خالص‌سازی، از شرکت Parseshen خریداری شد.

دستگاه‌ها

دستگاه مولد امواج فراصوت Bandeline مدل Ms72 3000 ساخت آلمان با توان خروجی حداکثر 600 W برای تولید امواج فراصوت به کار گرفته شد. الگوهای XRD با پراش سنج پرتو X مدل Xpertpro MPD ساخت شرکت Philips با استفاده از پرتونگاری $\text{Cu K}\alpha$ فیلترشده با Ni ثبت شدند. عکس‌های SEM با میکروسکوپ الکترونی مدل LEO VP 1450 با ولتاژ 15 kW گرفته شدند. نمونه‌های پلیمری با غوطه‌وری لایه‌های نازک کامپوزیت‌های رزین اپوکسی درون نیتروژن مایع به مدت حدود 5 min و شکستن آن، برای تصویربرداری آماده شدند. طیف‌های زیرقرمز با طیف‌سنج Shimadzu ثبت شدند. خواص مکانیکی نمونه‌های دمبلی شکل مطابق استاندارد ASTM D638 با دستگاه Universal مدل TB1 ساخت شرکت کوپا تهران و اعمال نیرو با سرعت 5 mm/min بررسی شدند.

روش‌ها

Box و همکاران [25] روش پاسخ سطح (RSM) را در دهه 1950 طراحی کردند که به دلیل کاربردهای مختلف آن به سرعت توسعه یافت. برتری اصلی این روش، کاهش تعداد آزمایش‌هایی است که به چند متغیر و برهم‌کنش میان آن‌ها وابسته است. RSM، اثر متغیرهای مستقل بر متغیرهای پاسخ را مشخص می‌کند. پیش از آغاز بحث درباره قوانین و کاربردهای این روش در بهینه‌سازی خواص کششی رزین اپوکسی، لازم است، برخی واژه‌های مهم در این روش توضیح داده شود. طراحی آزمایش، تعداد آزمایش‌هایی است که با این روش پیش‌بینی می‌شود و به دو حد بالا و پایین متغیرهای مستقل ورودی وابسته است که مثال‌هایی از آن عبارت از طرح‌های مرکب مرکزی، Box-Behnken و Dohlert هستند. متغیرهای مستقل یا عامل‌ها، متغیرهای ورودی مستقلی هستند که به‌طور مستقل از یکدیگر تغییر می‌کنند. متغیرهای وابسته یا پاسخ‌ها، متغیرهای خروجی که تحت تأثیر چند متغیر مستقل‌اند. باقی‌مانده، تفاوت میان نتایج تجربی و محاسبه‌شده برای مجموعه مشخصی از شرایط بوده و مقدار کم آن برای دست‌یابی به مدل ریاضی خوب لازم است. برای کسب اطلاعات بیشتر در این باره به دو مرجع 30 و 31 مراجعه شود.

مدول یانگ در بیشترین مقدار قرار می‌گیرد و چسب بهترین خواص را نشان می‌دهد.

با توجه به مطالعات انجام‌شده می‌توان نتیجه گرفت، دما و زمان پخت و مقدار پلی‌یورتان از عوامل اثرگذار بر خواص ساختاری و مکانیکی رزین اپوکسی هستند. بر اساس مطالعات انجام‌شده تاکنون هیچ گزارشی درباره مطالعه هم‌زمان این سه عامل بر خواص مکانیکی این رزین انجام نشده است. برای دست‌یابی به بهترین خواص مکانیکی کامپوزیت اپوکسی-پلی‌یورتان با کمترین مقدار فاز تقویت‌کننده، بهینه‌سازی شرایط ساخت عامل بسیار مهمی است که باید در نظر گرفته شود. نرم‌افزار طراحی آزمایش DOE یکی از بهترین روش‌های شناخته‌شده آماری برای مطالعه هم‌زمان عواملی است که می‌توانند بر نتایج نهایی هر طراحی اثرگذار باشند. روش پاسخ سطح (RSM)، روش طراحی آزمایش مؤثر برای مواجهه با پاسخ‌های آزمایش ناشی از چند متغیر است. این روش کمک می‌کند تا بهترین ترکیب از عامل‌های مربوط به فرایند تولید محصول، با هزینه و زمان کمتر شناسایی شود و در نتیجه بازدهی و کارایی سامانه افزایش یابد. این نتایج پیشنهاد می‌کند، برای مطالعه وابسته یا مستقل بودن این عامل‌ها بر خواص مکانیکی رزین اپوکسی، روش RSM/CCD می‌تواند مفید باشد [29-23].

هدف پژوهش حاضر، تقویت رزین اپوکسی با افزودن پلی‌یورتان به‌عنوان نرم‌کننده و بررسی خواص مکانیکی نظیر استحکام نهایی و درصد افزایش طول بود. در این پژوهش، عامل‌های مؤثر بر خواص مکانیکی رزین اپوکسی شامل دما، زمان و مقدار پلی‌یورتان با نرم‌افزار طراحی آزمایش و روش پاسخ سطح / طرح مرکب مرکزی مطالعه شد. آزمون دینامیکی-مکانیکی گرمایی نیز روی برخی از نمونه‌ها انجام و دمای انتقال شیشه‌ای و مدول ذخیره بررسی شد. برای شناسایی ساختار شیمیایی نمونه بهینه کامپوزیت اپوکسی-پلی‌یورتان از الگوی XRD، طیف FTIR و عکس‌های SEM استفاده شد. همچنین در بخش نظری، روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نیز برای مطالعه اثر دما بر انرژی برهم‌کنش میان اپوکسی و پلی‌یورتان به کار گرفته شد.

تجربی

مواد

رزین اپوکسی (EP) استفاده‌شده در این مطالعه با کد تجاری KER 828 ساخت شرکت Kumha با چگالی 1160 kg/cm^3 و جرم مولی $190-184$ بود. همچنین، عامل پخت ایزوفوران دی‌آمین (KH 816)، از شرکت Kukdo خریداری شد. کیلر پلی‌یورتان نیمه‌مات (PML 99) با گرانروی

طراحی آزمایش

جدول ۱- سطوح مختلف عوامل در کامپوزیت اپوکسی-پلی‌یورتان.

Table 1. The different levels of factors in EP/PU composite.

Variables	Symbol code	- α	+ α
Polyurethane (wt%)	A	0	20
Temperature (°C)	B	80	120
Time (h)	C	2	4

در این معادله N ، n ، n_c به ترتیب، تعداد کل آزمایش‌ها، تعداد عامل‌ها و نقاط محوری هستند. این طراحی با سه متغیر به ۲۰ آزمایش نیاز دارد (جدول ۲). خواص کششی همچون استحکام نهایی و درصد ازدیاد طول به‌عنوان متغیرهای پاسخ، با استفاده از تحلیل واریانس ANOVA ارزیابی شدند. در نهایت، با انجام سه آزمایش در سطح عامل بهینه، نتایج تجربی با نتایج پیش‌بینی شده با نرم‌افزار مقایسه شدند.

عوامل زیادی بر خواص مکانیکی رزین اپوکسی اثرگذارند که ارزیابی هر یک از این عامل‌ها به‌تنهایی، به دلیل هزینه بسیار زیاد و تعداد آزمایش‌های لازم فراوان، امری ناممکن است. بدین منظور در این مطالعه، از نرم‌افزار Design Expert 10.0.0 برای طراحی، مدل‌سازی ریاضی و بهینه‌سازی استفاده شده است. روش طرح مرکب مرکزی (CCD) برای بررسی اثر سه متغیر مقدار پلی‌یورتان، دما و زمان پخت بر خواص مکانیکی رزین اپوکسی به‌کار گرفته شد. محدوده تغییرات این سه عامل با تغییر دامنه آلفا، در جدول ۱ آمده است. مقدار پلی‌یورتان، B دمای پخت و C نیز زمان پخت است. در روش RSM/ CCD تعداد کل آزمایش‌ها، براساس معادله (۱) به‌دست می‌آید:

$$N = 2^n + 2n + n_c \quad (1)$$

جدول ۲- طراحی آزمایش برای کامپوزیت اپوکسی-پلی‌یورتان.

Table 2. Experimental design matrix for epoxy-polyurethane (EP/PU) composite.

Standard (Std)	PU (wt%)	Temperature (°C)	Time (h)	UTS (MPa)	Elongation (%)
15	10.0	100.0	3.0	39.0± 0.8	3.1± 0.5
14	10.0	100.0	4.0	29.2± 0.9	3.1± 0.7
17	10.0	100.0	3.0	35.4± 0.5	2.5± 0.3
4	15.9	111.9	2.4	30.6± 1.1	2.1± 0.6
2	15.9	88.1	2.4	32.3± 1.0	1.9± 0.1
12	10.0	120.0	3.0	27.9± 1.5	2.8± 0.2
10	20.0	100.0	3.0	23.5± 0.6	2.0± 0.4
8	15.9	111.9	3.6	27.4± 0.1	1.9± 0.8
16	10.0	100.0	3.0	37.1± 0.8	3.2± 0.0
18	10.0	100.0	3.0	38.5± 0.4	2.6± 0.2
20	10.0	100.0	3.0	38.5± 0.5	22.6± 0.1
1	4.0	88.1	2.4	44.1± 1.4	2.9± 0.5
19	10.0	100.0	3.0	38.9± 1.0	2.5± 0.6
11	10.0	80.0	3.0	32.9± 0.8	1.9± 1.0
6	15.9	88.1	3.6	29.7± 1.3	1.8± 0.9
13	10	100.0	2.0	35.6± 0.6	2.6± 1.1
3	4.0	111.9	2.4	40.8± 0.9	3.2± 0.7
7	4.0	111.9	3.6	36.6± 1.3	2.6± 1.3
5	4.0	88.1	3.6	33.4± 1.1	3.1± 0.8
9	0.0	100	3.0	43.9± 0.3	2.5± 0.1

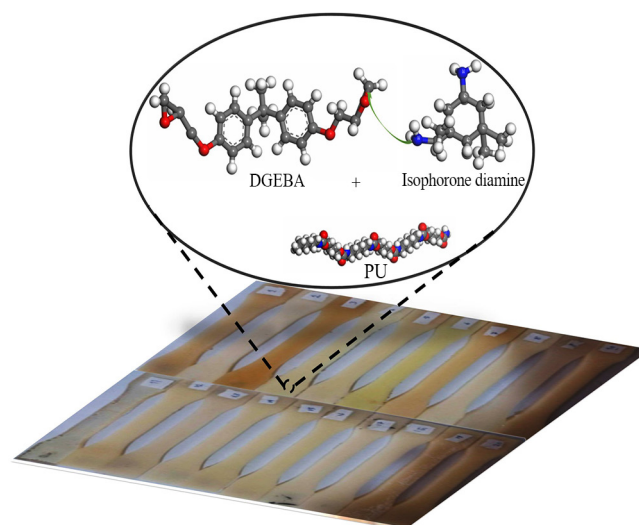
تهیه کامپوزیت اپوکسی-پلی‌یورتان

با توجه به جدول طراحی، هنگام ساخت هر نمونه، مقدارهای مشخصی از پلی‌یورتان به ۲۰ g اپوکسی افزوده و برای همگن‌سازی، به مدت ۴ h در دمای محیط، روی همزن مغناطیسی همزده شد. مخلوط حاصل به مدت ۲۰ min درون خشکانه مجهز به پمپ خلأ قرار داده شد تا حباب‌زدایی شود. سپس، مخلوط درون قالب‌های سیلیکونی ریخته شد و پس از ۱ h پخت در دمای محیط، در دما و زمان مشخص درون گرم‌خانه قرار گرفت تا واکنش پخت کامل شود. در نهایت، آزمون کشش روی نمونه‌های دمبلی شکل انجام شد (شکل ۲).

نتایج و بحث

نتایج حاصل از آزمون کشش بر اساس جدول ۲ در نرم‌افزار طراحی آزمایش وارد و در نهایت RSM با تحلیل نتایج و آزمون ANOVA ارزیابی شد. بر اساس نتایج، معادله چندجمله‌ای درجه دوم برای ارتباط میان عامل‌ها و پاسخ، با استفاده از روش رگرسیون حداقل مربعات به دست آمد. روش رگرسیون حداقل مربعات، روش رگرسیون چندگانه برای تطبیق دادن مدل ریاضی به مجموعه داده‌های تجربی است. پس از تحلیل رگرسیون چندگانه، نتایج نشان داد، مدل رگرسیون برای خواص کششی نمونه با مؤلفه‌های کدگذاری شده به صورت معادله‌های (۲) و (۳) است:

$$(2) \quad \text{استحکام کششی} = +37/81 - 5/07A - 0/9B - 2/3C - 0/48AB + 1/13AC + 0/73BC - 0/93A^2 - 2/11B^2 - 1/42C^2$$



شکل ۲- تهیه کامپوزیت اپوکسی-پلی‌یورتان.

Fig. 2. Preparation of epoxy/polyurethane composite.

$$(3) \quad \text{درصد افزایش طول} = +2/85 + 0/58A - 0/051B + 0/12C - 0/051AB - 0/13AC - 0/23BC - 7/34E - 0/03A^2 - 0/23B^2 - 0/23C^2$$

در این معادله‌ها، A متغیر درصد پلی‌یورتان، B دما و C زمان پخت است.

اعتبارسنجی مدل

برای مطالعه مشارکت هر یک از عامل‌ها و اعتبارسنجی مدل، از تحلیل واریانس ANOVA استفاده شد. جدول‌های ۳ و ۴، نتایج مدل RSM برای درصد ازدیاد طول و استحکام نهایی نمونه‌های آزمون شده را نشان می‌دهند. معنادار بودن مدل پیش‌بینی شده و اثر برهم‌کنش آن‌ها بر اساس مقدار P (p-value) ارزیابی شد. در واقع، اگر مقدار P پارامتری کمتر از ۰/۰۵ باشد، تغییرات آن بر مدل مؤثر بوده و اگر بیش از ۰/۱ باشد، تغییرات بی‌اثر است. همچنین ضریب هم‌بستگی مدل، مقدار تغییرات پاسخ را نشان می‌دهد که می‌توان به کمک آن دقت مدل توجیه شود. هر چقدر مقدار آن به ۱ نزدیک‌تر باشد، قابلیت آن مدل در توجیه تغییرات پاسخ بیشتر است. همان‌طور که در این جدول‌ها آمده است، مقدار R² برای خواص کششی نزدیک به ۱ است. همچنین، عامل عدم برازش که مقدار خطا را در مدل نشان می‌دهد، نباید معنی‌دار باشد. مطابق نتایج حاصل از این جدول‌ها مقدار این پارامتر کمتر از ۰/۱ است. دقت مدل از نسبت سیگنال به نوفه (noise) محاسبه می‌شود و مقدار بیش از ۴ آن مطلوب است. مقدار آن برای درصد ازدیاد طول و استحکام نهایی به ترتیب ۶/۶۸ و ۱۰/۸۳ به دست آمد. تمام موارد بیان شده نشان می‌دهد، مدل‌های پیش‌بینی شده در توافق خوبی با داده‌های واقعی هستند.

نمودار احتمال نرمال برحسب مقدارهای باقی مانده و پیش‌بینی شده با نرم‌افزار در برابر مقادیر واقعی به ترتیب برای استحکام نهایی و درصد ازدیاد طول در شکل ۳ نشانگر وجود نقطه‌ها روی خط، توزیع یکنواخت خطاها و در نتیجه کفایت مدل است. با توجه به نمودار، تطابق نزدیک مقادیر مشاهده شده با پیش‌بینی شده، نشانگر هم‌بستگی بسیار خوب نتایج است. همان‌طور که دیده می‌شود، مقادیر پیش‌بینی شده و تجربی حول خط راست ۴۵° توزیع شده‌اند که بیانگر قابلیت زیاد مدل در پیش‌بینی پاسخ است.

اثر هم‌زمان سه عامل بر استحکام نهایی

پاسخ سطح نشان داده شده در شکل نمایانگر اثر عامل‌ها بر استحکام نهایی است. شکل‌های ۴ و ۵ نشان می‌دهند، مقادیر این پاسخ‌ها به وضوح با کاهش دما، مقدار پلی‌یورتان و زمان، افزایش می‌یابد. در واقع، با افزودن فاز نرم، بخشی از زمینه سخت اپوکسی با بخش نرم پلی‌یورتان جایگزین می‌شود. در نتیجه، هر چقدر مقدار پلی‌یورتان

جدول ۳- تحلیل واریانس ازدیاد طول تا پارگی در کامپوزیت اپوکسی-پلی‌یورتان.

Table 3. Analysis of variance for elongation at break of EP/PU composite.

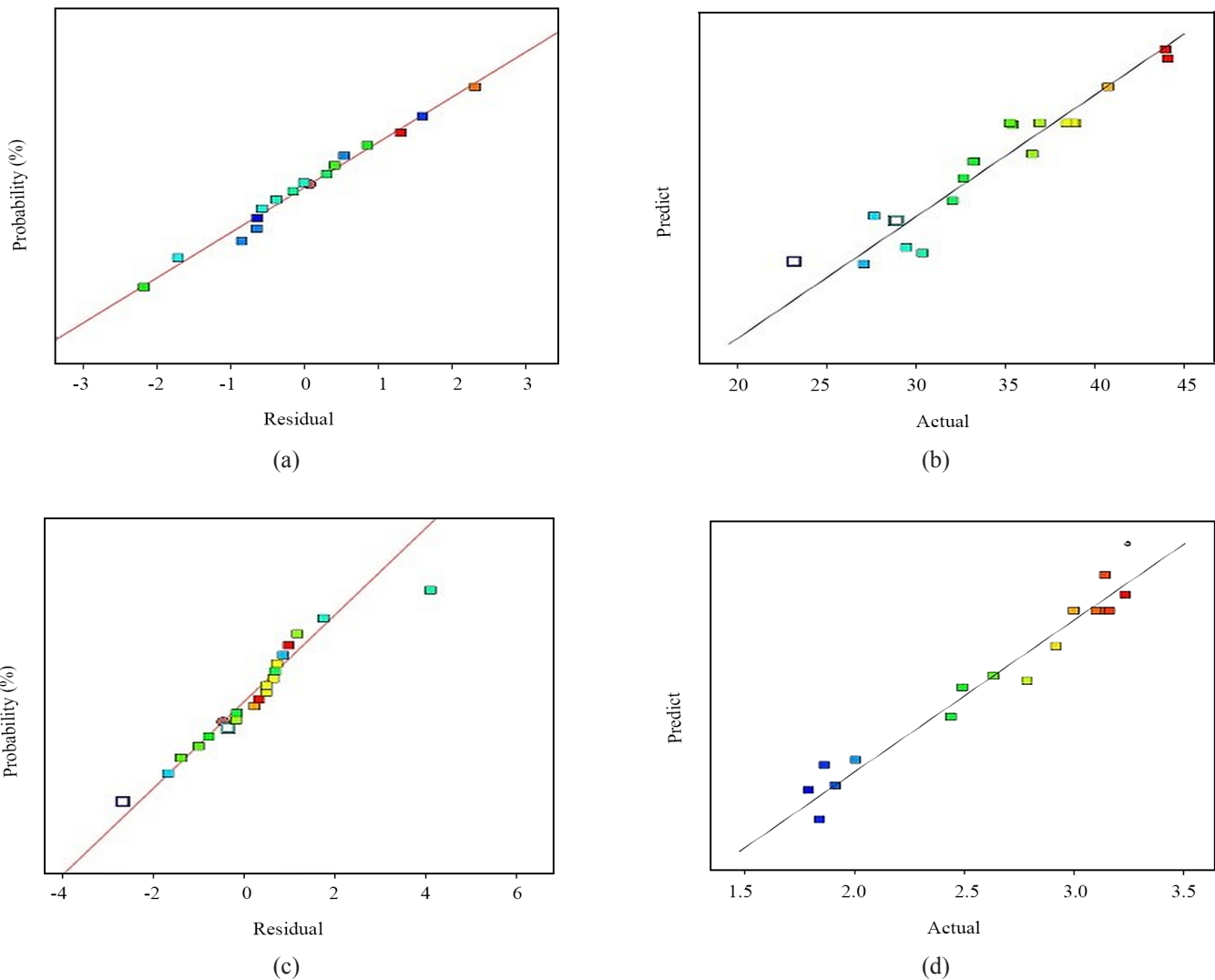
Source	Sum of squares	F	Mean square	F-value	P-value
Model	3.63	9	0.4	4.25	< 0.0269 significant
A-A	2.49	1	2.49	26.19	0.0009
B-B	0.029	1	0.029	0.3	0.5984
C-C	0.2	1	0.2	2.09	0.1867
AB	0.015	1	0.015	0.16	0.6992
AC	0.096	1	0.096	1.01	0.3445
BC	0.22	1	0.22	2.34	0.1644
A ²	4.527e ^{-0.004}	1	4.527e ^{-0.004}	4.765e ^{-0.003}	0.9467
B ²	0.70	1	0.70	7.40	0.0262
C ²	0.50	1	0.50	5.31	0.0501
Residual	0.76	8	0.095	-	-
Lack of fit	0.26	3	0.088	0.89	0.5074 not significant
Pure error	0.50	5	0.099	-	-
Cor total	4.39	17	-	-	-

بیشتر شود، مقدار کاهش استحکام نهایی نیز بیشتر می‌شود. شکل ۶ همان‌طور که دیده می‌شود، در دما و زمان کمتر مقدار استحکام نهایی، نیز اثر هم‌زمان دو عامل دما و زمان را بر استحکام نهایی نشان می‌دهد، بیشترین مقدار است.

جدول ۴- تحلیل واریانس استحکام نهایی در کامپوزیت اپوکسی-پلی‌یورتان.

Table 4. Analysis of variance for ultimate tensile strength of EP/PU composite.

Source	Sum of squares	F	Mean square	F-value	P-value
Model	541.98	9	60.22	11.83	< 0.0003 significant
A (%)	351.69	1	351.69	69.09	0.0001
B (T)	11.12	1	11.12	2.19	0.1701
C (time)	72.01	1	72.01	14.15	0.0037
AB	1.88	1	1.88	0.37	0.5567
AC	10.22	1	10.22	2.01	0.1870
BC	4.22	1	4.22	0.83	0.3840
A ²	12.37	1	12.37	2.43	0.15
B ²	64.11	1	64.11	12.59	0.0053
C ²	29.02	1	29.02	5.7	0.0381
Residual	50.91	10	5.09	-	-
Lack of fit	41.07	5	8.21	4.17	0.0714 not Significant
Pure error	9.84	5	1.97	-	-
Cor total	592.88	19	-	-	-



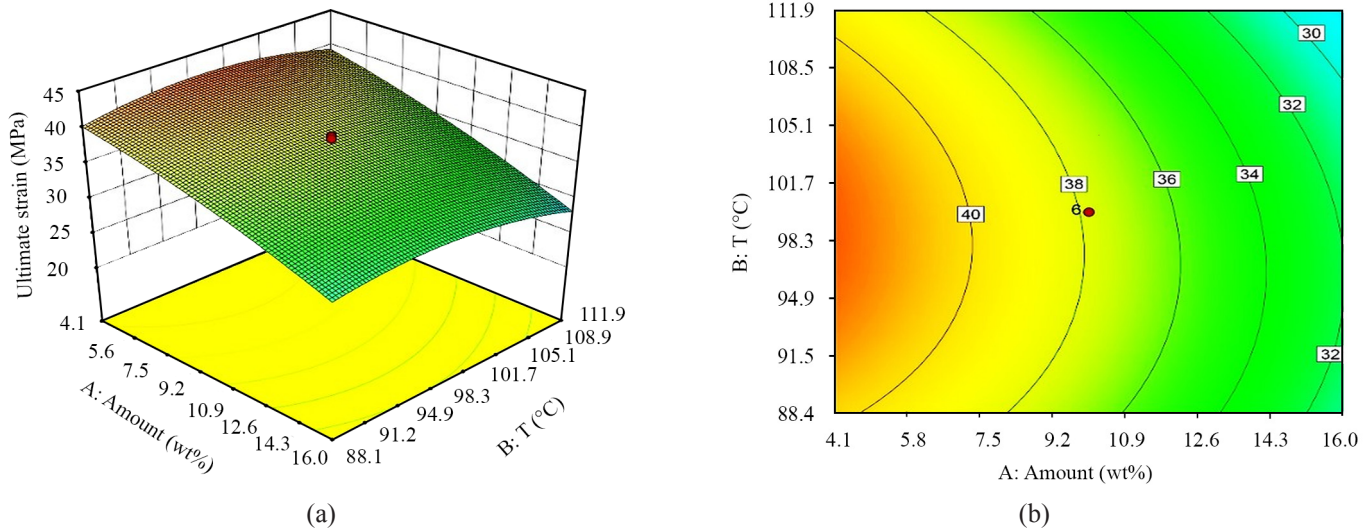
شکل ۳- نمودار احتمال نرمال مقدار باقی مانده و پیش‌بینی شده برحسب مقادیر واقعی: (a)، (b) استحکام کششی نهایی و (c)، (d) ازدیاد طول تا پارگی.

Fig. 3. Normal probability plot of the residuals and plots of predicted versus actual values for: (a), (b) ultimate tensile strength and (c), (d) elongation at break.

ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌ها نشان داده شده است. از این نمودار می‌توان دریافت، با افزایش دما تا 100°C و افزایش زمان پخت تقریباً تا ۳ h، درصد ازدیاد طول تا پارگی، ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. دلیل افزایش این متغیر پاسخ با افزایش مقدار پلی‌یورتان را می‌توان به افزایش بخش نرم پلی‌یورتان نسبت داد. افزایش بخش‌های انعطاف‌پذیر در سامانه موجب کاهش سختی کامپوزیت اپوکسی- پلی‌یورتان می‌شود. همچنین، علت کاهش را می‌توان به افزایش دما نسبت داد. زیرا با افزایش دما، واکنش پخت سریع‌تر اتفاق می‌افتد و همین موضوع باعث رشد بیشتر ترک، کاهش برهم‌کنش میان دو

اثر هم‌زمان سه عامل بر درصد ازدیاد طول تا پارگی

نتایج تغییرات ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌های آزمون کشش در اثر تغییر دو عامل پلی‌یورتان و دما در شکل ۷ نشان داده شده است. با توجه به شکل، با افزایش مقدار پلی‌یورتان در محیط، درصد ازدیاد طول تا پارگی در محیط افزایش یافته است. همچنین با افزایش دما، درصد ازدیاد طول تا پارگی تا حدی افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. شکل ۸، اثر هم‌زمان دو عامل مقدار پلی‌یورتان به زمان پخت را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، اثر این دو عامل همانند شکل ۷ است. در شکل ۹ نیز اثر هم‌زمان دما و زمان پخت بر درصد



شکل ۴- نمودارهای (a) سه‌بعدی و (b) دوبعدی اثر درصد پلی‌یورتان و دمای پس‌پخت بر استحکام کششی نهایی.

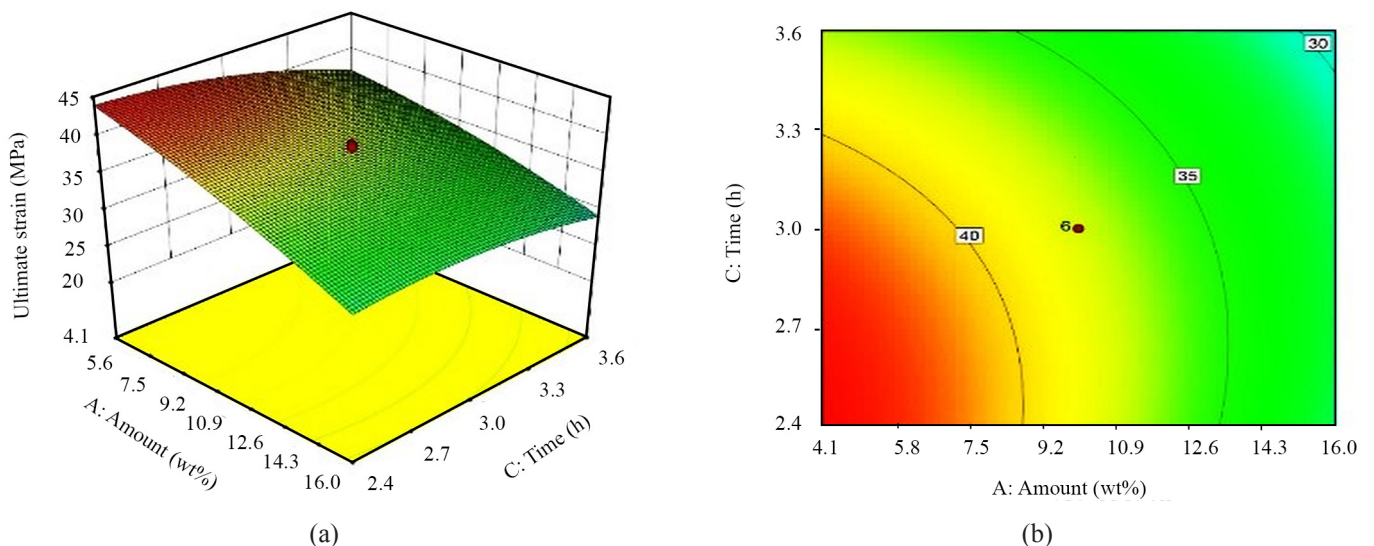
Fig. 4. 3D Surface (a) and 2D contour plots (b) for the effect of polyurethane percentage and post-curing temperature on ultimate tensile strength.

که نتایج در **جدول ۵** آمده است. مطابق جدول، بهترین عملکرد کامپوزیت EP-PU در ۴٪ وزنی پلی‌یورتان، دمای ۱۰۰°C و زمان ۲/۴ h، با نرم‌افزار پیشنهاد شده است. براساس این شرایط، سه نمونه تهیه و آزمایش شدند. درصد خطای مقدار پیش‌بینی شده و میانگین حاصل از داده‌های تجربی در جدول آمده است. درصد خطای مقدار پیش‌بینی شده و تجربی برای درصد ازدیاد طول تا پارگی و استحکام

رزین و در نتیجه کاهش خواص کششی کامپوزیت اپوکسی-پلی‌یورتان می‌شود.

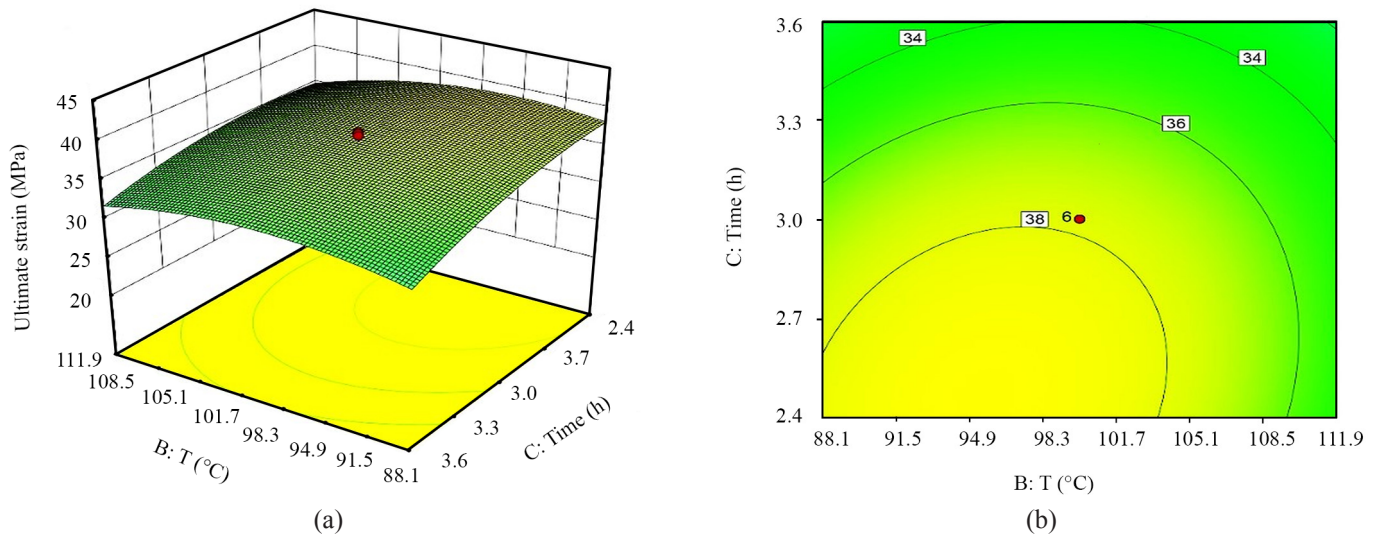
بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی

در این مرحله، خواص کششی نمونه‌های آزمایش‌شده در محدوده تعریف‌شده برای متغیرها، با نرم‌افزار طراحی آزمایش مشخص شد



شکل ۵- نمودارهای (a) سه‌بعدی و (b) دوبعدی اثر درصد پلی‌یورتان و زمان پس‌پخت بر استحکام کششی نهایی.

Fig. 5. 3D Surface (a) and 2D contour plots (b) for the effect of polyurethane percentage and post-curing time on ultimate tensile strength.



شکل ۶- نمودارهای (a) سه بعدی و (b) دوبعدی اثر دما و زمان پس پخت بر استحکام کششی نهایی.

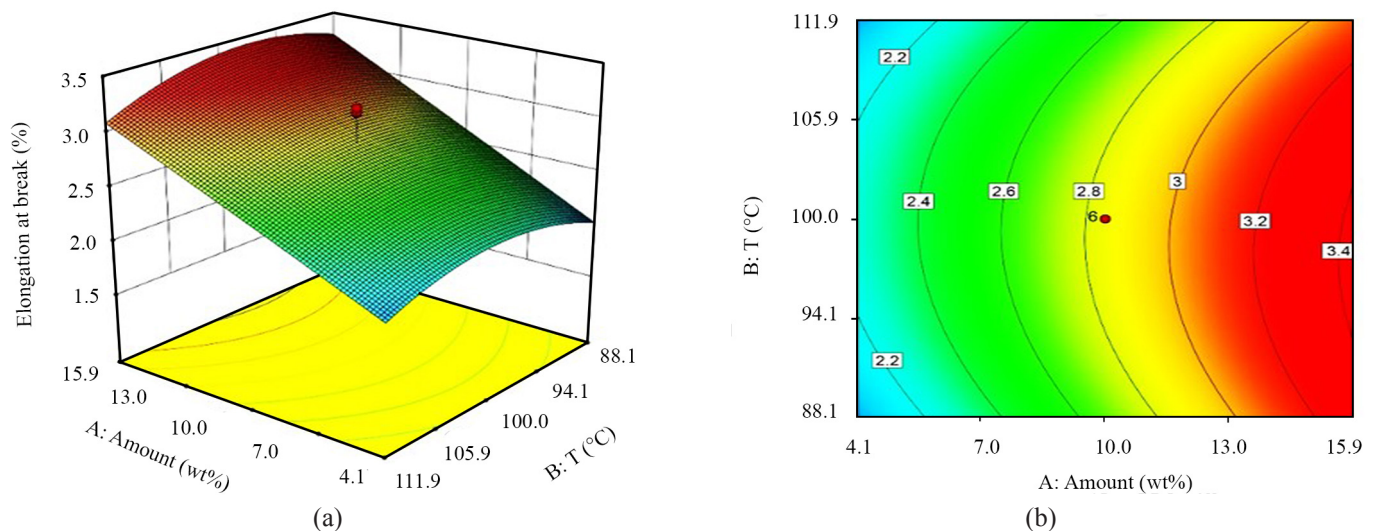
Fig. 6. 3D Surface (a) and 2D contour plots (b) for the effect of post-curing temperature and post-curing time on ultimate tensile strength.

شیشه‌ای رزین اپوکسی انجام شد. بدین منظور، نمونه‌های ۹، ۱۵، ۱۰ و ۱۲ در جدول ۲، به عنوان نمونه استاندارد انتخاب شدند. جدول ۶ مدول ذخیره (مدول کشسانی) و دمای انتقال شیشه‌ای را نشان می‌دهد که حاصل تقسیم مدول گرانو به مدول کشسان است. دمای انتقال شیشه‌ای در پلیمرها نشانگر دمایی است که رفتار پلیمر از حالت شیشه‌ای یا ترد به حالت لاستیکی یا نرم درمی‌آید. با افزایش مقدار

نهایی کمتر از ۵٪ به دست آمد که می‌توان گفت، مدل پیشنهادی به کمک نرم افزار دقیق بود.

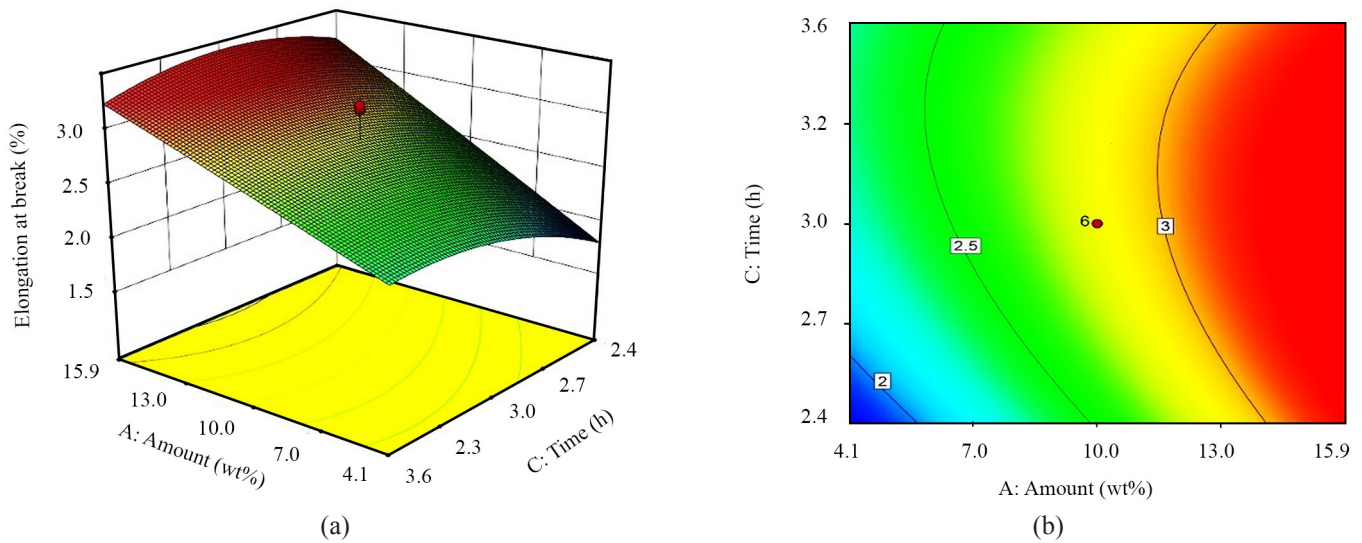
آزمون دینامیکی-مکانیکی گرمایی

آزمون دینامیکی-مکانیکی گرمایی (DMTA) برای مطالعه دقیق تر اثر دمای پخت و مقدار پلی یورتان بر مدول ذخیره و دمای انتقال



شکل ۷- نمودارهای (a) سه بعدی و (b) دوبعدی اثر درصد پلی یورتان و دمای پس پخت بر ازدیاد طول تا پارگی.

Fig. 7. 3D Surface (a) and 2D contour plots (b) for the effect of polyurethane percentage and post-curing temperature on elongation at break.

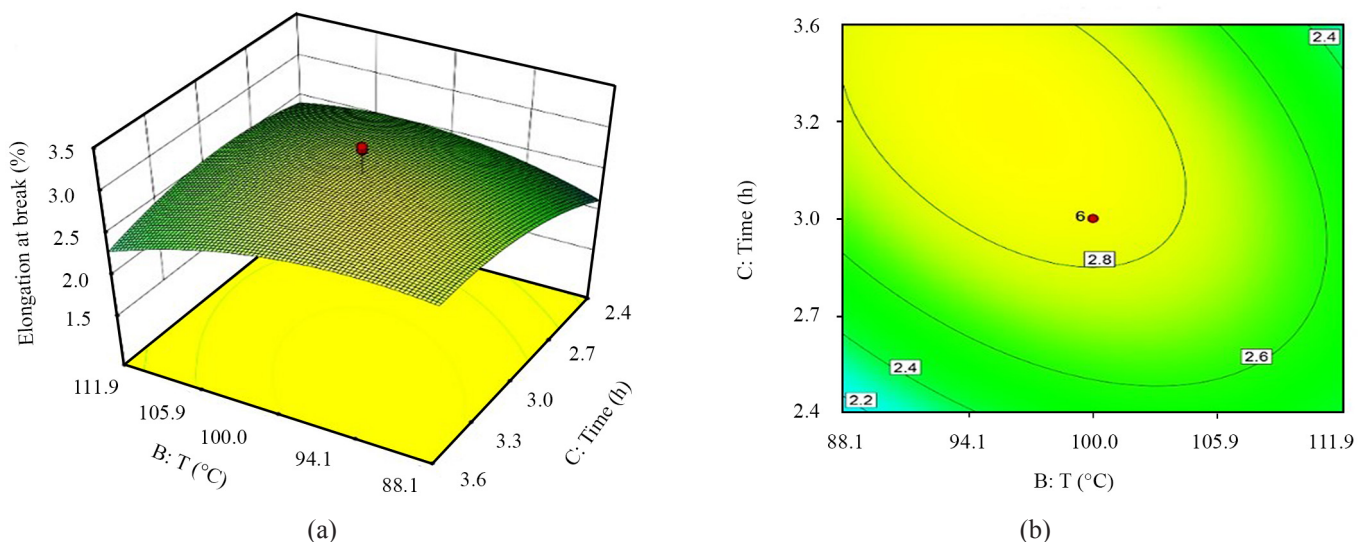


شکل ۸- نمودارهای (a) سه‌بعدی و (b) دوبعدی اثر درصد پلی‌یورتان و زمان پس‌پخت بر ازدیاد طول تا پارگی.

Fig. 8. 3D Surface (a) and 2D contour plots (b) for the effect of polyurethane percentage and post-curing time on elongation at break.

شیشه‌ای در 100°C ، با افزایش مقدار پلی‌یورتان، نسبت به نمونه اپوکسی خالص، تا ۱۰٪ وزنی پلی‌یورتان افزایش و سپس کاهش می‌یابد. مقدار دمای انتقال شیشه‌ای اپوکسی خالص $64/6^{\circ}\text{C}$ بود که این مقدار با افزودن ۱۰٪ وزنی پلی‌یورتان به $65/8^{\circ}\text{C}$ افزایش یافت. همچنین، دمای انتقال شیشه‌ای با افزودن ۲۰٪ وزنی پلی‌یورتان در همین دما، به $63/5^{\circ}\text{C}$ کاهش یافت. علت افزایش اندک دمای انتقال

پلی‌یورتان در دمای 100°C ، مقدار مدول کشسانی کاهش می‌یابد، در حالی که مقدار مدول کشسانی نمونه اپوکسی خالص در بیشترین مقدار است. این پدیده را می‌توان به وجود پلی‌یورتان به‌عنوان فاز نرم‌کننده نسبت داد. افزون بر این، اثر افزایش دمای پخت بر نمونه دارای ۱۰٪ پلی‌یورتان نیز مطالعه شده است. نتایج نشان داد، با افزایش دما مدول کشسانی کاهش می‌یابد. همچنین مقدار دمای انتقال



شکل ۹- نمودارهای (a) سه‌بعدی و (b) دوبعدی اثر دما و زمان پس‌پخت بر درصد ازدیاد طول تا پارگی.

Fig. 9. 3D Surface (a) and 2D contour plots (b) for the effect of post-curing temperature and post-curing time on elongation at break.

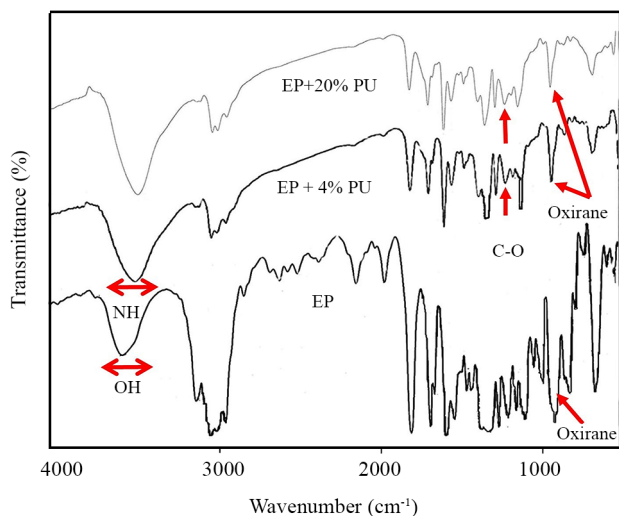
گروه‌های CN و NH یورتان نسبت داده شد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، با افزایش مقدار پلی‌یورتان، شدت پیک مربوط به گروه اکسیران حلقه اپوکسی کاهش می‌یابد که علت آن را می‌توان به افزایش برهم‌کنش میان حلقه اپوکسی و گروه‌های هیدروکسیل موجود در ساختار پلی‌یورتان نسبت داد.

میکروسکوپی الکترون پویشی

عکس برداری میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) برای درک بهتر از وجود فاز نرم‌کننده پلی‌یورتان و اثر آن بر خواص مکانیکی پلیمر انجام شد. گفتنی است، شکل ۱۱ عکس از سطح شکست نمونه‌های کششی است. در شکل ۱۱- (a) مربوط به نمونه اپوکسی خالص، دایره‌هایی که در بالای تصویر دیده می‌شود، به حفره‌ها و حباب‌های هوای موجود در لبه‌های نمونه مربوط هستند. به جز از آن‌ها، سطح شکست اپوکسی هموار و بدون چین‌خوردگی بوده که حاکی از رشد سریع و ناگهانی ترک در این ماده است. در شکل ۱۱- (b)، مربوط به نمونه بهینه اپوکسی دارای ۴٪ وزنی پلی‌یورتان، سطح شکست پلیمر صاف نیست و دارای چین‌خوردگی‌های فراوان بوده که نشانگر تغییر شکل شایان توجه پلاستیک در ماتریس و انحراف مسیر ترک است.

نمودار تنش بر حسب کرنش

منحنی تنش به جابه‌جایی برخی نمونه‌های آزمون کشش مطابق جدول ۲ بر اساس شماره استاندارد (std) انتخاب و با نمونه بهینه



شکل ۱۰- طیف‌های FTIR اپوکسی (EP) و کامپوزیت‌های اپوکسی با ۴ و ۲۰٪ وزنی پلی‌یورتان (PU).

Fig. 10. FTIR Spectra of EP, EP/PU (4 wt%) and EP/PU (20 wt%) composites.

جدول ۵- مقادیر بهینه پارامترهای عملیاتی و پاسخ‌های متناظر با آن‌ها.

Table 5. Results of validate experiment conducted at optimum combination.

Response	Predicted	Actual	Error (%)
Elongatin (%)	3.3	3.2± 0.3	3.1
UTS (MPa)	30.9	30.5± 0.5	1.3

شیشه‌ای با افزودن ۱۰٪ وزنی پلی‌یورتان را می‌توان به کندتر شدن حرکت زنجیرهای اپوکسی به دلیل رفتار شبه‌بلوری پلی‌یورتان نسبت داد. همچنین، مقایسه دمای انتقال شیشه‌ای در دو بازه دمایی ۱۰۰ و ۱۲۰°C برای نمونه دارای ۱۰٪ وزنی پلی‌یورتان نشان داد، افزایش دما اثر منفی بر دمای انتقال شیشه‌ای دارد و باعث کاهش آن می‌شود. به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت، افزایش دما و مقدار پلی‌یورتان، موجب کاهش خواص گرانشی رزین اپوکسی می‌شود.

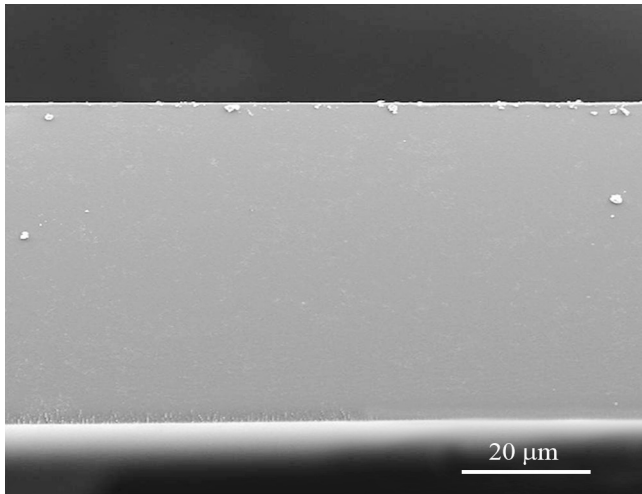
طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

طیف FTIR مربوط به اپوکسی کامپوزیت اپوکسی دارای ۴ و ۲۰٪ وزنی پلی‌یورتان در شکل ۱۰ آمده است. نوارهای جذبی در دو ناحیه ۸۳۲ و ۱۱۲۰ cm⁻¹ به ترتیب به ارتعاش کششی گروه اکسیران و پیوند هیدروژن در گروه C-OH اپوکسی مربوط هستند. نوار جذبی در ناحیه ۱۱۸۰ cm⁻¹ به ارتعاش کششی گروه C-O حلقه آروماتیک رزین اپوکسی نسبت داده شد. همچنین، پیک‌های جذب در ناحیه ۱۶۷۰ و ۳۴۳۳ cm⁻¹ به گروه‌های C=O و NH پیوندهای یورتان و سخت‌کننده و عددهای موجی ۲۸۶۴ و ۲۹۳۹ cm⁻¹ به گروه‌های CH₂ مربوط هستند. نوار جذبی در ناحیه ۱۵۵۰ cm⁻¹

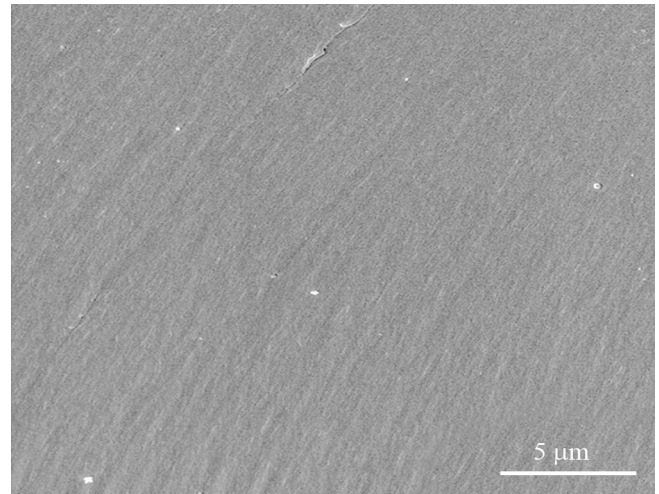
جدول ۶- مدول ذخیره و دمای انتقال شیشه‌ای اپوکسی و کامپوزیت اپوکسی-پلی‌یورتان.

Table 6. Storage modulus and glass transition temperature of epoxy and epoxy composite.

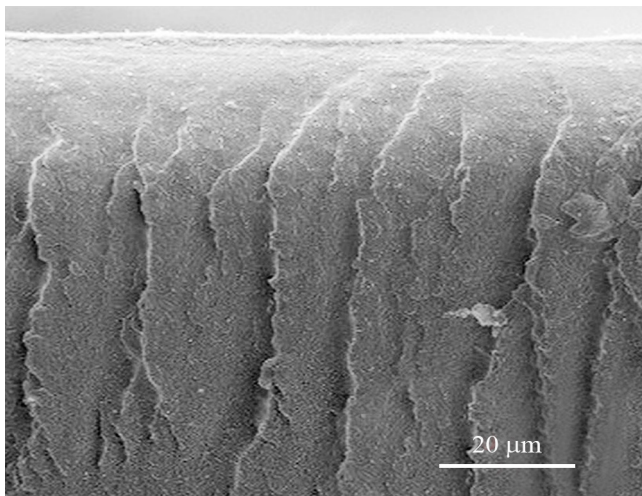
Samples	Storage modulus at 30°C(GPa)	T _g (°C)
EP-100°C	1.6	64.6
EP+PU (%10)-100°C	1.4	65.8
EP+PU (%20)-100°C	1.2	63.5
EP+PU (%10)-120°C	1.17	63.9



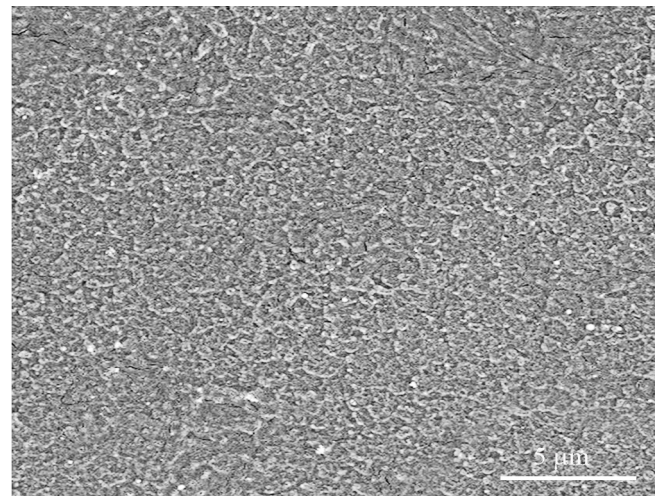
(a)



(b)



(c)



(d)

شکل ۱۱- عکس‌های SEM با بزرگ‌نمایی‌های متفاوت برای: (a)، (b) اپوکسی خالص و (c)، (d) کامپوزیت اپوکسی با ۴٪ وزنی پلی‌یورتان.
Fig. 11. SEM images in various magnification for: (a), (b) neat EP and (c), (d) EP/PU (4 wt%) composite.

مقدار پلی‌یورتان، استحکام کششی نمونه کاهش یافته است. همچنین، در نمونه‌های ۱۱، ۱۲ و ۱۵ نیز اثر دمای پخت بر استحکام کششی رزین اپوکسی بررسی شده است، درحالی که مقدار پلی‌یورتان ثابت و ۱۰٪ وزنی است. نتایج حاصل از آزمون کشش برهم‌کنش مؤثر میان عامل‌های مقدار پلی‌یورتان، دما و زمان پخت را نشان می‌دهد. همچنین نتایج نشان داد، دو عامل دما و زمان پخت در مقادیر زیاد، اثر منفی بر خواص کششی رزین اپوکسی دارند.

اثر دما بر انرژی برهم‌کنش میان اپوکسی و پلی‌یورتان

برای بررسی اثر دما بر انرژی برهم‌کنش رزین اپوکسی با پلی‌یورتان از نرم‌افزار شبیه‌سازی دینامیکی Materials Studio (نسخه ۸)

مقایسه شدند. همان‌طور که در شکل ۱۲ آمده است، نمونه بهینه استحکام کششی بیشتری نسبت به سایر نمونه‌های آزمون کشش دارد. منحنی‌های استاندارد ۹، ۱۰، ۱۳، ۱۴ و ۱۵ نیز اثر زمان پخت بر استحکام کششی رزین اپوکسی را نشان می‌دهند، درحالی که مقدار پلی‌یورتان برابر ۱۰٪ وزنی و دمای پخت برابر ۱۰۰°C بود. نتایج حاصل از این سه نمودار نشان داد، با افزایش زمان پخت، استحکام کششی کامپوزیت اپوکسی کاهش می‌یابد. این ممکن است، بدین دلیل باشد که با افزایش دما نمونه دچار شوک گرمایی شده و ریزترک‌های درون نمونه اپوکسی افزایش یافته است. در نمونه‌های استاندارد ۹، ۱۰ و ۱۵، اثر مقدار پلی‌یورتان بر رزین اپوکسی بررسی شده است، درحالی که دو عامل دیگر ثابت در نظر گرفته شدند. با توجه به نمودار، با افزایش

از توابع Lennard-Jones ۹-۶ و بلندبرد الکتروستاتیکی با توابع کولمبی محاسبه می‌شوند. در تمام مراحل شبیه‌سازی، برای محاسبه برهم‌کنش‌های واندروالسی از روش قطع مستقیم با شعاع قطع $12/5 \text{ \AA}$ و برای محاسبه برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی از روش جمع Ewald [۳۲-۳۵] استفاده شد. با این توضیحات، شبیه‌سازی سامانه اپوکسی و پلی‌یورتان، از چند مرحله زیر تشکیل شده است:

مرحله اول: ساختار مولکولی رزین اپوکسی و ساختار پلی‌یورتان در محیط نرم‌افزار طراحی شد. سپس برای بهینه‌سازی انرژی، شبیه‌سازی مکانیک مولکولی با الگوریتم Smart انجام شد.

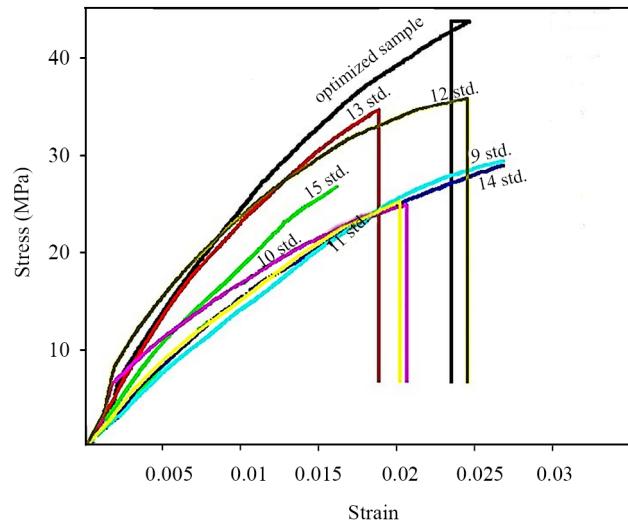
مرحله دوم: برای دستیابی به ساختاری مشابه واقعیت برای رزین اپوکسی، از ماژول بی‌شکل سل برای ساخت جعبه شبیه‌سازی استفاده شد. پس از چند مرتبه کمینه‌سازی انرژی با استفاده از مکانیک مولکولی، مرحله دینامیکی شامل ۱۰۰ پیکوثانیه با گام زمانی یک فمتوثانیه تحت مجموعه آماری کانونی (canonical) انجام شد.

مرحله سوم: بر اساس نتایج بهینه از جدول ۵ یک جعبه بی‌شکل با نسبت ۱:۲:۵ مونومر اپوکسی به پلی‌یورتان، در شرایط مرزی دوره‌ای شبیه‌سازی شد. بدین صورت که از ماژول ساختار لایه‌ای برای افزودن لایه پلی‌یورتان به رزین اپوکسی استفاده شد. شکل ۱۳ جعبه دارای اپوکسی و پلی‌یورتان را نشان می‌دهد.

مرحله چهارم: شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تحت مجموعه آماری کانونی به مدت ۴۰۰ پیکوثانیه در دمای ۳۰۰ K انجام شد. در این مرحله برای کنترل دمای سامانه از دمای پای Anderson استفاده شد. به‌طور کلی انرژی برهم‌کنش میان اپوکسی و پلی‌یورتان، از روی اختلاف میان انرژی پتانسیل کل و انرژی پتانسیل جداگانه دو جز اپوکسی و پلی‌یورتان طبق معادله (۸) به‌دست آمد:

$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{EP}} + E_{\text{PU}}) \quad (8)$$

در این معادله، E_{total} انرژی کل سامانه، E_{EP} انرژی پتانسیل اپوکسی بدون وجود پلی‌یورتان، E_{PU} انرژی پتانسیل پلی‌یورتان بدون وجود اپوکسی و $E_{\text{interaction}}$ انرژی برهم‌کنش میان مولکول‌های اپوکسی و پلی‌یورتان است. نتایج این محاسبه در جدول ۷ آمده است. علامت منفی مقدار انرژی برهم‌کنش حاکی از جاذبه دو مولکول اپوکسی و پلی‌یورتان به سمت یکدیگر است و هر چقدر که مقدار آن بزرگ‌تر باشد، نیروی جاذبه میان دو مولکول و در نتیجه چسبندگی میان این دو جزء بیشتر می‌شود. با توجه به نتایج حاصل از این جدول، مقدار انرژی برهم‌کنش میان اپوکسی و پلی‌یورتان با افزایش دما از



شکل ۱۲- منحنی‌های تنش-کرنش اپوکسی خالص، نمونه بهینه‌شده و برخی از نمونه‌های استاندارد.

Fig. 12. Typical stress-strain curves of pure epoxy, optimized sample and some of standard samples.

استفاده شد. ابتدا همه ساختارهای لازم در محیط نرم‌افزار رسم و سپس کمینه‌سازی انرژی انجام شد. مرحله شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نیز با استفاده از ماژول Forsyth و میدان نیروی خودسازگار Compass انجام شد. در این تابع، شکل انرژی پتانسیل کل شبیه میدان‌های نیروی CFF، PCFF، CFF91 است و از جمع انرژی‌های جفت‌شدن متقاطع (cross-coupling)، غیرپیوندی و پیوندی به‌دست می‌آید (معادله ۴):

$$E_{\text{total}} = E_{\text{valance}} + E_{\text{cross-coupling}} + E_{\text{non-bond}} \quad (4)$$

که هر یک از این جمله‌های انرژی در معادله‌های (۵) تا (۷) توضیح داده شدند:

$$E_{\text{valance}} = E_{\text{stretch}} + E_{\text{bend}} + E_{\text{torsions}} + E_{\text{inversion}} \quad (5)$$

$$E_{\text{cross-coupling}} = E_{\text{stretch-stretch}} + E_{\text{bend-bend}} + E_{\text{stretch-bend}} + E_{\text{stretch-bend-stretch}} + E_{\text{stretch-torsions}} + E_{\text{bend-torsions}} + E_{\text{bend-bend-torsions}} + E_{\text{bend-torsions-bend}} + E_{\text{stretch-torsions-stretch}} \quad (6)$$

$$E_{\text{non-bond}} = E_{\text{vdW}} + E_{\text{electrostatic}} \quad (7)$$

در این تابع پتانسیل، برهم‌کنش‌های کوتاه‌برد واندروالسی با استفاده

جدول ۷- نتایج شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای کامپوزیت اپوکسی-پلی‌یورتان (انرژی برهم‌کنش اجزا).

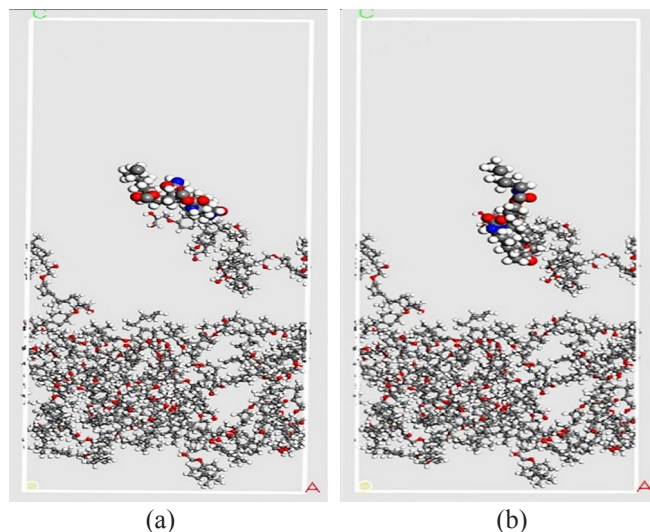
Table 7. Results of molecular dynamic simulation for PU-EP composite (interaction energy of components).

Energy (kcal/mol)	EP/PU [300K]	EP/PU [400K]
E_{total}	178146.6	178162.4
E_{EP}	178021.3	178021.3
E_{PU}	151.67	173.8
$E_{interaction}$	-26.3	-32.7

پلی‌یورتان بر رزین اپوکسی را به ترتیب برابر 100°C ، $2/4$ h و 4% وزنی پیش‌بینی کرد. مقادیر در مقایسه با نتایج تجربی اختلاف کمتر از 5% نشان دادند که حاکی از دقت مدل است. در مقایسه با نتایج سایر مقالات، استحکام کششی از $43/3$ MPa به $30/5$ MPa کاهش و ازدیاد طول از $2/5\%$ به $3/2\%$ افزایش یافت. علت این نتایج را می‌توان به وجود پلی‌یورتان به‌عنوان فاز نرم‌کننده در ماتریس اپوکسی نسبت داد. برای مطالعات دقیق‌تر، آزمون دینامیکی-مکانیکی گرمایی روی برخی از نمونه‌های حاصل از جدول طراحی آزمایش‌ها انجام شد. نتایج نشان داد، افزایش دما و مقدار پلی‌یورتان مدول ذخیره و دمای انتقال شیشه‌ای نسبت به اپوکسی خالص کاهش می‌یابد. همچنین نتایج حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نشان داد، با افزایش دما، تحرک زنجیرهای اپوکسی و پلی‌یورتان و در نتیجه چسبندگی میان دو مولکول افزایش می‌یابد. بدین ترتیب می‌توان گفت، مدل ارائه شده، برای بررسی خواص مکانیکی رزین اپوکسی به ازای متغیرهای گوناگون مناسب است.

مراجع

- Goyat M.S., Rana S., Halder S., and Ghosh P.K., Facile Fabrication of Epoxy-TiO₂ Nanocomposites: A Critical Analysis of TiO₂ Impact on Mechanical Properties and Toughening Mechanisms, *Ultrason. Sonochem.*, **40**, 861-73, 2018.
- Wu Z., Gao S., Chen L., Jiang D., Shao Q., Zhang B., Zhai Z., Wang C., Zhao M., Ma Y., and Zhang X., Electrically Insulated Epoxy Nanocomposites Reinforced with Synergistic Core-Shell SiO₂@MWCNTs and Montmorillonite Bifillers, *Macromol. Chem. Phys.*, **218**, 1700357-67, 2017.
- Kumar Singh S., Singh S., Kumar A., and Jain, A., Thermo-Mechanical Behavior of TiO₂ Dispersed Epoxy Composites, *Eng. Fract. Mech.*, **184**, 241-248, 2017.
- Shabani N., Hamadianian M., Ghasemi A.R., and Sarafrazi M., Physicochemical and Mechanical Properties of Epoxy/Polyurethane/Nickel Manganite Nanocomposite: A Response Surface Methodology/Central Composite Designs Study, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **28**, 1-12, 2018.
- Ashrafi M., Ghasemi A.R., and Hamadianian M., Optimization of Thermo-Mechanical and Antibacterial Properties of Epoxy/Polyethylene Glycol/MWCNTs Nanocomposites Using Response Surface Methodology and Investigation Thermal



شکل ۱۳- انرژی برهم‌کنش سطحی میان پلی‌یورتان با اپوکسی: (a) پیش و (b) پس از رسیدن به تعادل.

Fig. 13. Surface interaction energy between polyurethane with epoxy: (a) before and (b) after reaching equilibrium.

$26/3$ kcal/mol به $32/7$ kcal/mol افزایش یافت. این مسئله حاکی از این است که با افزایش دما، تحرک زنجیرهای پلیمری افزایش می‌یابد و چسبندگی محکم‌تری میان اپوکسی و پلی‌یورتان برقرار می‌شود.

نتیجه‌گیری

روش RSM/CCD، شرایط بهینه سه عامل دما، زمان و مقدار

- Cycling Fatigue, *Polym. Test.*, **78**, 105946, 2019.
6. Shahi S., Roghani-Mamaqani H., Salami-Kalajahi M., and Ebrahimi H., Preparation of Thermally-Resistant Nanohybrids Based on Novolac and Epoxy Resins and Epoxidized Carbon Nanotubes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 373-383, 2018.
 7. Karami Z. and Zohuriaan-Mehr M., A Novel Ultra-High Swelling Organogel: An Epoxy Resin Derived Gelator for Alcohols and Polar Organic Liquids, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 318-331, 2020.
 8. Liu K., Sun-Mou L., Jin-Lin H., and Kuo-Huang H., Properties of Sugarcane Fiber/ Polyurethane-Crosslinked Epoxy Composites under Different Interfacial Treatments, *Polym. Compos*, **41**, 4277-4287, 2020.
 9. Zhang L., Jiao H., Jiu H., Chang J., Zhang Sh., and Zhao Y., Thermal, Mechanical and Electrical Properties of Polyurethane/ (3-Aminopropyl) Triethoxysilane Functionalized Graphene/ Epoxy Resin Interpenetrating Shape Memory Polymer Composites, *Compos: Part A*, **90**, 286-295, 2016.
 10. Du H., Zhao C. X., Lin J., Guo J., Wang B., Hu Z., Shao Q., Pan D., Wujcik E.K., and Guo Z., Carbon Nanomaterials in Direct Liquid Fuel Cells, *Chem. Record*, **18**, 1365-1372, 2018.
 11. Ramalingam P., Sethu K., Mayandi T., Srinivasan I., Jerin L., Rajesh R., and Suresh G., A study on E-Glass Fiber Reinforced Interpenetrating Polymer Network (Vinylester/Polyurethane) Laminate's Flexural Analysis, *Mater. Today*, **33**, 854-858 2020.
 12. Kausar A., Interpenetrating Polymer Network and Nanocomposite IPN of Polyurethane/Epoxy: A Review on Fundamentals and Advancements, *Polym-Plast. Technol.*, **58**, 691-706, 2019.
 13. Hongling Y., Hu M., Yao D., Lin H., and Zheng B., Tribological and Thermomechanical Properties of Epoxy-matrix Nanocomposites Containing Montmorillonite Nanoclay Intercalated with Polybutadiene-Based Quaternary Ammonium Salt, *Plast. Rubber Compos.*, **49**, 389-399, 2020.
 14. Ghozali M., Triwulandari E., and Haryono A., Preparation and Characterization of Polyurethane-Modified Epoxy with Various Types of Polyol, *Macromol. Symp.*, **353**, 154-160, 2015.
 15. Soares Bluma G., Bruno M., Barros D.N., and Silva A.A., Epoxy Modified with Urea-Based ORMOSIL and Isocyanate-Functionalized Polybutadiene: Viscoelastic and Adhesion Properties, *Compos. B. Eng*, **168**, 334-341, 2019.
 16. Liying J., Qi P., Shi K., Liu X., Ma W., Lin S., Zhang F., Jia X., Cai Q., and Yang X., High Performance Epoxy-based Composites for Cryogenic Use: A Approach Based on Synergetic Strengthening Effects of Epoxy Grafted Polyurethane and MWCNTs-NH₂, *Compos. Sci. Technol.*, **184**, 107865-107875, 2019.
 17. Ashrafi M., Hamadani M., Mirsafai S., Torabi K., Investigation and Optimization of Mechanical Properties of Nitrile-Butadiene Rubber/Polyvinyl Chloride/NiFe₂O₄ Nanocomposite, *Fibers Polym.*, **20**, 2247-2253, 2019.
 18. Prusty R.K., Rathore D.K., Sahoo S., Parida V., and Ray B.C., Mechanical Behaviour of Graphene Oxide Embedded Epoxy Nanocomposite at Sub- and Above- Zero Temperature Environments, *Compos. Commun.*, **3**, 47-50, 2017.
 19. Cheng Z., Wang H., and Zhou Q., Waterborne Isocyanate-Free Polyurethane Epoxy Hybrid Coatings Synthesized from Sustainable Fatty Acid Diamine, *Green Chem.*, **22**, 1329-1337, 2020.
 20. Yuyue G. and Lin S., Synthesis and Characterization of UV-cured Epoxy Acrylate Resin with Cyclic Methacrylate as Diluents, *Pigm. Resin Technol.*, 2020.
 21. Carbas R.J., Marques E.A., Da Silva L.F., and Lopes A.M., Effect of Cure Temperature on the Glass Transition Temperature and Mechanical Properties of Epoxy Adhesives, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **90**, 104-119, 2014.
 22. Zou Z.P., Liu X.B., Wu Y.P., Tang B., Chen M., and Zhao X.L., Hyperbranched Polyurethane as a Highly Efficient Toughener in Epoxy Thermosets with Reaction-Induced Microphase Separation, *RSC Adv.*, **6**, 18060-18070, 2016.
 23. Jahani M., Fatahi H., and Mortezaei M., Effect of Aromatic Amine Structure as a Curing Agent on Molecular Packing and Mechanical Properties of Cured Epoxy Resin, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 267-276, 2019.
 24. Dareh M., Beheshty M., and Bazgir S., Effect of Type and Amount of Accelerator on Reactivity and Curing Behavior of Epoxy/Dicyandiamide/Accelerator System, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 332-341, 2020.
 25. Gomari S., Ghasemi I., and Karimi S., Namdarpour Bengar E., and Akbarshahi M., Optimization of Gas Barrier Properties of Nanocomposites of HDPE/Nanoclay Using Response Surface Methodology, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 25-39, 2020.
 26. Mirsafai S., Torabi K., Ashrafi M., and Hamadani M., Tensile Strength and Elongation of NBR/PVC/CuFe₂O₄ NBR/PVC/

- CuFe₂O₄ Magnetic Nanocomposites: A Response Surface Methodology Optimization, *Bull. Mater. Sci.*, **43**, 1-8, 2020.
27. Gilmour S.G., Response Surface Designs for Experiments in Bioprocessing, *Biometrics*, **62**, 323-331, 2006.
 28. Shabani N., Ghasemi A.R., and Hamadian M., Ultrasonic-assisted Rapid Preparation of Three-phase Nanocomposites: The Effects of Zinc Manganite Nanoparticles and Polyurethane on the Thermomechanical, Physicochemical, and Antibacterial Properties of Polymer Matrix Composites, *J. Elast. Plast.*, **52**, 2019.
 29. Akherati S.S.R., Mortezaei M., and Amiri A.I., Improving Fracture Toughness of Epoxy Nanocomposites by Silica Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 3-17, 2017.
 30. Sarafrazi M., Ghasemi A.R., and Hamadian M., Synergistic Effect between CuCr₂O₄ Nanoparticles and Plasticizer on Mechanical Properties of EP/PU/CuCr₂O₄ Nanocomposites: Experimental Approach and Molecular Dynamics Simulation, *J. Appl. Polym.*, **137**, 494225-494236, 2020.
 31. Sarafrazi M., Hamadian M., and Ghasemi A.R., Optimize Epoxy Matrix with RSM/CCD Method and Influence of Multi-wall Carbon Nanotube on Mechanical Properties of Epoxy/Polyurethane, *Mech. Mater.*, **138**, 103154-103170, 2019.
 32. Shadlou S., Majid R.A., and Mehrdad Shokrieh M., Studies on Fracture Behavior of Epoxy/DWNT Nanocomposites by Molecular Dynamics Simulation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 315-322, 2012.
 33. Cheng S., Carroll B., Lu W., Fan F., Carrillo J.M., Martin H., Holt A.P., Kang N.G., Bocharova V., Mays J.W., and Sumpter B.G., Interfacial Properties of Polymer Nanocomposites: Role of Chain Rigidity and Dynamic Heterogeneity Length Scale, *Macromolecules*, **50**, 2397-2406, 2017.
 34. Sun Y., Chen L., Cui L., Zhang Y., and Du X., Molecular Dynamics Simulation of Cross-Linked Epoxy Resin and Its Interaction Energy with Graphene under Two Typical Force Fields, *Comput. Mater. Sci.*, **143**, 240-247, 2018.
 35. Faraji S., Alahyarizadeh G., Minuchehr A., Aghaei M., and Arab B., Molecular Dynamics Study on the Effect of Silicon Carbide Nanoparticles on Mechanical and Thermal Properties of an Araldite Epoxy Resin, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 211-224, 2019.