

مروری بر کاربردهای نانو ذرات الاستومری شبکه‌ای شده

A review of the applications of cross-linked elastomeric nanoparticles

چکیده:

نانو ذرات الاستومری شبکه‌ای شده (ENPs) به‌طور گسترده‌ای در رزین‌های گرمانرم و گرما سخت مورد استفاده قرار گرفته‌اند و هنگام استفاده در اصلاح سطح پلیمرها، اثرگذاری آن در مقیاس نانو مورد توجه قرار گرفته‌است. اندازه نانو ذرات الاستومری به‌وسیله اندازه ذرات لاتکس (latex) به خوبی کنترل می‌شود و با استفاده از این فرآیند، اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر تولید می‌شود و دارای توزیع باریک می‌شوند. نانو ذرات شبکه‌ای شده، چقرمگی و مقاومت گرمایی پلاستیک‌ها را هم‌زمان افزایش می‌دهد و در اغلب مواردی که جهت اصلاح سطح به لاستیک‌ها و گرمانرم‌ها اضافه شده‌اند، باعث پراکنش در ماتریس پلیمری شده‌اند. در این مقاله مروری به آماده‌سازی نمونه، و اثر نانو ذرات الاستومری شبکه‌ای شده و کاربرد آن‌ها، و مطالعه اثر افزودن این نوع نانو ذرات بر مورفولوژی، خواص حرارتی، خواص فیزیکی و مکانیکی رزین‌های گرما سخت و گرمانرم‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌است.

واژه‌های کلیدی: اثرگذاری نانو ذرات، نانو کامپوزیت‌های پلیمری، چقرمگی پلاستیک، نانو ذرات الاستومری شبکه‌ای شده

نوع مقاله: مروری

محمد رضا کالایی^{۱*}، محمد حسین کرمی^۲

۱- دکترای تخصصی، دانشیار، گروه مهندسی پلیمر، مجتمع فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران

۲- دانشجو دکترا، گروه مهندسی پلیمر، مجتمع فنی و مهندسی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران

ایمیل نویسندگان و عهده‌دار مکاتبات:

1- * mohammad.kalaei@gmail.com

2- karami.polymerphd@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۰۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۱/۱۴

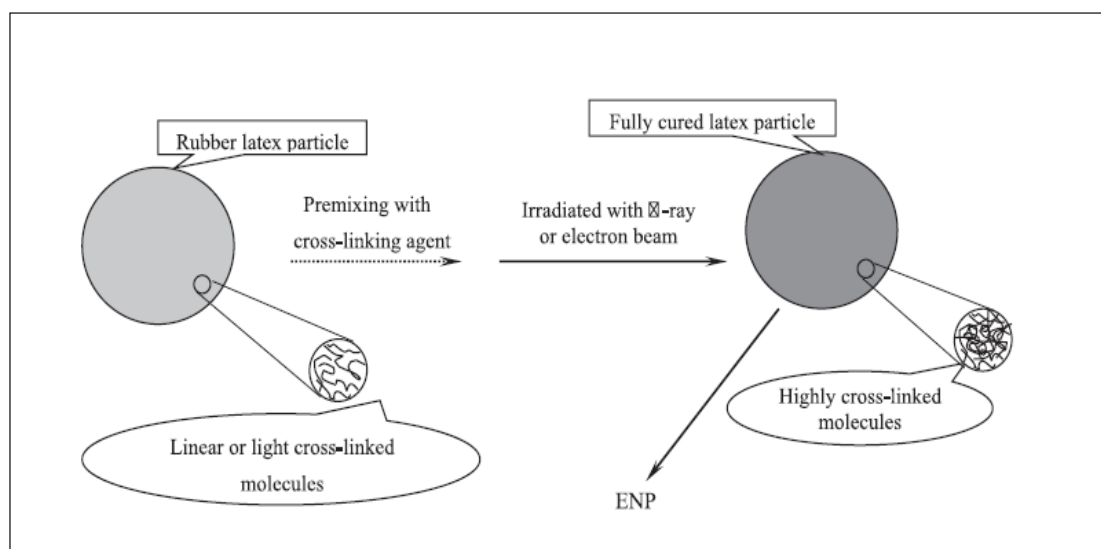
مقدمه

تماس است که می‌تواند به راحتی کشیده شود. استفاده از نانوذرات رایج می‌تواند باعث افزایش چقرمگی شود ولی مقاومت گرمایی را کاهش می‌دهد که این اثرگذاری مناسب طراحی نانو کامپوزیت‌ها نمی‌باشد. نانوذرات الاستومری هم‌زمان می‌تواند پراکنش مناسب و افزایش مقاومت گرمایی داشته باشد که مغایرت با تئوری کلاسیک دارد [۴-۶]. مواد پرکاربردی با استفاده از نانوذرات الاستومری در ۲۰ سال اخیر توسعه یافته‌است. در این مقاله به بررسی و آماده‌سازی نانوذرات الاستومری شبکه‌ای شده و اثرگذاری و مطالعه اثر افزودن این نوع نانوذرات بر مورفولوژی، خواص حرارتی، خواص فیزیکی و مکانیکی رزین‌های گرماسخت و گرما نرم‌ها مورد بررسی قرار گرفته است.

آماده‌سازی نمونه نانوذرات الاستومری شبکه‌ای شده

مراحل تهیه و آماده‌سازی نانوذرات الاستومری به صورت شماتیک در شکل ۱، نشان داده شده است. اندازه نانوذرات الاستومری به وسیله اندازه ذرات لاتکس (latex) به خوبی کنترل می‌شود و با استفاده از این فرآیند اندازه ذرات کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر تولید می‌شود و دارای توزیع باریک می‌شوند.

استفاده از لاستیک‌ها برای چقرمه کردن پلاستیک‌ها در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است و با گذشت ۴۰ سال از بررسی و تحقیق بر روی این موضوع، چقرمه کردن پلاستیک‌ها هنوز موضوعی جذاب برای تحقیق است. نانو کامپوزیت‌های پلیمری در صنعت خودرو، ساختمان و صنایع الکترونیک کاربرد بسیاری دارد و استفاده از نانوذرات بسیار حائز اهمیت است. در بیشتر تحقیقات به اثر نانوذرات از نوع غیر آلی پرداخته شده است به عنوان مثال نانو ذرات رس^۱ که می‌تواند باعث سدکنندگی نفوذ گاز و افزایش مدول شود و عدم پراکنش مناسب این نوع نانو ذرات، باعث کاهش خواص فیزیکی و مکانیکی می‌شود [۱-۳]. برای غلبه بر این مشکل باید به اصلاح سطح در حضور نانوذرات از نوع آلی بپردازیم که اغلب پیچیده است و هزینه زیادی دارد. نانو ذرات الاستومری شبکه‌ای شده (UFNBR) و (ENPs) با اندازه ۱۰۰ نانومتر و کمتر به نانوذراتی گفته می‌شود که فوق شبکه‌ای است و می‌تواند مقاومت گرمایی پلاستیک‌ها را افزایش دهد و در مقایسه با نانوذرات از نوع غیر آلی، پراکنش بهتری هم دارند. پراکنش مناسب این نوع نانوذرات به علت انتقال نیروی برش به سطح



شکل ۱- شماتیک تهیه و آماده‌سازی نانوذرات الاستومری [۷].

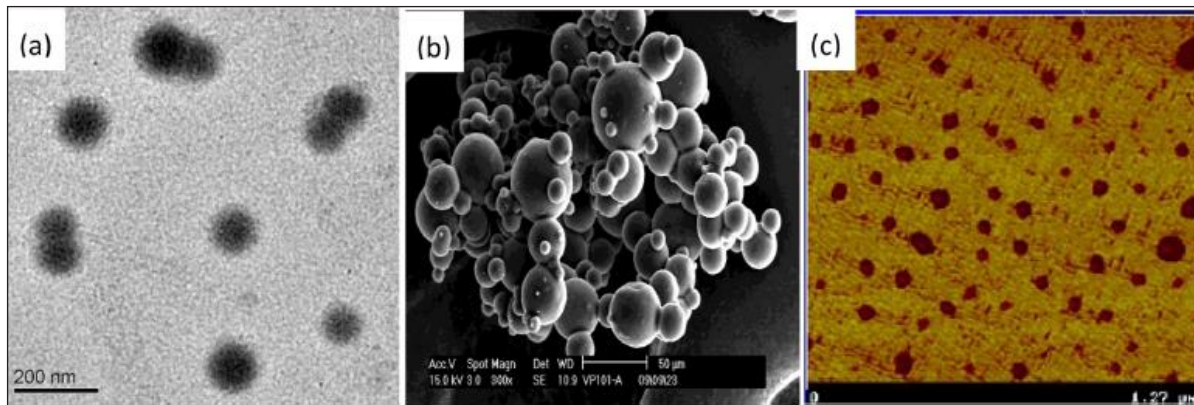
این نوع نانوذرات به وسیله پرتو نوری شبکه‌ای می‌شوند و با اسپری کردن خشک می‌شوند و با روش اسپری کردن کلوخه‌هایی به اندازه ۵۰ میکرومتر تشکیل می‌دهند، اما زمانی که مخلوط می‌شوند این کلوخه‌ها به آسانی جدا می‌شوند (شکل ۲). درجه شبکه‌ای شدن در مرکز نانوذرات الاستومری باعث پراکنش این نوع نانوذرات در مخلوط با مواد دیگر و باعث خواص الاستیستی مناسب می‌شود [۷].

اثر نانوذرات الاستومری شبکه‌ای شده در چقرمه کردن پلاستیک‌ها

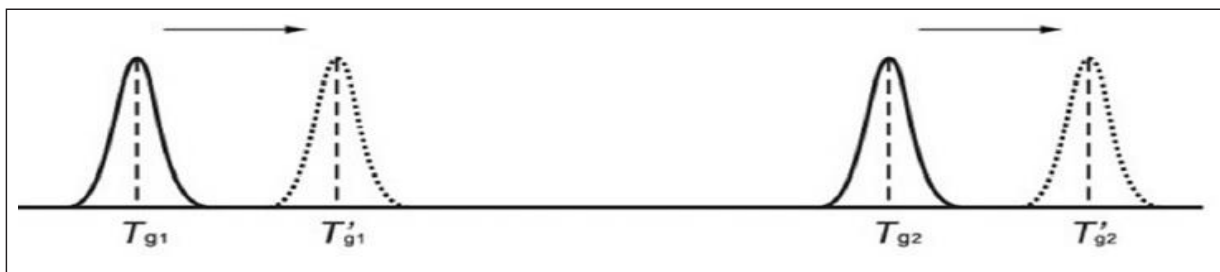
با اضافه کردن نانوذرات الاستومری شبکه‌ای شده به پلاستیک‌ها، دمای انتقال شیشه‌ای و چقرمگی به طور هم‌زمان افزایش پیدا می‌کند که برای اصلاح پلاستیک‌ها این دو خواص مهم هستند و این در تضاد با قانون تئوری کلاسیک پلیمرها است. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌کنید دمای انتقال شیشه‌ای مخلوط نانوذرات الاستومری/ پلاستیک باید ثابت بماند و یا کمتر شود اما با افزودن نانوذرات الاستومری دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) افزایش پیدا می‌کند (شکل ۴) [۸-۹].

انواع گوناگون نانوذرات الاستومری که در ماتریس‌های پلیمری استفاده می‌شوند به عنوان مثال، کربوکسیلیک آکریلو نیتریل بوتادین رابر (CNBR-ENP)، آکریلو نیتریل بوتادین رابر (NBR-ENP)، استایرن بوتادین وینیل پیریدین رابر (SBP-ENP)، کربوکسیلیک استایرن بوتادین (CSBR-ENP) و استایرن بوتادین رابر (CSBR-ENP) می‌باشند و منظور از

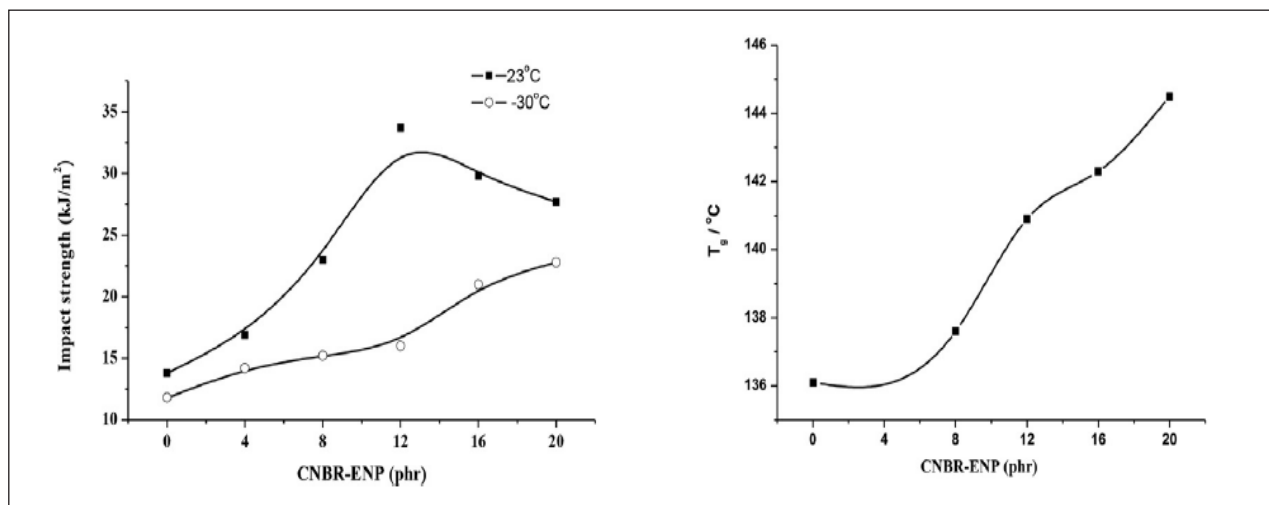
این نوع نانوذرات به وسیله پرتو نوری شبکه‌ای می‌شوند و با اسپری کردن خشک می‌شوند و با روش اسپری کردن کلوخه‌هایی به اندازه ۵۰ میکرومتر تشکیل می‌دهند، اما زمانی که مخلوط می‌شوند این کلوخه‌ها به آسانی جدا می‌شوند (شکل ۲). درجه شبکه‌ای شدن در مرکز نانوذرات الاستومری باعث پراکنش این نوع نانوذرات در مخلوط با مواد دیگر و باعث خواص الاستیستی مناسب می‌شود [۷].



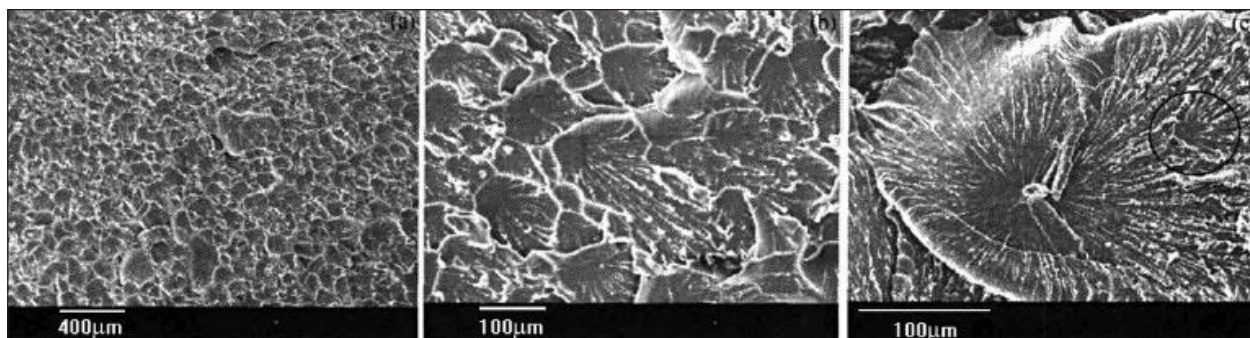
شکل ۲- تصاویر TEM ذرات استایرن بوتادین رابر (a) پرتو نوری (b) بعد خشک کردن با اسپری AFM (c) در ماتریس پلی پروپیلن [۷].



شکل ۳- دمای انتقال شیشه‌ای نانوذرات الاستومری/پلاستیک [۸-۹].



شکل ۴- نمودارهای استحکام ضربه و دمای انتقال شیشه‌ای نانوذرات الاستومری/پلاستیک [۹-۱۸].



شکل ۵- نمونه نانوذرات الاستومری و نانوذرات الاستومری شبکه‌ای شده / رزین اپوکسی [۱۱-۱۰].

شبکه‌ای شده، واکنش شیمیایی اتفاق افتاده است. مکانیسم چقرمه‌کردن این نوع نانوذرات برای چقرمه‌کردن رزین اپوکسی متفاوت است. اضافه‌کردن نانوذرات الاستومری شبکه‌ای شده (CNBR-ENP) به رزین فنولیک را نسبت به نانوذرات الاستومری (NBR-ENP) بهتر اصلاح کرده‌است. جدول ۱، نشان می‌دهد که نانوذرات الاستومری نقش بازدارنده در واکنش پخت رزین فنولیک دارد و انرژی اکتیواسیون افزایش می‌یابد و درجه شبکه‌ای شدن کاهش می‌یابد. تصاویر SEM (شکل ۶) نشان داد که مقدار زیادی

تصاویر SEM زیر نمونه نانوذرات الاستومری و نانوذرات الاستومری شبکه‌ای شده / رزین اپوکسی را نشان می‌دهد، نتایج نشان داد که در سطوح شکست این نمونه چاله‌هایی وجود دارد که هرچاله به نظر می‌رسد شبیه برگ گیاه است که هر یک در برگ بزرگ‌تر موجود هستند [۱۱-۱۰].

اضافه‌کردن نانوذرات الاستومری شبکه‌ای شده به رزین فنولیک هم‌زمان مقاومت گرمایی و چقرمگی را افزایش داده‌است و همچنین آنالیز FTIR نشان داد که بین رزین فنولیک و نانوذرات الاستومری

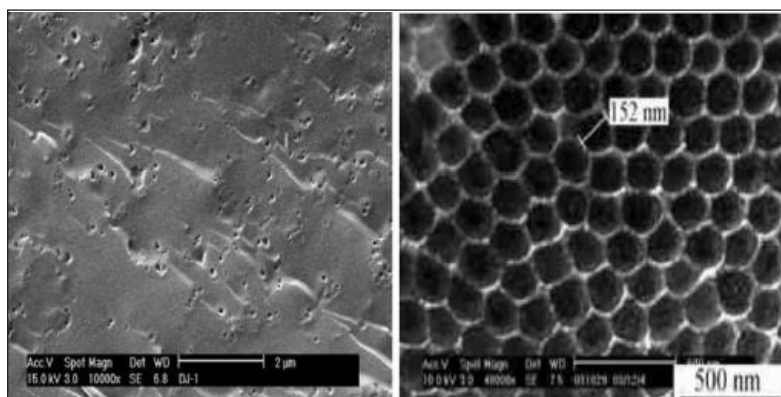
میکرو ترک و حفره در سطح شکست کامپوزیت‌های رزین فنولیک و نانوذرات الاستومری وجود دارد. هنگامی که رزین فنولی اصلاح شده تحت تأثیر ضربه قرار بگیرد، تعداد زیادی میکروتک توسط ذرات لاستیک ایجاد می‌شود و سپس میکروتک‌ها توسط ذرات لاستیک مجاور گسترش یافتند، که می‌تواند انرژی ضربه زیادی را مصرف کند و به عبارت دیگر بر اثر ضربه در حفره‌ها ساختار کندو عسلی مشاهده می‌شود و اندازه لانه زنبورها برابر با ۱۵۰ نانومتر است. این نوع ساختار لانه زنبوری ظرفیت و تحمل بر نیروهای وارده را افزایش می‌دهد که بسیار سودمند برای استحکام و خواص HDT

است [۱۰-۱۱].

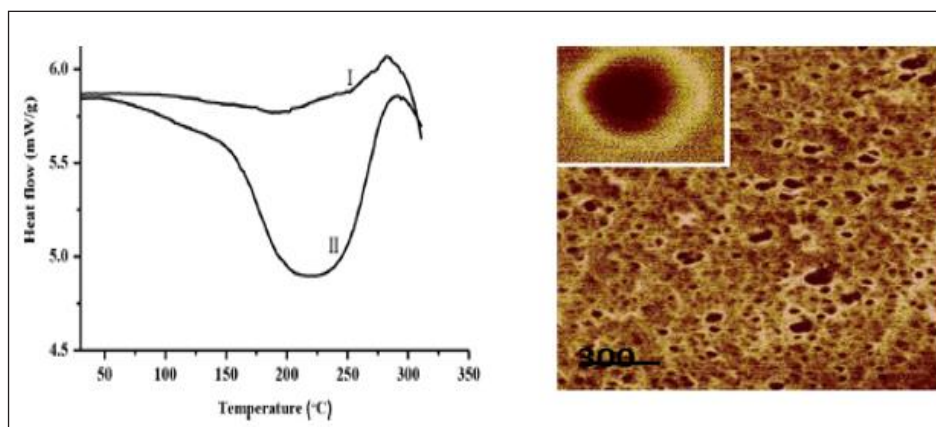
فهمیدن این موضوع که نانوذرات الاستومری چگونه می‌تواند مقاومت گرمایی را افزایش دهد مشکل است. آیا اثر نانوذرات الاستومری است؟ شکل ۷ (الف)، تصویر AFM نشان می‌دهد که اضافه کردن نانوذرات الاستومری شبکه‌ای شده، رزین اپوکسی را اصلاح کرده است که به علت فصل مشترک بین رزین اپوکسی و نانوذرات الاستومری است که سخت‌تر از رزین اپوکسی خالص است و اندازه فصل مشترک برای نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی ۱۳ نانومتر است. گروه نیتریل در سطح CNBR-ENP در واکنش پخت اپوکسی

جدول ۱- خواص رزین فنولیک و درصد های متفاوت نانوذرات الاستومری [۱۰-۱۱].

| Sample | Izod Impact Strength (K J/m ²) | Flexural Strength (Mpa) | Flexural Modulus (Gpa) | HDT (°c) | E (KJ/mol) | Degree of crosslinking (%) |
|---------------------|--|-------------------------|------------------------|----------|------------|----------------------------|
| Neat Phenolic resin | 5.20 | 98.5 | 7.96 | 141.5 | 128.3 | 88.1 |
| +5 wt % NBR -ENP | 7.75 | 101.0 | 7.11 | 160.3 | 134.5 | 84.8 |
| +5 wt%CNBR-ENP | 8.70 | 107.9 | 7.36 | 167.9 | 155.6 | 74.0 |



شکل ۶- نمونه نانوذرات الاستومری و رزین فنولیک و بزرگ‌نمایی حفره‌ها [۱۰-۱۱].



شکل ۷- نمونه نانوذرات الاستومری و رزین اپوکسی الف) تصویر AFM و ب) نمودار جریان گرمایی [۱۱-۱۲].

شرکت کرده و به نظر می‌رسد که برخی واکنش‌های شبکه‌ای شدن باید از سطح ذرات ENP به دلیل خاصیت کاتالیستی گروه نیتریل در سطح CNBR-ENP شروع شود. بنابراین، رزین اپوکسی باید درجه اتصال متقابل بالاتر از ماتریس اپوکسی داشته باشد (شکل ۷.ب). واکنش بین سطحی گروه نیتریل نانو ذرات الاستومری و رزین اپوکسی به علت پیوند کووالانسی بین دوماده بسیار قوی است و همچنین گروه کربوکسیل (COOH) موجود در نانوذرات الاستومری شبکه‌ای شده باعث تضعیف گروه نیتریل که نقش کاتالیزور دارد شده است و برای رفع این مشکل و اصلاح کردن رزین اپوکسی از نانوذرات الاستومری بدون گروه COOH استفاده شد که با این تغییر در نانوذرات الاستومری دمای انتقال شیشه‌ای بالا رفت [۱۲-۱۱]. دمای انتقال شیشه‌ای رزین اپوکسی افزایش پیدا می‌کند که علت این افزایش واکنش‌های شبکه‌ای شدن سطوح نانوذرات الاستومری است و عامل شتاب‌دهنده TEA (تری اتانول آمین) اثری در این افزایش ندارد و نمی‌تواند با نانو ذرات الاستومری

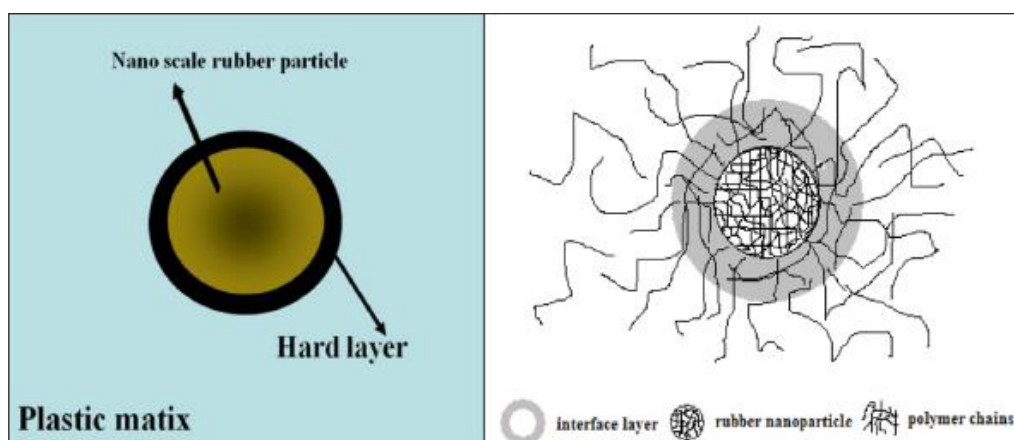
برای افزایش دمای انتقال شیشه‌ای رقابت کند. همچنین دمای HDT نانوکامپوزیت اپوکسی در حضور نانوذرات الاستومری بدون حضور عامل شتاب‌دهنده واکنش تا 40°C می‌تواند افزایش داشته باشد (جدول ۲) [۱۲].

بدیهی است که مکانیسم اصلی افزایش Tg در گرماسخت‌های اصلاح‌شده توسط ENP تشکیل سطوح خاص با سختی بالا به دلیل درجه شبکه‌ای شدن بالا می‌باشد. بنابراین، یک مدل برای مخلوط لاستیک/پلاستیک با چقرمگی و مقاومت گرمایی بالاتر در برابر حرارت بالاتر، در شکل ۸ نشان داده شده است [۱۲].

به طور خلاصه می‌توان گفت که، هنگامی که اندازه ذرات لاستیک در مقیاس نانو باشد و توزیع اندازه ذرات یکنواخت باشد، فضای بین ذرات لاستیک در ماتریس پلاستیک به قدری کم است که لایه انتقال بین سطحی به یکدیگر مربوط می‌شود، در نتیجه باعث محدود کردن آزاد حرکت مولکول‌های ماتریس می‌شوند، بنابراین T_g ماتریس می‌تواند افزایش یابد و ذرات لاستیک نه تنها

جدول ۲- خواص رزین اپوکسی و درصد‌های متفاوت نانوذرات الاستومری [۱۲]

| Sample | Izod Impact Strength (K J/m ²) | Flexural Strength (Mpa) | Flexural Modulus (Gpa) | Tg (°c) | HDT (°c) |
|------------------|--|-------------------------|------------------------|---------|----------|
| Neat epoxy resin | 9.0 | 105 | 3.18 | 102 | 94 |
| +NBR-ENP and TEA | 16.3 | 84.8 | 2.75 | 114 | 111 |
| +NBR-ENP | 15.6 | 96.51 | 2.86 | 133 | 132 |



شکل ۸- نمونه نانوذرات الاستومری و رزین اپوکسی (الف) مدل پلاستیک/نانو رابر و (ب) گرمانرم/نانو رابر [۱۲].

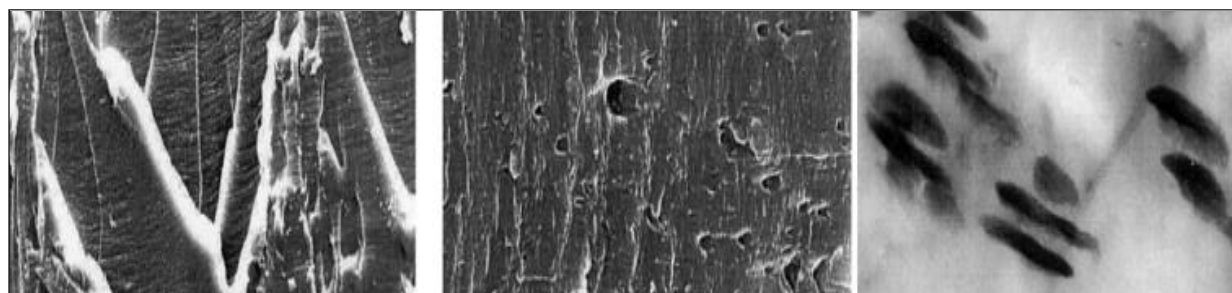
لاستیکی نه تنها مقاومت بسیار بالادارد، بلکه مقاومت در برابر حرارت بسیار بالایی را نیز به نمایش می‌گذارد. پس از اصلاح، HDT کامپوزیت ۵۷ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت و به ۱۷۸ درجه سانتی‌گراد رسید، در حالی که مقاومت در اثر ضربه ۱۰۷ درصد افزایش یافت و به ۲۱/۱ کیلوژول در متر مربع رسید. در حقیقت، گزارش شده است که مایسل‌های استوانه‌ای با قطری در اندازه نانوذرات نیز می‌توانند افزایش یابند و دمای انتقال شیشه‌ای رزین اپوکسی و چقرمگی به‌طور هم‌زمان افزایش می‌یابد که با اثرگذاری نانوذرات مطابقت دارد. این مزیت برای گرمانرم‌ها به‌عنوان مثال PPC (CO₂ copolymer)، PVC، PP، PA6 گزارش شده است [۱۶-۱۴]. نتایج آزمایشات بر روی PVC نشان داد که اضافه کردن نانو ذرات الاستومری با مقدار زیاد آکریلونیتریل دمای انتقال شیشه‌ای را افزایش داد جدول (۳) [۱۷، ۱۸].

همچنین اضافه کردن نانوذرات الاستومری به PVC (پلی وینیل کلراید)، استحکام ضربه را افزایش داده است. شکل ۹، تصاویر SEM

می‌تواند پلاستیک را سخت کند، بلکه می‌تواند مقاومت در برابر حرارت آن را بهبود بخشد و می‌تواند یک کامپوزیت اپوکسی با چقرمگی بالا و مقاومت در برابر حرارت بسیار بالا طراحی و آماده کرد [۱۳]. وقتی اندازه ذرات لاستیک در مقیاس نانو باشد و توزیع اندازه ذرات یکنواخت است فضای بین ذرات لاستیک در ماتریس پلاستیک به قدری کم است که لایه انتقال بین فازی به یکدیگر ارتباط دارند، در نتیجه مقدار آزاد حرکت مولکول‌های ماتریس کم می‌شود. بنابراین، T_g ماتریس می‌تواند افزایش یابد، و لاستیک نه تنها می‌تواند پلاستیک را چقرمه کند، بلکه می‌تواند مقاومت در برابر حرارت آن را بهبود بخشد. رزین اپوکسی TDE-85 با مقاومت ضربه ۱۰/۲ کیلوژول در متر مکعب، دمای اعوجاج گرما (HDT) ۱۲۱ درجه سلسیوس و دمای انتقال شیشه ۱۲۷ درجه سلسیوس به‌عنوان ماتریس کامپوزیت، CNB-ENP با قطر حدود ۱۰۰ نانومتر و پوشش داده شده با تری اتانول آمین روی سطح به‌عنوان اصلاح‌کننده انتخاب شد. رزین اپوکسی اصلاح شده

جدول ۳- خواص پلی وینیل کلراید و درصدهای متفاوت نانوذرات الاستومری [۱۷، ۱۸].

| Sample | Diameter of ENP(nm) (content acrylonitrile/%) | Izod impact strength(K J/m ²) | Tensile Strength (Mpa) | Elongation (%) | Tg(°c) |
|--------|--|---|---------------------------|----------------|--------|
| Pvc | - | 3.1 | 41.7 | 144 | 78 |
| Pvc-1 | 150(33) | 4.1 | 43.1 | 208 | 82 |
| Pvc-2 | 90(33) | 4.6 | 44.2 | 216 | 86 |
| Pvc-3 | 70(26) | 6.3 | 39.8 | 136 | 81 |



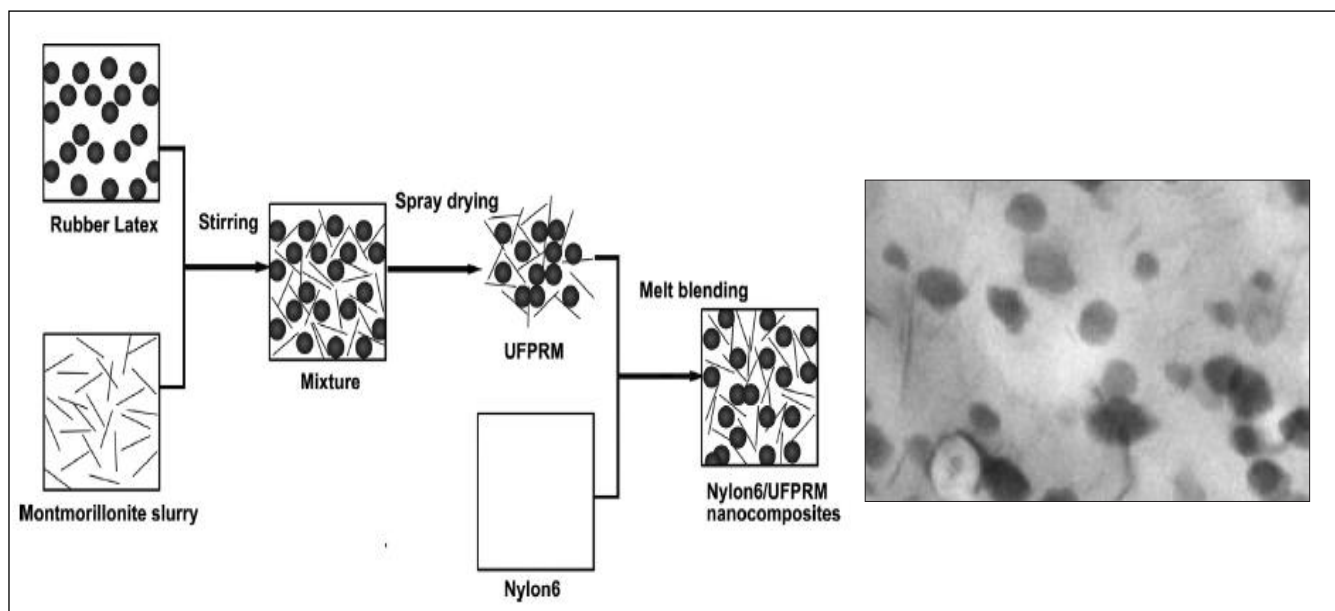
شکل ۹- تصاویر SEM و TEM نایلون ۶ و نانو ذرات الاستومری از نوع SBR (استاتیرن بوتادین رابر) [۱۹].

از نوع SBR و NBR با توجه به پایداری اصطکاک می‌تواند در تولید لنت ترمز جایگزین SBR و NBR شود. شکل ۱۱، آماده‌سازی نمونه نایلون ۶، در حضور نانوذرات الاستومری و نانوذرات رس را نشان می‌دهد. نتایج TEM نشان می‌دهد که نانوذرات الاستومری در بین نانو ذرات رس خوب پخش شده است و لایه‌های سیلیکا در ماتریس نایلون ۶، به خوبی ورقه‌ای شده (Exfoliated) است [۱۹]. شکل ۱۲، تصویر SEM نانو کامپوزیت PP/CNT, CNBR-ENP را نشان می‌دهد، نتایج نشان داد که، اضافه کردن دو نوع نانو ذره

و TEM نایلون ۶ و نانو ذرات الاستومری از نوع SBR (استاتین بوتادین رابر) نشان داد که با اضافه کردن ۵ درصد وزنی مورفولوژی شکست نایلون ۶ تغییر می‌کند که به علت اثر برش تسلیم (shear yielding)، نزدیک سطوح شکست است [۱۷، ۱۹، ۱۸]. نانو ذرات الاستومری در زمین های گوناگون کاربرد دارند به عنوان مثال در مواد قالب‌گیری فنولیک که مقاوت حرارتی بالایی دارند استفاده می‌شوند [۲۰]. همان طور که در شکل ۱۰، مشاهده می‌کنید نانوذرات الاستومری

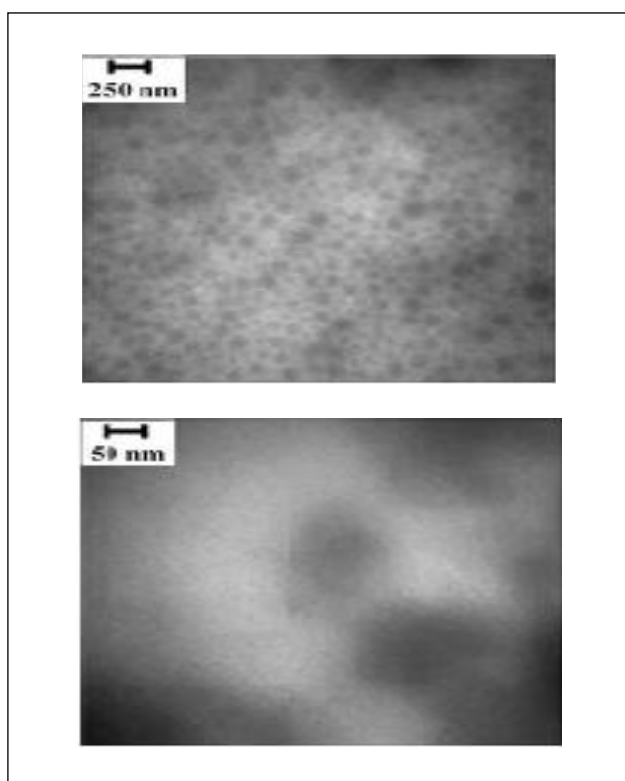


شکل ۱۰- محصولات ساخته شده از نانوذرات الاستومری [۲۰].



شکل ۱۱- TEM و آماده سازی نایلون ۶ و نانو ذرات الاستومری و نانو ذرات رس [۱۹].

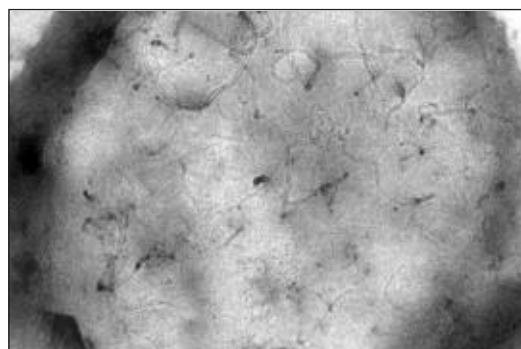
برای بررسی چسبندگی رزین اپوکسی تقویت‌شده با نانوذرات کوپلیمر الاستومری، کوپلیمر استایرن بوتیل آکریلات اتیلن گلیکول دی‌متیل متاکریلات (St- BA-EGMA) را در مقادیرهای مختلف و همچنین برای بهبود چقرمگی به رزین اپوکسی به همراه عامل پخت پیریدین اضافه کردند. در شکل ۱۴، تصویر TEM، را با ۲۰ درصد نانو ذرات کوپلیمر الاستومری در رزین اپوکسی با دو بزرگ‌نمایی مشاهده می‌کنید.



شکل ۱۴- تصویر TEM، با ۲۰ درصد نانوذرات کوپلیمر الاستومر در چسب اپوکسی با دو بزرگ‌نمایی [۲۳].

نتایج نشان‌داد قسمت‌های تاریک در شکل مربوط به ذرات نانو الاستومری می‌باشد که این نشان می‌دهد، ذرات کروی نانو ذرات کوپلیمر الاستومری به‌خوبی در ماتریس اپوکسی با اندازه ذرات ۹۷

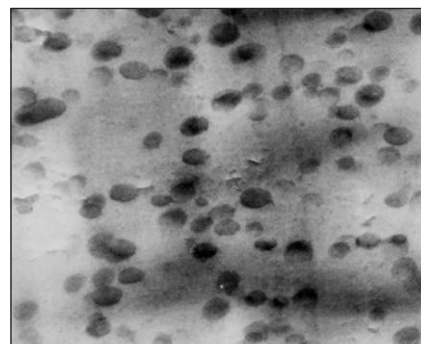
گوناگون به ماتریس پلی‌پروپیلن، باعث می‌شود نانولوله‌های کربنی، (CNT) در فاز پراکنش نانوذرات الاستومری CNBR قرار گیرد و خواص مکانیکی افزایش می‌یابد [۲۱].



شکل ۱۲- تصویر TEM نانوکامپوزیت PP/CNT, CNBR-ENP [۲۱].

تاثیر نانوذرات الاستومری در مورفولوژی رزین اپوکسی

تاثیر نانوذرات الاستومری (ENP) روی چقرمگی و مقاومت گرمایی رزین‌های اپوکسی بررسی شد و همان‌طور که در شکل زیر مشاهده می‌کنید، ذرات نانو الاستومر می‌تواند بدون تجمع پراکنده شوند. سطح ذرات نانو الاستومر با متوسط سایز ذرات ۹۰ نانومتر، ۱۰ برابر بزرگ‌تر از مواد CTBN-carboxyl (terminated butadiene acrylonitrile) با ذرات ۱۰۰۰ نانومتر است. بنابراین فصل مشترک بین الاستومر و ماتریس اپوکسی بزرگ‌تر از زمانی است که CTBN استفاده می‌شود پیوند هیدروژنی بین گروه‌های کربوکسیل ذرات الاستومر و گروه‌های هیدروکسیل اپوکسی در فصل مشترک افزایش می‌یابد [۲۲].

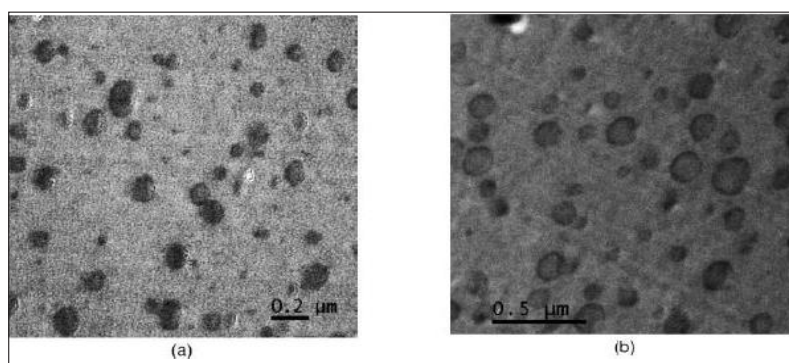


شکل ۱۳- تصویر TEM با ۱۲ واحد از نانو الاستومر [۲۲].

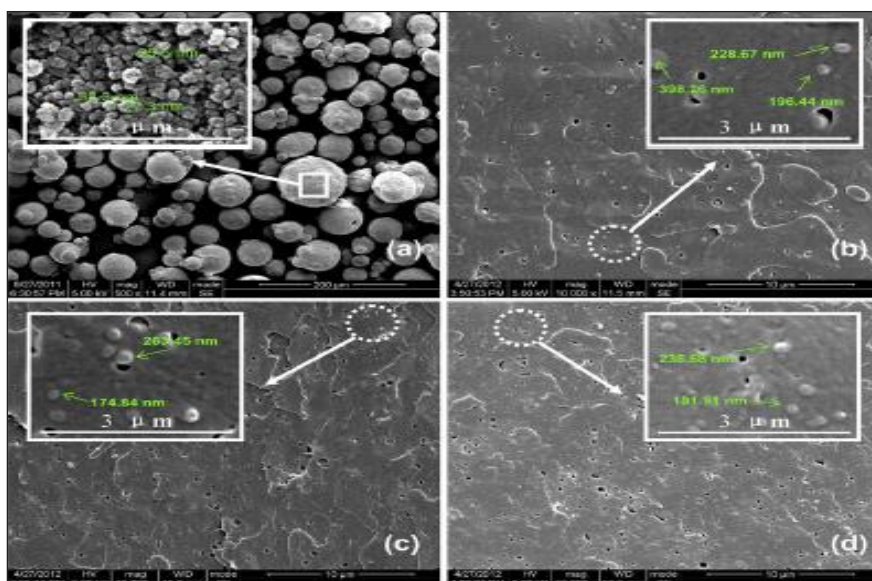
افتاده است. بنابراین استفاده از درصدهای بالا توصیه نمی‌شود و همچنین استفاده از دو نوع نانو ذره متفاوت نشان داد که استفاده از نوع کربوکسیلیک (CNBENP) و بدون کربوکسیلیک NBENP، پخش یکسان و مناسب دارند [۲۴].

همان‌طور که در شکل SEM زیر مشاهده می‌کنید، اثر نانو ذرات اتیل آکریلات الاستومری بر پلیمر گرمانرم پلی لاکتیک اسید نشان داد که با اضافه کردن مقادیر ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی، پراکنش خوبی بین این نوع نانو ذرات و پلیمر گرمانرم پلی لاکتیک اسید داریم، که به علت چسبندگی خوب بین سطحی این دو ماده است اما ترکیب این دو ماده باعث کلوخه‌ای شدن نانو ذرات با اندازه ۲۰۰ نانومتر می‌شود و به‌صورت یکسان پخش می‌شوند. [۲۵].

نانومتر پخش شده است و به‌نظر می‌رسد که مکانیزم پخش شدن نانو ذرات ناشی از برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی است [۲۳]. تاثیر نانو ذرات الاستومری بر روی خواص رزین فنولیک نشان داد که با افزودن نانو ذرات خواص استحکام ضربه و استحکام خمش و مقاومت گرمایی بهبود پیدا می‌کند. نتایج TEM این نانو کامپوزیت را در شکل زیر مشاهده می‌کنید. نانو ذرات الاستومر به‌صورت یکنواخت و یک شکل با اندازه ذرات ۱۰۰ نانومتر در رزین فنولیک پخش شده است. این نانو کامپوزیت فصل مشترک بیشتری دارد و علت آن سطح مخصوص بزرگ‌تر نانو ذرات می‌باشد، که با پخش شدن یکسان و با اختصاص دادن زمان کافی تضمین خواهد شد و همچنین تجمع ذرات در مقدار بالای ۵ درصد وزنی اتفاق



شکل ۱۵- نتایج TEM نانو کامپوزیت فنولیک با (a) 5%NBENP (b) CNBENP [۲۴]



شکل ۱۶ - نتایج SEM نانو کامپوزیت پلی لاکتیک اسید با (a) نانو ذرات اتیلن آکریلات الاستومر (b) ۱ درصد نانو ذرات الاستومر و پلی لاکتیک اسید (c) ۳ درصد نانو ذرات الاستومر و پلی لاکتیک اسید (d) ۵ درصد نانو ذرات الاستومر و پلی لاکتیک اسید [۲۵].

بررسی تاثیر افزودن نانو ذرات الاستومری بر خواص حرارتی رزین اپوکسی و گرمانرم‌ها

مطالعه خواص حرارتی رزین اپوکسی در حضور نانوذرات NBR شبکه‌ای شده و CTBN^۱ بررسی شد. نتایج نشان داد که همان‌طور که در جدول زیر مشاهده می‌کنید مقاومت گرمایی بالاتر اپوکسی و نانو ذرات الاستومری نتیجه مستقیم دمای انتقال شیشه‌ای اپوکسی می‌باشد. دمای انتقال شیشه‌ای مخلوط پلیمر بین دمای انتقال شیشه‌ای هر یک از پلیمرهاست، بنابراین انتظار می‌رود با افزودن نانوذرات الاستومری با دمای انتقال شیشه‌ای کمتر، دمای انتقال شیشه‌ای مخلوط کاهش یابد ولی همان‌طور که در جدول ۴ می‌بینید، دمای انتقال شیشه‌ای مخلوط با افزودن ذرات الاستومری افزایش یافته که به علت برهم‌کنش بسیار قوی و ایجاد پیوند هیدروژنی بین رزین اپوکسی و نانو ذرات الاستومری است [۲۸].

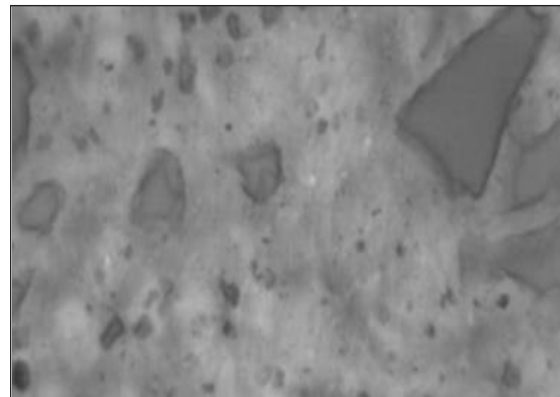
| Tg(°C) | CTBN | CNBENP | Epoxy network | Epoxy network toughened with CTBN | Epoxy network toughened with CNBENP |
|-----------------|-------|--------|---------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| Tg ₁ | -43.6 | -21.9 | - | - 41.0 | -20.7 |
| Tg ₂ | - | - | 114.1 | 107.4 | 122.0 |

جدول ۴- دمای انتقال شیشه‌ای رزین اپوکسی با نانو ذرات الاستومری و مقایسه با CTBN [۲۸].

حضور نانو ذرات NBR کراس‌لینک شده در رزین اپوکسی وجود پیوند هیدروژنی را در مخلوط تایید می‌کند و به این علت است که دمای انتقال شیشه‌ای بالاتر رفته است و با افزایش نانو ذرات الاستومری پیک جذب گروه هیدروکسیل پهن‌تر و نامتقارن‌تر شده، که علت آن وجود پیوند هیدروژنی در فصل مشترک دو جز است [۲۹].

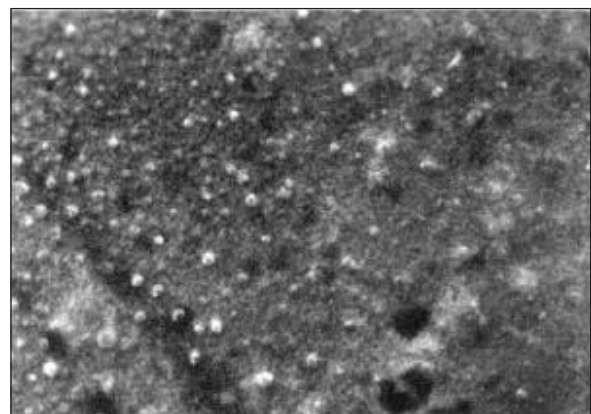
نمودار TGA رزین اپوکسی تقویت‌شده با مقادیر ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی نانوذرات کوپلیمر استایرن بوتیل آکریلات اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات (St-BA-EGDMA)، در شکل زیر مشاهده

اضافه کردن ۹ درصد وزنی نانو ذرات NBR در ماتریس پلی‌بوتیلن ترفتالات بررسی شد، نتایج TEM نشان داد بعضی ذرات کلوخه‌ای شده‌اند، ولی بیشتر نانو ذرات خوب پخش می‌شود و سطح مشترک بزرگی بین این دو ماده تشکیل می‌شود که منجر به سازگاری بین این دو ماده می‌شود [۲۶].



شکل ۱۷- نتایج TEM نانو کامپوزیت پلی‌بوتیلن ترفتالات تقویت شده با ۹ درصد وزنی نانو ذرات [۲۶].

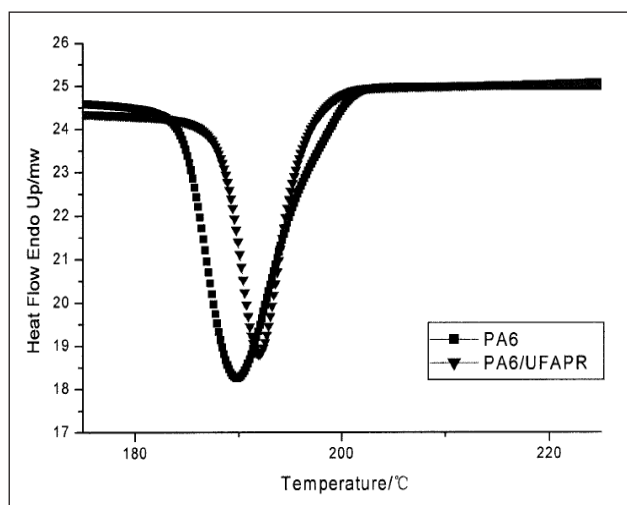
اثر افزودن ۵ درصد وزنی نانو ذرات SBR بر ماتریس پلی‌پروپیلن بررسی شد و نتایج AFM در شکل، نشان داد که با افزودن این نوع نانو ذرات در ماتریس پلی‌پروپیلن پراکنش خوبی داریم و اندازه ذرات کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر است و همچنین نانو ذرات شبکه‌ای شده می‌تواند به علت ساختار شبکه‌ای فوق‌زیاد، از کلوخه‌ای شدن ذرات جلوگیری کند [۲۷].



شکل ۱۸- نتایج AFM، پلی‌پروپیلن اصلاح شده با ۵ درصد وزنی نانو SBR [۲۷].

1. carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile

با افزودن UFAPR باریک می‌شود و سرعت تبلورافزایش می‌یابد و زمانی که UFAPR به PA6 افزوده می‌شود، شعاع اسفرولیت به وضوح کاهش می‌یابد، تعداد آن افزایش می‌یابد و توزیع آن‌ها یکنواخت‌تر می‌شود. UFAPR به‌عنوان یک عامل تشکیل هسته عمل می‌کند و سبب کوچک شدن اندازه اسفرولیت و افزایش سرعت تبلور می‌شود [۳۱].

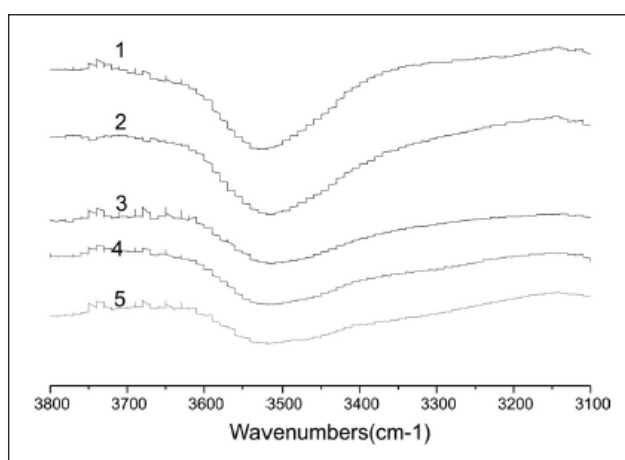


شکل ۲۱- منحنی روبش سرد شدن DSC (۱۰ کلون در دقیقه) از حالت مذاب [۳۱]

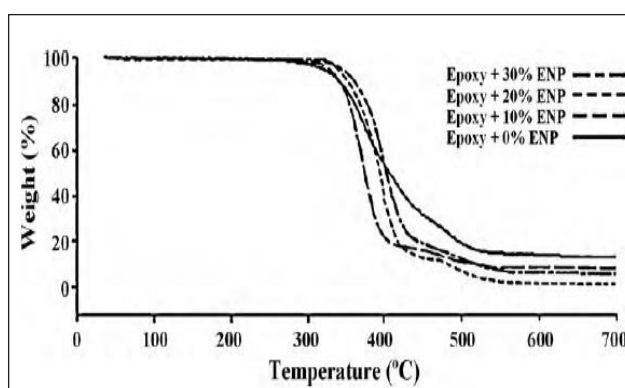
اثر نانو ذرات الاستومری SBR از نوع VP101 بر فاکتور اتلاف پلی‌پروپیلن بررسی شد، نتایج نشان داد (شکل ۲۲)، که فاکتور اتلاف با افزایش UFPR به دمای پایین‌تر جابه‌جا می‌شود و همچنین افزایش نانو ذرات در درصد‌های وزنی ۱۴ و ۲۲ در نمودار، باعث ایجاد دو قله پیک در می‌شود. با افزودن مقادیر بیشتر نانو ذرات الاستومری شبکه‌ای، پیک‌های دو قله‌ای تمایل دارند به هم نزدیک‌تر شوند و این به این معنی است که این نانو ذرات سازگاری خوبی با پلی‌پروپیلن دارند [۳۲].

رفتار حرارتی PVC را در حضور نانو ذرات الاستومری و سدیم مونت موریلونیت در شکل زیر مشاهده می‌کنید. آنالیز DMTA^۱ و TGA ثابت می‌کند که نانو کامپوزیت PVC نسبت به PVC خالص دمای انتقال شیشه‌ای و دمای تخریب بالاتری دارد و چقرمگی آن

می‌کنید، دمای تجزیه اولیه با افزایش مقدار نانو ذرات الاستومری افزایش یافته است، که علت این امر تجزیه فیزیکی بخش‌های شبکه‌ای شده در حضور نانو ذرات الاستومری می‌باشد و با افزایش درصد وزنی نانو ذرات الاستومر دمایی که در آن ۵۰ درصد وزنی کاهش وزن ایجاد شده، افزایش می‌یابد، می‌تواند فضای زنجیر را افزایش دهد و هدایت گرمایی کاهش یابد و پایداری گرمایی بهبود یابد [۳۰].



شکل ۱۹- منحنی FTIR رزین اپوکسی و درصد‌های ۰، ۸، ۱۲، ۱۶ و ۲۰ phr نانو ذرات NBR کراس‌لینک شده [۲۹]

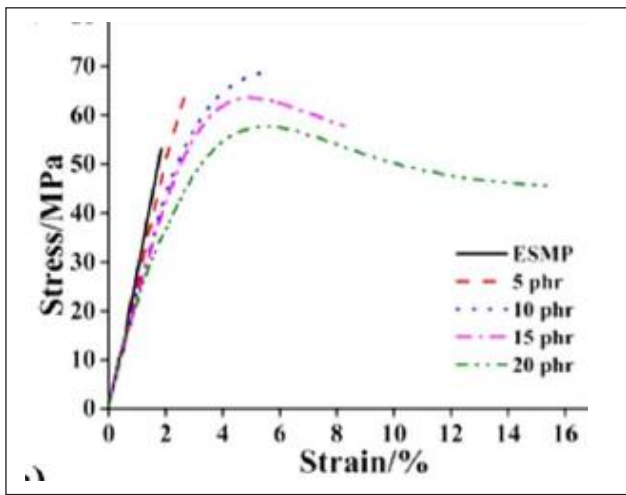


شکل ۲۰- منحنی TGA اپوکسی با مقادیر مختلفی از نانو ذرات الاستومری [۳۰].

خواص حرارتی نایلون ۶ در حضور نانو ذرات الاستومری از نوع آکریلات در شکل زیر بررسی شد و نتایج نشان داد که دمای پیک

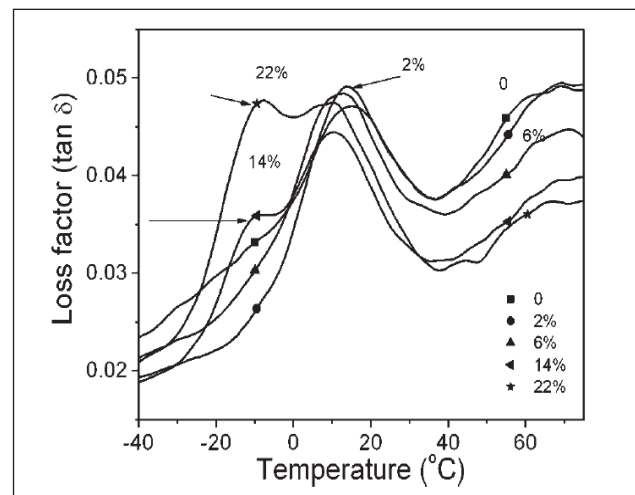
بررسی تاثیر نانو ذرات الاستومری بر خواص فیزیکی و مکانیکی

خواص مکانیکی نانو ذرات CNBR بر رزین اپوکسی از نوع حافظه شکلی در شکل زیر نشان داد که با افزودن این نوع نانو ذرات الاستومری به مقدار ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ phr به این سامانه باعث می‌شود از حالت شکننده به حالت چقرمه و از حالت خطی به غیرخطی تبدیل شود. همچنین سطح رزین اپوکسی خالص صاف می‌باشد [۳۴].

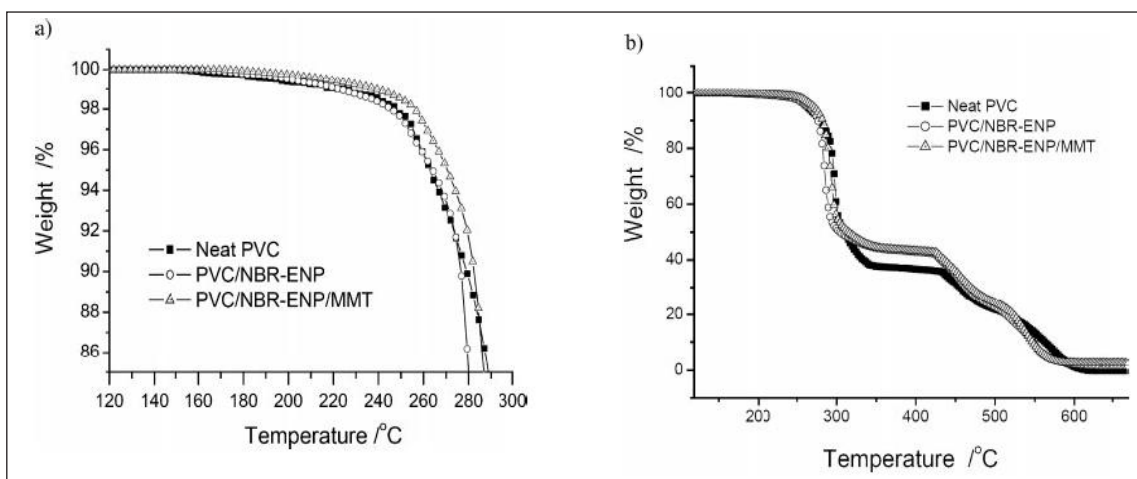


شکل ۲۴- منحنی تنش- کرنش رزین اپوکسی با مقادیر مختلفی از نانو ذرات الاستومری [۳۴].

افزایش یافته است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود دمای انتقال شیشه‌ای در حضور نانو ذرات الاستومری بهبود قابل توجهی پیدا کرده‌است. دمای شروع تخریب برای نمونه در حضور نانو الاستومر ۱۶۹ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. در حالی که برای حاوی نانوذرات الاستومری در حدود ۲۷۲ درجه سانتی‌گراد و برای نمونه خالص ۲۶۲ درجه سانتی‌گراد می‌باشد، به این علت است که در دمای شروع تخریب پلی وینیل کلراید، HCL آزاد می‌شود و در حضور نانو ذرات الاستومری NBR بهبود قابل توجهی پیدا کرده است [۳۳].



شکل ۲۲- منحنی فاکتور اتلاف پلی پروپیلن و نانو ذرات الاستومری VP101 [۳۲].

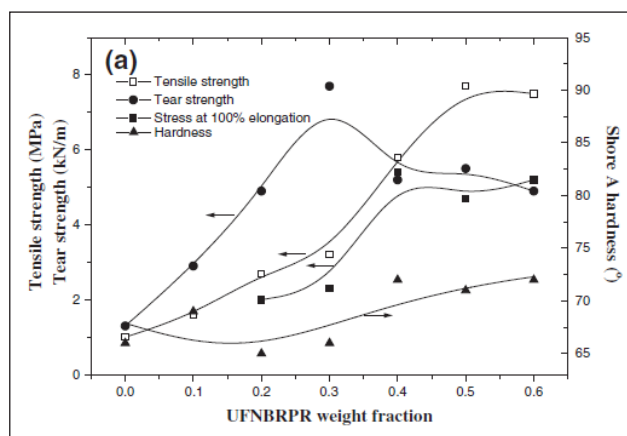


شکل ۲۳- نمودارهای آنالیز TGA برای PVC در حضور نانو ذرات الاستومری [۳۳]

اثر نانو ذرات SBR بر دو نوع مختلف پلی استایرن بررسی شد. نتایج در جداول ۵ و ۶ نشان داد که با اضافه کردن ۵ درصد وزنی از این نوع نانو ذرات به پلی استایرن از نوع مقاوم به ضربه (HIGH IMPACT)، مقاومت به ضربه به طور قابل توجهی افزایش یافته است و استحکام کششی به طور آهسته کاهش می یابد. همچنین با افزایش ۱۵ درصد وزنی نانو ذرات الاستومری، خواص چقرمگی پلی استایرن بهبود پیدا کرده است. با توجه به توزیع اندازه نانو ذرات الاستومری در نمونه حاوی پلی استایرن ضربه پذیر، مقدار مناسب نانو ذرات الاستومری جهت چقرمگی این ماده در مقدارهای کم نانو ذرات توصیه می شود [۳۶].

اثر مقدار نانو ذرات SBR بر خواص مکانیکی پلی پروپیلن و فیلر ضدشعله آمونیوم پلی فسفات (NH_4PO_3) را نشان می دهد (شکل ۲۶)، با افزایش مقدار نانو ذرات الاستومری مقدار تغییر طول در نقطه شکست افزایش و بعد کاهش می یابد و با افزودن نانو ذرات در مقدارهای کم، خواص مکانیکی و فصل مشترک دو ماده به علت

اضافه کردن نانو ذرات NBR به لاستیک EPDM^۱ در شکل زیر نشان داد که با افزایش مقادیر متفاوت از نانو ذرات الاستومر، تنش افزایش ۱۰۰ درصدی تغییر شکل از خود نشان می دهد و همچنین این ترکیب دارای افزایش قابل توجهی در سختی، مقاومت کششی و مقاومت پارگی است [۳۵].



شکل ۲۵- منحنی تنش- کرنش رزین اپوکسی با مقدارهای مختلفی از نانو ذرات الاستومری [۳۵].

جدول ۵- خواص مکانیکی نانو ذرات الاستومری و پلی استایرن [۳۶].

| Ryber Content(Wt%) | Tensile Strength (Mpa) | Elongation at (%) break | Notched Izod impact strength(J/m) |
|--------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| 0 | 51.6 | 6 | 31 |
| 10 | 46.0 | 6 | 32.5 |
| 15 | 35.2 | 32 | 99.5 |

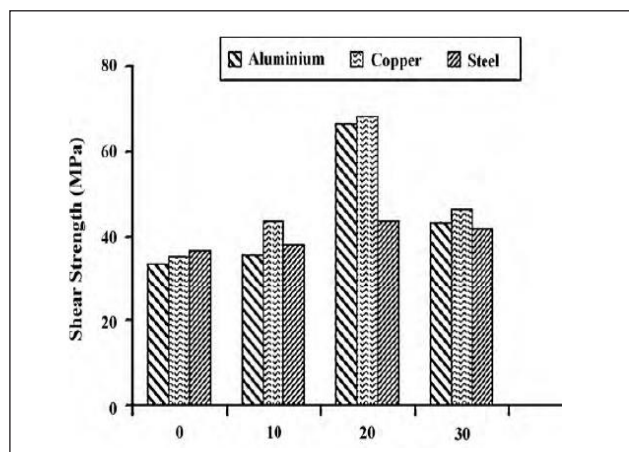
جدول ۶- خواص مکانیکی نانو ذرات الاستومری و پلی استایرن مقاوم به ضربه [۳۶].

| Ryber Content(Wt%) | Tensile Strength (Mpa) | Elongation at (%) break | Notched Izod impact strength(J/m) |
|--------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| 0 | 32.6 | 35 | 136 |
| 10 | 30.0 | 39 | 169 |
| 15 | 23.8 | 38 | 173 |
| 25 | 19.8 | 34 | 182 |

نانو ذرات کوپلیمر الاستومری بررسی شد، نتایج نشان می‌دهد که با افزودن نانو ذرات کوپلیمر الاستومری، اتصال چسبندگی بهبود یافته است و با افزودن ۲۰ درصد نانو ذرات کوپلیمر الاستومری، استحکام چسبندگی افزایش یافته است. که به علت افزایش در دمای انتقال شیشه‌ای نانو ذرات کوپلیمر الاستومری با رزین اپوکسی است [۳۹].

جدول ۷- خواص مکانیکی اثر نانو ذرات NBR بر خواص مکانیکی پلی‌وینیل کلراید و نانو ذرات کربنات کلسیم اصلاح‌نشده [۳۸].

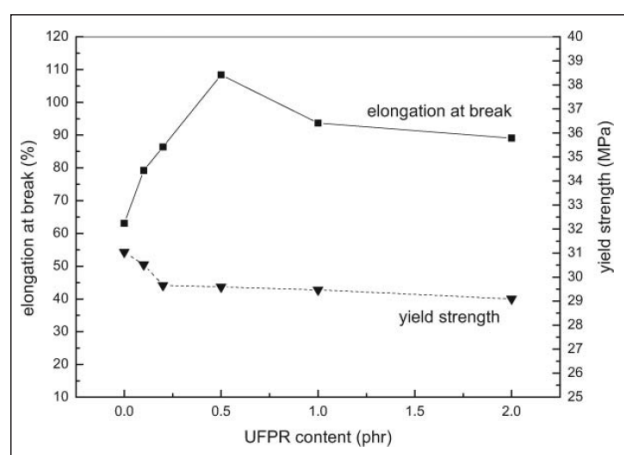
| Sample | Izod Impact Strength (K J/m ²) | Flexural Strength (Mpa) | Flexural Modulus (Gpa) | Tg (°c) | HDT (°c) |
|------------------|--|-------------------------|------------------------|---------|----------|
| Neat epoxy resin | 9.0 | 105 | 3.18 | 102 | 94 |
| +NBR-ENP and TEA | 16.3 | 84.8 | 2.75 | 114 | 111 |
| +NBR-ENP | 15.6 | 96.51 | 2.86 | 133 | 132 |



شکل ۲۷- استحکام اتصال چسبندگی با محتوی نانو ذرات کوپلیمر الاستومر [۳۹].

اثر افزودن نانو ذرات الاستومری از نوع عامل هسته‌ساز بر پلی‌پروپیلن نشان داد (شکل ۲۸)، که با افزودن این نوع از نانو ذرات با درصد وزنی بین صفر تا ۲۶، خواص استحکام ضربه را افزایش می‌دهد که با نتایج قبلی تحقیق پلی‌پروپیلن با کوپلیمر SBS

بهبود در چسبندگی بین ماتریس و فیلر بهتر می‌شود و افت خواص در اثر فرآیند کشش و حضور فیلر بهبود پیدا می‌کند و همچنین مقدار تغییر طول در نقطه شکست با افزایش نانو ذرات الاستومری افزایش پیدا می‌کند و مقدار ناچیزی کاهش پیدا می‌کند که به علت چسبندگی نانو ذرات SBR است. استحکام تسلیم با افزودن نانو ذرات SBR کاهش پیدا می‌کند که به علت کمبود مقدار استحکام تسلیم نانو ذرات الاستومری SBR از ماتریس پلی‌پروپیلن است [۳۷].



شکل ۲۶- نمودار خواص فیزیکی اثر مقدار نانو ذرات بر تغییر طول در نقطه شکست پلی‌پروپیلن و فیلر تاخیرانداز شعله [۳۷].

در جدول زیر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پر شده با نانو ذرات NBR و نانو ذرات کربنات کلسیم اصلاح‌نشده در پلی‌وینیل کلراید بررسی شد نتایج نشان داد کامپوزیت ternary پر شده با دو نوع نانو ذرات خواص بهتری نسبت به کامپوزیت‌های binary دوگانه دارند. همچنین نانو ذرات کربنات کلسیم اصلاح نشده نمونه ternary، پراکنش بهتری نسبت به بقیه نمونه‌ها دارند و اثر کلوخه‌ای شدن کمتری در آن‌ها مشاهده شده است [۳۸].

مقایسه استحکام چسبندگی بر سطوح مختلف آهن، مس و آلومینیوم با تست استحکام لبه برشی را در شکل ۲۷ مشاهده می‌کنید. استحکام چسبندگی با مقادیر متفاوت درصدهای وزنی

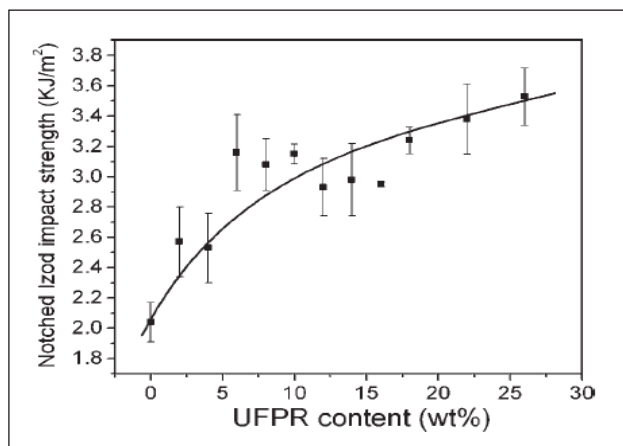
استاین بوتادی ان استاین مطابقت دارد [۴۰-۴۱].

نتیجه گیری

در این مقاله به بررسی اثر نانو ذرات الاستومری شبکه‌ای شده بر خواص فیزیکی و مکانیکی، حرارتی و مورفولوژی رزین‌های اپوکسی فنولیک و گرما نرم‌ها و کاربردهای آن پرداخته شد. نانو ذرات الاستومری در زمینه‌های گوناگون کاربرد دارند به‌عنوان مثال در مواد قالب‌گیری فنولیک که مقاوت حرارتی بالایی دارند استفاده می‌شوند. افزودن نانو ذرات الاستومری به پلاستیک‌ها هم‌زمان دمای انتقال شیشه‌ای و مدول ماتریس را افزایش داده و خواص فیزیکی و مکانیکی بهبود می‌یابد. درجه شبکه‌ای شدن در مرکز نانو ذرات الاستومری باعث پراکنش این نوع نانو ذرات در مخلوط با مواد دیگر می‌شود و همچنین باعث خواص الاستیسیته مناسب می‌شود. نانو ذرات شبکه‌ای شده می‌تواند به علت ساختار شبکه‌ای فوق‌زیاد از کلوخه‌ای شد ذرات جلوگیری کند. اضافه کردن نانو ذرات الاستومری شبکه‌ای شده، رزین اپوکسی را اصلاح کرده است که به علت فصل مشترک بین رزین اپوکسی و نانو ذرات الاستومری است که سخت‌تر از رزین اپوکسی خالص است. نانو ذرات الاستومری به‌عنوان یک عامل تشکیل هسته عمل می‌کند و سبب کوچک شدن اندازه‌ی اسفرولیت و افزایش سرعت تبلور می‌شود و همچنین با افزودن نانو ذرات کوپلیمر الاستومری، اتصال چسبندگی بهبود یافته است

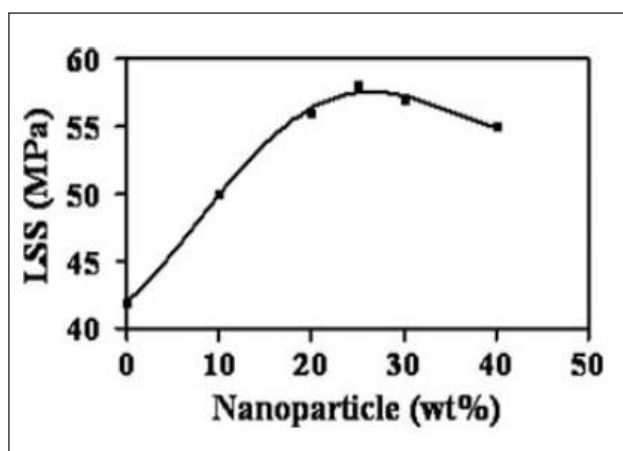
سپاسگزاری

IRM ...



شکل ۲۸- نمودار استحکام نانو ذرات پلی پروپیلن [۴۰-۴۱].

خواص چسبندگی پلی ایمید (Lap-Shear Strength) در حضور نانو ذرات الاستومری کوپلیمر بررسی شد. نتایج در شکل زیر نشان داد که تاثیر نانو ذرات الاستومری کوپلیمر در این آزمون بر روی زمینه آلومینیوم قابل توجه بود. انرژی چسبندگی نمونه‌ها در ابتدا با افزایش محتوی نانو الاستومر افزایش یافت و سپس کاهش یافت. با افزایش مقدار نانو ذرات تا ۲۵ درصد استحکام چسبندگی بالا می‌رود و ترشوندگی سطح بهبود می‌یابد و پس از آن استحکام چسبندگی با افزودن نانو ذرات کوپلیمر کاهش می‌یابد که علت آن کاهش استحکام بین پیوندهای پلی ایمید می‌باشد [۳۷].



شکل ۲۹- نمودار اندازه‌گیری Lap-Shear Strength (LSS)، برای نانو کامپوزیت پلی ایمید/ نانو ذرات کوپلیمر الاستومر [۳۷].

1. J. Wang, X. Zhang, L. Jiang, J. Qiao, Advances in toughened polymer materials by structured rubber particles, *Prog. Polym. Sci.* 98 ,(2019) ,101160.
2. Jinliang Qiao, Elastomeric nano-particle and its applications in polymer modifications, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, Volume 3, Issue 2,(2020), Pages 47-59.
3. Song, J.-H.,Zhou, F.Wang, X.,Ren, Y.,Zhang, X.-H.,Guo, M.-M., Qiao, J.-L., Preparation and Properties of Cellulose/Full-vulcanized Elastomeric Nanoparticles Composite Films, *Acta Polymerica Sinica*, (2017), 4, 676-682.
4. Y.Q. Liu, X.H. Zhang, G.S. Wei, J.M. Gao, F. Huang, M.L. Zhang, M.F. Guo,J.L. Qiao, The special effect of ultra-fine rubber particles in plastics toughening, *Chin. J. Polym. Sci.* 20, (2002) ,93-98.
5. F. Huang, L.Q. Liu, X.H. Zhang, G.S. Wei, J.M. Gao, Z.H. Song, M.L. Zhang, Effect of elastomeric nanoparticles on toughness and heat resistance of epoxy resins, *Macromol. Rapid Commun.* 23, (2002), 786-790.
6. F. Huang, L.Q. Liu, X.H. Zhang, J.M. Gao, Z.H. Song, B.H. Tang, G.S. Wei, J.L. Qiao, Interface and properties of epoxy resin modified by elastomeric nano-particles, *Sci. China, Ser. B* ,34,(2004) 432-440.
7. J.L.Qiao, G.S.Wei, X.H.Zhang, S.J.Zhang, J.M.Gao, W.Zhang, Y.Q.Liu, J.Q.Li,F.R.Zhang, J.B.Shao, R.L.Zhai, K.K.Yan, H.Yin, Fully Vulcanized Powdery Rubber Having a Controllable Particle Size, Preparation and Use thereof, 2002, USP6423760(B); ZL 00816450.9; EP 1262510 (B1).
8. F. Huang, L.Q. Liu, X.H. Zhang, G.S. Wei, J.M. Gao, Z.H. Song, M.L. Zhang, Effectof elastomeric nanoparticles on toughness and heat resistance of epoxy resins,*Macromol. Rapid Commun.* 23 (2002) 786-790.
9. F. Huang, L.Q. Liu, X.H. Zhang, J.M. Gao, Z.H. Song, B.H. Tang, G.S. Wei, J.L. Qiao, Interface and properties of epoxy resin modified by elastomericnano-particles, *Sci. China, Ser. B* 34 (2004) 432-440.
10. H.Y. Ma, G.S. Wei, Y.Q. Liu, X.H. Zhang, J.M. Gao, F. Huang, B.H. Tan, Z.H. Song, J.L. Qiao, Effect of elastomeric nanoparticles on properties of phenolic resin, *Polymer* 46 (2005) 10568-10573.
11. H.Y. Ma, G.S. Wei, X.H. Zhang, Y.Q. Liu, F. Huang, J.L. Qiao, Study on modification of phenolic resin by elastomeric nanoparticles of nitrile butadiene, *Acta Polym. Sin.* 3, (2005), 467-470.
12. G.C. Qi, X.H. Zhang, B.H. Li, Z.H. Song, J.L. Qiao, The study of rubber-modified plastics with higher heat resistance and higher toughness and its application, *Polym. Chem.* 2 ,(2011), 1271-1274.
13. Binghai Li, Xiaohong Zhang, Guicun Qi, Xiang Wang, Jiangru Zhang, Peng Han, Yue Ru and Jinliang Qiao, A rubber-modified epoxy composite with very high toughness and heat resistance, *Polym.. Compos.* 27 (9) (2019) 582-586.
14. M.L. Zhang, Y.Q. Liu, X.H. Zhang, J.M. Gao, F. Huang, Z.H. Song, G.S. Wei, J.L. Qiao, The effect of elastomeric nano-

- particles on the mechanical properties and crystallization behavior of polypropylene, *Polymer* 43 (2002) 5133-5138.
15. Y.Q. Liu, X.H. Zhang, J.M. Gao, F. Huang, B.H. Tan, G.S. Wei, J.L. Qiao, Toughening of polypropylene by combined rubber system of ultrafine full vulcanized powdered rubber and SBS, *Polymer* 45 (2004) 275-286.
 16. J. Peng, J.L. Qiao, S.J. Zhang, G.S. Wei, A novel impact modifier for nylon 6, *Macromol, Mater. Eng.* 287 (2002) 867-870.
 17. Q.G. Wang, X.H. Zhang, H. Gui, W.F. Dong, J.M. Lai, J.M. Gao, Z.H. Song, J.L. Qiao, Effect of ultrafine vulcanized powdered nitrile rubber on the properties of PVC, *Acta Polym. Sin.* 4 (2007) 332-336.
 18. Q.G. Wang, X.H. Zhang, S.Y. Liu, H. Gui, J.M. Lai, Y.Q. Liu, J.M. Gao, F. Huang, Z.H. Song, B.H. Tan, J.L. Qiao, Ultrafine full-vulcanized powdered rubbers/PVC compounds with higher toughness and higher heat resistance, *Polymer* 46 (2005) 10614-1061.
 19. W.F. Dong, Y.Q. Liu, X.H. Zhang, J.M. Gao, F. Huang, Z.H. Song, B.H. Tan, J.L. Qiao, Preparation of high barrier and exfoliated-type nylon-6/ultrafine fullvulcanized powdered rubber/clay nanocomposites, *Macromolecules* 38 (2005) 4551-4553.
 20. Y.Q. Liu, Z.Q. Fan, H.Y. Ma, Y.G. Tan, J.L. Qiao, Application of nano powdered rubber in friction materials, *Wear* 261 (2006) 225-229.
 21. Y.L. Zhu, X.H. Zhang, Z.H. Song, G.C. Qi, X. Wang, B.H. Li, H.S. Wang, J.L. Qiao, The effect of selective location of carbon nanotubes on electrical properties of thermoplastic vulcanizates, *J. Appl. Polym. Sci.* 127 (2013) 3885-3890.
 22. Fan Huang, Yiqun Liu, Xiaohong Zhang, Genshuan Wei, Jianming Gao, Zhihai Song, Manli, Jinliang Qiao, Effect of Elastomeric Nanoparticles on Toughness and Heat Resistance of Epoxy Resins Zhang, *Macromol.RapidCommun.*(.2002),23,786-790.
 23. Sepideh Khoei, Narges Hassani, Adhesion strength improvement of epoxy resin reinforced with nanoelastomeric copolymer, *Materials Science and Engineering A*, 527, (2010), 6562–6567,
 24. Hengyi Ma, Genshuan Wei, Yiqun Liu, Xiaohong Zhang, Jianming Gao, Fan Huang, Banghui Tan, Zhihai Song, Jinliang Qiao, Effect of elastomeric nanoparticles on properties of phenolic resin, *Polymer* ,46 ,(2005) ,10568-10573.
 25. Qinna Zhao, Yu Ding, Biao Yang, Nanying Ning, Qiang Fu, Highly efficient toughening effect of ultrafine full-vulcanized powdered rubber on poly(lactic acid)(PLA), *Polymer Testing*, 3,2 (2013), 299-305,
 26. Fumei Wu , Tingxiu Xie , Guisheng Yang, Properties of toughened poly(butylene terephthalate) by blending with reactive ultra-fine full-vulcanized acrylonitrile butadiene rubber particles (UFNBRP), *Polym. Bull.* 65, 731–742, (2010).
 27. Manli Zhang, Yiqun Liu, Xiaohong Zhang, Jianming Gao, Fan Huang, Zhihai Song, Genshuan Wei, Jinliang Qiao, The effect of elastomeric nano-particles on the mechanical properties and crystallization behavior of polypropylene, *Polymer* 43 (2002).
 28. Fan Huang, Yiqun Liu, Xiaohong Zhang, Genshuan Wei, Jianming Gao, Zhihai Song, Manli Zhang, Jinliang Qiao, Effect of Elastomeric Nanoparticles on Toughness and Heat Resistance of Epoxy Resins, *Macromol. Rapid Commun.*(2002), 23,

786–790.

29. Gu He, Xiang Wang, Mengnan Zhou, Xiaohong Zhang and Jinliang Qiao, Novel thermo-thickening lubricant with elastomeric nano-particles, *RSC Advances*, 5(82), pp. 67343-67347,(2015).
30. Ming TIAN, Yuan-Wang TANG, Yong-Lai LU, Jinliang QIAO, Tie LI, and Li-Qun ZHANG, Novel Rubber Blends Made from Ultra-Fine Full-Vulcanized Powdered Rubber (UFPR), *Polymer Journal*, Vol. 38, No. 1, pp. 50–56 (2006),
31. Daishuang Li, Haibing Xia, Jing Peng, Maolin Zhai, Genshuan Wei, Jiuqiang Li-, Jinliang Qiao, Radiation preparation of nano-powdered styrene-butadiene rubber (SBR) and its toughening effect for polystyrene and high-impact polystyrene, *Radiation Physics and Chemistry* ,76, (2007) ,1732-1735.
32. YI LI, BO YIN, MING-BO YANG, AND JIAN-MIN FENG, Effect of Ultrafine Full-Vulcanized Powdered Rubber on the Properties of the Intumescent Fire Retardant Polypropylene, *Journal of Macromolecular Science* , Part B: Physics, 49:143–154, (2010).
33. Qingguo Wang, Xiaohong Zhang, Weifu Dong, Hua Gui, Jianming Gao, Jinmei Lai, Yiqun Liu, Fan Huang, Zhihai Song, Jinliang Qiao, Novel rigid poly(vinyl chloride) ternary nanocomposites containing ultrafine full-vulcanized powdered rubber and untreated nano-sized calcium carbonate, *Materials Letters*, 61, (2007) ,1174–1177.
34. Xuejia Ding, Riwei Xu, Dingsheng Yu, Hong Chen, Run Fan, Effect of Ultrafine, Fully Vulcanized Acrylate Powdered Rubber on the Mechanical Properties and Crystallization Behavior of Nylon 6, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90, 3503–3511, (2003).
35. Dachun Sun, Qiang Yuan, Wei Jiang, Thermal Properties and Crystallization Behavior of Ultrafine Fully-Vulcanized Powdered Rubber Particle Toughened Polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 110, 1318–1323 (2008) .
36. Qingguo Wang, Xiaohong Zhang, Yan Jin, Hua Gui, Weifu Dong, Jinmei Lai, Yiqun Liu, Jianming Gao, Fan Huang, Zhihai Song, Jinliang Qiao, Preparation and Properties of PVC Ternary Nanocomposites Containing Elastomeric Nanoscale Particles and Exfoliated Sodium-Montmorillonite, *Macromol. Mater. Eng.* (2006), 291, 655–660.
37. Sepideh Khoee Ali Reza Mahdavian, Warahram Bairamy, Mohsen Ashjari, An investigation into the improvement of adhesive strength of polyimides by incorporation of elastomeric nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science* ,336,(2009) ,872–878.
38. Shahin Akhlaghi, Mohammadreza Kalae, Effat Jowdar, Ali Nouri, Saeedeh Mazinani, Mehdi Afshari, Mohamadhosein Navid Famili, Navid Amini and Toktam Behrouz ,Simultaneous study of cure kinetics and nanocomposites rheology of montmorillonite/vinyl ester resin nanocomposites , *Polym. Adv. Technol.* (2012), 23 534–544.
39. Raju Thomas, Sebastien Durix, Christophe Sinturel, Tolib Omonov, Sara Goossens, Gabriel Groeninckx, Paula Moldenaers, Sabu Thomas, Cure kinetics, morphology and miscibility of modified DGEBA-based epoxy resin e Effects of a liquid rubber

inclusion, *Polymer*, 48, (2007), 1695-1710,

40. Shahin Akhlaghi, Mohammadreza Kalae, Effat Jowdar, Ali Nouri, Saeedeh Mazinani, Mehdi Afshari, Mohamadhosein Navid Famili, Navid Amini and Toktam Behrouz, Simultaneous study of cure kinetics and nanocomposites rheology of montmorillonite/vinyl ester resin nanocomposites, *Polym. Adv. Technol.* (2012), 23 534-544.
41. Hong-Qiu Wei, Ye Chen, Tao Zhang, Liwu Liu, Jinliang Qiao, Yanju Liu, Jinsong Leng, Thermal, mechanical, and shape-memory properties of nanorubber-toughened, epoxy-based shape-memory nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 135(6), 45780, (2018).



A review of the applications of cross-linked elastomeric nanoparticles

M. Kalaei^{1,*}, M.H. Karami²

1. PhD, Associate Professor, Department of Polymer Engineering, Technical and Engineering Complex, Islamic Azad University, South Tehran Branch, Tehran, Iran
2. PhD Student, Department of Polymer Engineering, Technical and Engineering Complex, Islamic Azad University, South Tehran Branch, Tehran, Iran

*Corresponding author Email: mohammad.kalae@gmail.com

Abstract: Elastomeric nanoparticles (ENPs) have been widely used in thermosetting resins and thermoplastics, and when used to modify the surface of polymers, its effect at the nanoscale has been considered. The size of elastomeric nanoparticles is well controlled by the latex particle size, and using this process, a particle size of less than 100 nano meters is produced and has a narrow distribution. Elastomeric nanoparticles simultaneously increase the toughness and heat resistance of plastics. The addition of elastomeric nanoparticles to rubbers and thermoplastics improved the surface, and improved the dispersion of elastomeric nanoparticles in the polymer matrix. In this paper, a review of sample preparation, and the effect of elastomeric nanoparticles and their application, and the study of the effect of elastomeric nanoparticles on the physical, mechanical and thermal properties of thermosetting.

Keywords: Nano-scale Effect, Polymer Nanocomposites, Elastomeric Nanoparticles, Plastic Toughening