

واژه‌های کلیدی:

کامپوزیت
اپوکسی
خواص مکانیکی
پیرشدگی

تأثیر پیرشدگی بر ریزساختار و خواص فیزیکی - مکانیکی پلیمر اپوکسی و کامپوزیت‌های آن

بهروز جعفری^۱، محسن عباسی^{۱*}، احمدرضا فرمانی^۲

۱ بوشهر، دانشگاه خلیج فارس، دانشکده نفت، گاز و پتروشیمی

۲ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

چکیده ...

یکی از مشکلات اساسی استفاده از فلزات، فرسودگی و خوردگی ناشی از آن و هزینه بالای تعمیرات است. از این رو محققان به استفاده از کامپوزیت‌ها علاقه مند شده‌اند. از میان مواد کامپوزیتی، کامپوزیت‌های ساخته شده با ماتریس اپوکسی به دلیل خواص ویژه، استحکام مکانیکی بالا و عدم خوردگی، مورد توجه قرار گرفته، به طور گسترده‌ای در کاربردهای صنعتی از آن‌ها استفاده می‌شود. با توجه به این‌که خواص مکانیکی، حرارتی و فیزیکی با عوامل محیطی مانند دما، رطوبت، نور ماورای بنفش طی گذشت زمان ممکن است تغییر کند، این پلیمرها در شرایط عملکردی دچار مشکل می‌شوند. دما در عوامل محیطی منجر به تسریع تجزیه گرمایی رزین اپوکسی شده، به دلیل ضریب انبساط حرارتی متفاوت بین الیاف و رزین، تنش پسماند در این کامپوزیت‌ها ایجاد می‌کند. رطوبت نقش نرم‌کننده را ایفا می‌کند و خواص بین سطحی الیاف و رزین اپوکسی را کاهش می‌دهد. نور ماورای بنفش باعث پارگی زنجیرهای پلاستیک با نورکافت شده، وزن مولکولی را کاهش می‌دهد. به این دلیل که ممکن است زمان طولانی برای بررسی تخریب پلیمرها در اختیار نباشد، مهم است که تأثیر عوامل محیطی روی تخریب خواص پلیمرها بررسی شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

M.Abbasi@pgu.ac.ir

۱ مقدمه

امروزه در بسیاری از کاربردهای مهندسی به تلفیق خواص مواد نیاز است و امکان استفاده از یک نوع ماده که همه خواص مورد نظر را برآورده سازد وجود ندارد. به عنوان مثال در صنایع هوافضا به موادی نیاز است که ضمن داشتن استحکام بالا، سبک باشند، مقاومت سایشی و مقاومت در برابر نور ماورای بنفش (UV) خوبی داشته باشند و در دمای بالا، استحکام خود را از دست ندهند. از آنجایی که نمی‌توان ماده‌ای یافت که همه خواص فوق را دارا باشد، باید به دنبال روشی برای ترکیب خواص مواد بود، این راه‌حل همان استفاده از مواد کامپوزیتی است. کامپوزیت شامل یک یا چند فاز غیرپیوسته در یک فاز پیوسته (ماتریس) است. فاز غیرپیوسته معمولاً سخت‌تر و قوی‌تر از فاز پیوسته است. لذا به آن فاز تقویت‌کننده گفته می‌شود مانند الیاف، پرکننده‌های نانورس، نانولوله‌های کربنی، گرافن و غیره [۱]. یکی از مناسب‌ترین ماتریس‌های پلیمری مورد استفاده در کامپوزیت‌های پلیمری، رزین‌های اپوکسی است. رزین‌های اپوکسی پلیمرهای گرماسخت (thermoset) هستند که به طور گسترده در چسب‌ها، رنگ‌ها، پوشش‌ها، کاشتنی‌های ارتوپدی، وسایل الکتریکی استفاده می‌شوند. اپوکسی‌ها همچنین به طور گسترده به عنوان ماتریس پلیمری در کامپوزیت‌های ساخته شده با الیاف در صنعت هوافضا و توربین‌های بادی استفاده می‌شوند. اپوکسی‌ها به علت خواص عایق خوب، سختی و استحکام ویژه بالا، مقاومت فرسودگی، سازگاری شیمیایی با الیاف‌های تقویتی و ساختن راحت آن‌ها در کاربردهای زیادی استفاده می‌شوند [۲]. در گستره کاربرد کامپوزیت‌ها مشکلات غیرمنتظره‌ای مربوط به دوام مشاهده شده است. به‌خصوص با توجه به اینکه دوام این مواد در بدترین شرایط استفاده طولانی مدت ۲۰ یا حتی ۵۰ سال است. این مشکلات مرتبط با شرایط محیطی مورد استفاده و روند استفاده (شامل نگهداری، تعمیر و اصلاح) است. دوام هر نمونه از دو بعد سلامت و ایمنی، هدف جدی در اقتصاد صنایع است. تعمیر یا جایگزینی بخش‌های فرسوده هم به نفع نیروی انسانی و هم تقویت‌کننده سرمایه است و برای کاربری‌ساختارهای بزرگ، مانند هواپیما، پل و سازه‌های دریایی، بخش‌های کامپوزیتی گران قیمت بوده، به دلیل پیوستگی بخش‌ها، قطعات معمولاً خیلی بزرگ هستند. خطوط هوایی، تمایلی به نگه داشتن قطعات یدکی به دلیل خرید با قیمت بالا و محل نگهداری ندارند. این

مشکلات با افزایش ظرفیت بستر هواپیماها رو به افزایش است. ضعف مقاومت کامپوزیت‌ها در برابر عوامل تخریب معمولاً در بازه زمانی کوتاهی ظاهر می‌شود. در برخی زمینه‌ها، تنها چند ساعت پس از قرار گرفتن در شرایط نامساعد محیطی، نقص فاجعه‌بار در پیوستگی ساختار ظاهر می‌شود [۳]. پیرشدگی امروزه از مسائل اساسی در عایق‌های کامپوزیتی است. موضوع اصلی در پیرشدگی عبارت است از پیش‌بینی چگونگی، زمان و سرعت رخ دادن نقص و همچنین شرایطی است که می‌تواند منجر به ایجاد نقص شود و علاوه بر موارد یاد شده، تعیین میانگین عمر مفید برای عایق کامپوزیتی است. کامپوزیت‌های اپوکسی زمانی که در معرض شرایط محیطی مانند دما، رطوبت و عوامل دیگر قرار می‌گیرند خواص خوبی از خود نشان می‌دهند اما زمانی که برای مدت طولانی در معرض این عوامل قرار گیرند، پدیده پیرشدگی بر سطح آن‌ها مشاهده می‌شود که این مسأله ممکن است باعث کاستی خواص مکانیکی آن شود [۴]. در این پژوهش تلاش شده عواملی که منجر به تخریب کامپوزیت‌های اپوکسی می‌شوند مورد بررسی قرار گیرند تا چگونگی رفتار نمونه ساخته شده در طول عمر خود و عوامل مخرب آن، شناخته شوند.

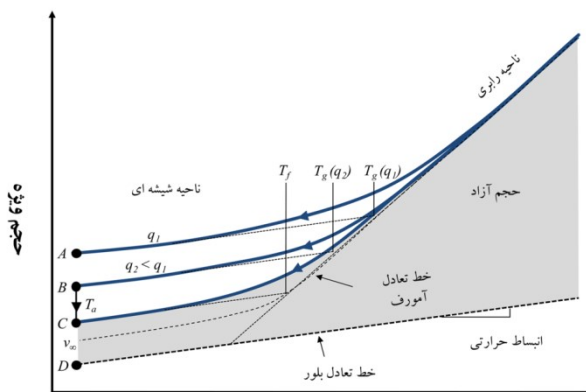
کامپوزیت‌های اپوکسی ممکن است هم‌زمان تحت تأثیر پیرشدگی فیزیکی، شیمیایی (تخریب شیمیایی ساختار مولکولی) و حرارتی (تخریب به علت وجود حرارت و رطوبت) قرار گیرند. پیرشدگی فیزیکی بر تغییرات فیزیکی (ساختار مولکولی) در طول فرایند و قرار گرفتن طولانی مدت در معرض حرارت (annealing) تمرکز می‌کند. پیرشدگی فیزیکی معمولاً با کاهش در چقرمگی، پاسخ ویسکوالاستیک و نفوذ پذیری پلیمرها و خواص دیگر همراه است [۲].

۲ پیرشدگی فیزیکی

پیرشدگی فیزیکی به عنوان یکی از دسته‌بندی‌های پیرشدگی مواد پلیمری است که به طور معمول با افزایش در چگالی توده (mass density) و کاهش در انرژی ساختاری مولکولی (molecular configurational energy) از مواد نیمه بلوری یا آمورف، هنگامی که برای مدت زمان طولانی زیر دمای انتقال شیشه‌ای قرار گیرند همراه است. در طول فرایند پیرشدگی فیزیکی دو تغییر در ساختار مولکولی اپوکسی رخ می‌دهد که شامل کاهش در حجم آزاد و تغییر در آرایش فضایی شبکه مولکولی است [۵]. پلیمرهای اپوکسی عموماً ساختار آمورف دارند. در این پلیمرها مونومر و سخت‌کننده

تحرک در ساختار پلیمری وجود دارد. از این رو مقدار حجم آزاد می‌تواند با قرار گیری در شرایط پیرشدگی تغییر یابد. برای مثال در نقطه B اگر پلیمر اپوکسی برای مدت زمان مشخص t_p در دمای پیرشدگی t_p قرار گیرد، حجم ویژه به نقطه C کاهش پیدا خواهد کرد، مطابق با شکل ۲ دمای T_g هم کاهش می‌یابد در واقع پلیمر اپوکسی در دماهای پایین‌تری از حالت شیشه‌ای به حالت لاستیکی تغییر فاز می‌دهد. برای زمان پیرشدگی بیشتر، کاهش بیشتری در حجم آزاد مشاهده خواهد شد. زمانی که ساختار پلیمر بلوری باشد حجم آزاد می‌تواند کم شود تا زمانی که چون ناپدید شود. البته این پدیده اتفاق نخواهد افتاد؛ چون همان‌طور که اشاره شد حضور اتصال‌دهنده‌ها در پلیمر اپوکسی باعث تشکیل ساختار آمورف می‌شود [۲]. کمترین مقدار حجم آزاد که در پلیمرهای اپوکسی می‌تواند به دست آید نام‌گذاری می‌شود که در شکل ۲ نشان داده شده است و دمای ساختگی T_f کمترین دمایی است که پلیمر اپوکسی در حالت تعادل است.

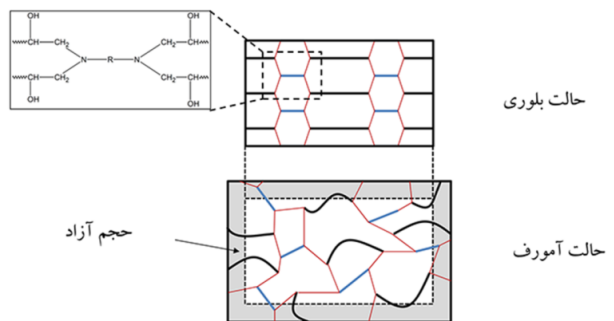
اگرچه حجم ویژه در پیرشدگی تا اندازه‌ای مفید است و روی T_g نیز تأثیر می‌گذارد اما نمی‌توان تأثیر آن را روی تغییر ساختار مولکولی در پیرشدگی فیزیکی غنیمت شمرد. در نتیجه می‌بایست از استاندارد ترمودینامیکی متفاوتی برای کمیت پیرشدگی فیزیکی استفاده کرد. بر این اساس به دلیل اینکه آنتالپی ویژه ناشی از تأثیر تغییرات حجمی و تغییرات ساختاری روی حالت ترمودینامیکی مواد تحت فشار است؛ می‌تواند به عنوان معیار مناسبی برای پیرشدگی فیزیکی عمل کند. مطابق با رابطه (۱) آنتالپی ویژه، u انرژی داخلی ویژه، p فشار و v حجم ویژه نشان داده شده در شکل ۲ است.



شکل ۲ نمودار حجم ویژه برحسب دما برای پلیمر اپوکسی [۲]

به‌طور معمول در حالت مایع با هم ترکیب می‌شوند. به دلیل اینکه محلول مونومر و سخت‌کننده در حالت مایع هستند (حالت بلوری وجود ندارد) زمانی که فرایند تبلور شروع می‌شود، ساختار شبکه‌ای آمورف به علت حضور عوامل شبکه‌کننده، حفظ می‌شود. حجم آزاد (حجمی که توسط مولکول‌های پلیمر پر نشده باشد) و حجم ویژه در ساختار آمورف بیشتر از حالت بلوری است. حضور حجم آزاد به‌طور مستقیم بر روی حالت آمورف و رفتار مکانیکی پلیمرها تأثیر می‌گذارد. شکل ۱ حالت بلوری و آمورف و حجم آزاد پلیمرهای اپوکسی را نشان می‌دهد.

دما عامل مهمی در تغییر ساختار مولکولی پلیمرها است. در نمونه‌های اپوکسی در حالت تعادل، با افزایش دما حجم آزاد به آرامی تغییر می‌کند تا اینکه در بازه دمایی کوچکی، حجم آزاد با شیب بیشتری افزایش می‌یابد. به این نقطه در نمودار دما و حجم آزاد که شیب خط دچار تغییر قابل توجهی می‌شود، دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) گفته می‌شود [۲]. شکل ۲ رابطه بین دما و حجم ویژه پلیمرهای اپوکسی را نشان می‌دهد. مطابق با شکل ۲ مشاهده می‌شود که حجم ویژه و T_g برای مواد پلیمری به نحوه سرد کردن بستگی دارد. در این تحقیق از دو سرعت سرد سازی q_1 و q_2 استفاده شده است (q_2 کوچک‌تر از q_1 است). سرعت سردسازی کمتر، انرژی ساختاری کمتری برقرار می‌کند که این انرژی کمتر منجر به کاهش حجم آزاد می‌شود. از این رو سرعت سردسازی سریع‌تر، باعث افزایش حجم آزاد می‌شود. شکل ۲ به‌طور مستقیم مقایسه بین نقاط A و B با سرعت سرد سازی q_1 و q_2 را نشان می‌دهد. مشخص شد که با کاهش سرعت سردسازی، به علت کاهش حجم ویژه، دمای T_g هم کاهش می‌یابد. البته زیر دمای T_g هنوز



شکل ۱ تغییرات در ساختار مولکولی رزین اپوکسی در مقدار ثابت از حجم آزاد [۲]

$$h = u + pv \quad (1)$$

بر اساس پیرشدگی فیزیکی روی سامانه اپوکسی، انرژی داخلی می‌تواند به عنوان مجموعی از انرژی پتانسیل و سینتیکی که وابسته به اتم‌هاست، تعریف شود. با دیفرانسیل‌گیری از رابطه (۱) به رابطه (۲) می‌رسیم.

$$dh = du + pdv + vdp \quad (2)$$

این فرایند پیرشدگی فیزیکی معمولاً تحت فشار ثابت در آزمایشگاه و شرایط قابل استفاده مشاهده می‌شود. اگر فرض شود که فشار در طول فرایند پیرشدگی تغییر نکند معادله (۲) به معادله (۳) تبدیل می‌شود.

$$dh = du + pdv \quad (3)$$

عبارت اول در معادله (۳) نشان دهنده تغییرات انرژی داخلی در طول فرایند پیرشدگی است که تغییرات انرژی پتانسیلی و سینتیکی وابسته به اتم در ساختار مولکولی را نشان می‌دهد. تغییرات در انرژی داخلی می‌تواند توسط تغییرات ساختاری نشان داده شده در شکل ۱ بدست آید. عبارت دوم معادله (۳) نشان دهنده سهم تغییرات آنتالپی از تغییرات حجم (کاهش در حجم آزاد) است [۲].

در حالت کلی عواملی که منجر به پیرشدگی کامپوزیت‌های پلیمری (پیرشدگی شیمیایی، فیزیکی و حرارتی) می‌شود عبارت است از:

- مواد شیمیایی (شامل آب، سوخت‌ها، اسیدها، قلیاها، حلال‌ها و اکسیژن) [۶]
- پیرشدگی حرارتی با حرارت پایا، قرار گرفتن در دمای زیر صفر یا چرخه حرارتی [۶]
- ریزجاندارها (مانند قارچ‌ها) [۶]
- قرار گرفتن در شرایط جوئی (شامل باران یا فرسایش) [۶]
- بارهای ترکیبی (به عبارت دیگر تنش) و قرار گرفتن تحت شرایط محیطی [۷]
- تنش‌های الکتریکی (مانند تنش جرقه و واکنش‌های گالوانی galvanic reactions) [۸]
- شرایط انجماد/خارج شدن از انجماد و تر/خشک شونده‌گی [۸]
- غوطه‌ور شدن کامل در آب در دمای محیط و دمای بالا [۸]
- غوطه‌ور شدن یا افشاندن پیوسته یا منقطع آب نمک [۶]

• تابش نور ماورای بنفش [۹]

• قرارگرفتن تحت رطوبت (به صورت گرم یا سرد) [۶]

در بسیاری از کاربردها، ساختارهای کامپوزیتی در معرض بیش از دو عامل قرار می‌گیرد که معمولاً منجر به تخریب ترکیبی ماده می‌شود. تخریب تسریع شده ممکن است ناشی از فعالیت ترکیبی دو یا بیش از دو کمیت (مانند دما و رطوبت) باشد. اهمیت نسبی هر عامل بستگی به عوامل موجود و سطح آن‌ها دارد که تخریب ناشی از یک عامل می‌تواند مقاومت در برابر سایر عوامل مانند سامانه‌های زیستی را کاهش دهد [۸]. نقص کامپوزیت‌های اپوکسی تا جایی که از هدف دور نباشد، ممکن است به دلیل آسیب تجمعی روی ماتریس، جدایش مرز بین الیاف و ماتریس، حمله شیمیایی الیاف یا ترکیبی از دو یا بیش از دو فرایند مذکور باشد که منجر به افت استحکام و پیوستگی یکپارچگی مکانیکی می‌شود [۸]. در نتیجه لازم است که چگونگی پیرشدگی ماتریس و الیاف به صورت جداگانه مورد بررسی قرار گیرد.

۲ تخریب ماتریس پلیمری

ماتریس پلیمری، مرز شیمیایی بین اثرات خورنده از قبیل رطوبت/آب، مواد قلیایی و اسیدهای معدنی را با الیاف فراهم می‌کند. در نتیجه باعث افزایش عمر حتی پس از فرسایش الیاف می‌شود. ترک خوردگی ناشی از تنش‌های محیطی (environmental stress cracking)، حمله آب و حمله شیمیایی از ساز و کارهای اصلی آسیب دیدن ماتریس پلیمری با فرآیندهای خاص (خواه ماتریس گرماسخت باشد و خواه گرمانرم) است. اکثر رزین‌های گرماسخت، مستعد اکسایش با عوامل اکسیدکننده متعدد، مانند قرار گرفتن در معرض دمای بالا (به عبارت دیگر اکسایش گرمایی)، پراکسیدها و سفیدکننده‌ها مانند هیپوکلریت (hypochlorite) هستند. معمولاً سایر مواد تشکیل دهنده مانند پرکننده‌ها، کاتالیزورها، سخت‌کننده‌ها، رنگ‌دانه‌ها یا تأخیراندازهای شعله، صرف‌نظر از رزین یا تقویت‌کننده لیفی نسبت به این مواد شیمیایی واکنش‌پذیرترند. اغلب رزین‌های مورد استفاده در صنعت کامپوزیت، مقاومت شیمیایی بالاتری در برابر محلول‌های اسیدی، محلول‌های نمکی و عوامل اکسیدکننده در مقایسه با فولاد ضدزنگ و آلیاژهای آلومینیوم دارند. با این وجود، قرار گرفتن در حلال دوم، مانند مواد رنگ‌زدا، می‌تواند باعث آسیب دیدن برگشت‌ناپذیر شود. متیلن کلرید، یکی از مواد متشکله رنگ‌زدا است که به عنوان مخرب رزین اپوکسی و سایر پلیمرها شناخته شده است.

که آب دی‌یونیزه کمی خورنده‌تر از آب شیر یا آب دریا است.

۵ روش‌های پیرشدگی

برای توسعه موادی با مقاومت رضایت‌بخش در برابر پیرشدگی لازم است محیطی شبیه‌سازی شود که نمونه در شرایط عملکردی واقعی با آن مواجه می‌شود. بدین منظور شرایط مختلف و انواع آزمون‌ها برای پیش‌بینی اثرات پیرشدگی با عنوان روش‌های پیرشدگی تسریع شده معرفی شده‌اند [۱۱]. در آزمون‌های پیرشدگی کوتاه مدت، اثرات محیط برای بازه زمانی کوتاهی (برای مثال یک سال) بررسی شده، ترتیبی داده می‌شود که بتوان اثرات مشابه در کوتاه‌ترین زمان ایجاد کرد. در نتیجه با کمترین زمان، نتایج اثرات طولانی مدت ناشی از پیرشدگی مشاهده می‌شود. این دانش در طراحی و انتخاب کامپوزیت مناسب برای کاربردی خاص کمک می‌کند. بسیاری از روش‌های پیرشدگی تسریع شده، توسعه یافته‌اند که به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود [۱۱].

۱) آزمون مقاومت اسیدی: نمونه‌ها در اسیدنیتریک و اسیدسولفوریک رقیق در دمای اتاق در بازه زمانی پنج هفته‌ای قرار داده می‌شوند. هرگونه شکست شیمیایی و فیزیکی تحت پایش قرار داده می‌شود.

۲) آزمون آب‌کافت (hydrolysis): در این آزمون، نمونه‌ها را به مدت پنج هفته در آب جوش قرار داده، سطح مواد با اشعه مادون قرمز برای تشخیص شکاف شیمیایی و همچنین شکاف فیزیکی مانند ایجاد ترک کنترل و بررسی می‌شود.

۳) پیرشدگی QUV تسریع‌شده: نمونه‌ها تحت تابش ماورای بنفش (UV) در محفظه‌ای با ابزار سنجش شرایط هوا (weathermeter) قرار داده می‌شوند. لامپ کربنی UV به‌عنوان منبع نور استفاده می‌شود. این لامپ طول موجی در بازه ۳۰۰-۴۰۰ nm ایجاد می‌کند. رطوبت نسبی در $(50 \pm 5)\%$ حفظ شده، دما در 30°C ثابت نگه داشته می‌شود. نمونه‌ها به‌طور عادی به مدت ۱۰۰۰ ساعت تحت نور UV قرار می‌گیرند. کاملاً مشخص شده است که ۲۰۰ ساعت از دوره آزمون معادل ۱ سال قرار گرفتن در شرایط واقعی برای تابش UV با طول موج مورد نظر (۳۰۰-۴۰۰ nm) است که منجر به زوال تدریجی پلیمر می‌شود.

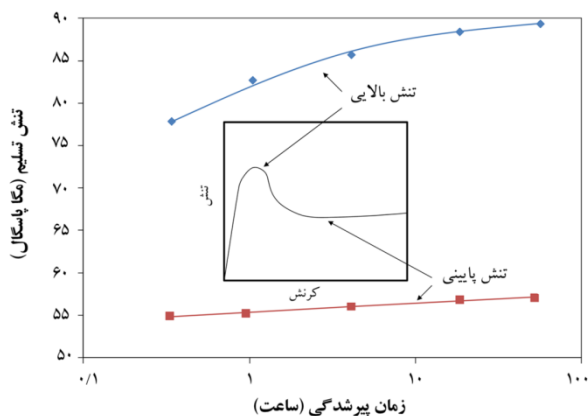
۴) آزمون مقاومت اوزون: نمونه‌ها در مخزن آب‌بندی شده‌ای که به تولیدکننده اوزون متصل است قرار داده می‌شوند. تولیدکننده اوزون برای مدت زمان ۳۰ دقیقه در هر روز کار

اثر این فرایندهای به‌شدت مخرب، معمولاً با سطحی به همراه ظاهر تخریب شده (دچار رنگ‌رفتگی، از بین رفتن براقیت، افزایش زبری سطح و نمایان شدن الیاف لایه‌های زیرین) نمایان می‌شود. کامپوزیت‌های مورد استفاده در خودروسازی و صنایع هوافضا ممکن است در تماس با سوخت هواپیما، گازوئیل، نفت، روغن‌های هیدرولیک، روغن ترمز، روان‌کننده‌ها، خنک‌کننده‌ها، ضدیخ و ترکیبات ضدیخ‌زدگی قرار گیرند. اکثر این مواد، اثرات نامطلوبی بر کارایی کامپوزیت‌ها از طریق تخریب ماتریس پلیمری می‌گذارند [۸].

۴ تخریب الیاف

الیاف شیشه، الیاف آرامید و الیاف کربن از جمله پرکاربردترین الیاف‌های مورد استفاده در صنعت هستند که در اغلب محیط‌ها پایدارند. استحکام کششی الیاف شیشه تقریباً $3/5$ گیگاپاسکال است. مشاهده شده است که این استحکام کششی برای جلوگیری از آسیب دیدن سطح و نگهداری در محیط خشک مناسب است. قرار گرفتن در معرض هوای مرطوب (شامل شرایط هوای آزمایشگاه) ظرفیت تحمل بارگذاری الیاف را به خطر انداخته، در نتیجه باعث کاهش استحکام و افزایش نوسان استحکام می‌شود [۹]. مقدارافت استحکام کششی الیاف بستگی به زمان اقامت، دما و درصد رطوبت دارد. در ابتدای قرار گرفتن در محیط مرطوب، آهنگ تخریب الیاف نسبتاً سریع است. حتی در محیط‌های ملایم مانند آزمایشگاه‌های کنترل وضعیت هوا، استحکام کششی تا $3/0$ گیگاپاسکال پس از ۳ هفته قرار گرفتن در شرایط استاندارد آزمایشگاهی (23°C) و رطوبت نسبی 50% (RH) کاهش می‌یابد. غوطه‌ور شدن در آب در دمای مشابه منجر به کاهش ۲۰ درصدی استحکام کششی می‌شود. کاهش بیشتر استحکام با افزایش زمان اقامت رخ می‌دهد. پس از ۱۰۰ روز قرار گرفتن در هوا و آب در شرایط یاد شده، استحکام کششی الیاف شیشه به ترتیب به $2/6$ و $2/1$ گیگاپاسکال کاهش می‌یابد [۸ و ۱۰]. قرار گرفتن در آب جوش به مدت ۲۴ ساعت منجر به کاهش ۷۵ درصدی استحکام کششی الیاف شیشه می‌شود. تخریب الیاف شیشه در آب ناشی از نشت اکسیدهای قلیایی (اکسید سدیم و پتاسیم) از سطح الیاف است که منجر به تشکیل ریزترک‌هایی در سطح می‌شود که نقش نقاط تمرکز تنش را ایفا می‌کنند. کاهش استحکام می‌تواند در همه شرایط دمایی و زمان ماندن، ثابت فرض شود. شایان گفتن است

پلیمر اپوکسی که دچار پیرشدگی فیزیکی شده است را نشان می‌دهد. واضح است که در حالت فشاری، افزایش در زمان پیرشدگی فیزیکی منجر به افزایش در نقطه تسلیم بالایی و پایینی می‌شود. روندی مشابه در آزمون برشی اپوکسی‌ها نیز مشاهده شده است [۲۰]. اگرچه در آزمون کشش، رفتاری متفاوت مشاهده شد. Kong نشان داد که در آزمون کشش، استحکام نهایی کشش با افزایش زمان پیرشدگی فیزیکی کاهش می‌یابد [۱۹]. همچنین نقطه تسلیم پایینی و بالایی وجود ندارد. تفاوت در رفتار شکست برای نوع بارگذاری متفاوت، ممکن است به علت تفاوت در سازوکار شکست باشد. شکستگی در پلیمرهای اپوکسی در فرایند پیرشدگی فیزیکی می‌تواند به علت رشد میکروتکرک‌ها در میزان بارگذاری کم باشد. در حالی که این میکروتکرک‌ها می‌تواند به عنوان نقطه بحرانی در آزمون کشش عمل کنند که منجر به کاهش استحکام کششی نمونه‌ها می‌شود. اما در آزمون فشاری و برشی بارگذاری از نوع دو محوری و سه محوری است که این احتمالاً منجر به آرایش یافتگی میکروتکرک‌ها می‌شود. Kong [۱۹] و Ophir [۲۲] و همکارانشان نشان دادند که با افزایش زمان پیرشدگی فیزیکی برای اپوکسی‌ها، کرنش شکست کاهش می‌یابد. Kawakami و همکاران [۲۳] تأثیر پیرشدگی را بر نقطه بالایی تسلیم اپوکسی‌ها بررسی کردند که این عمل تحت کرنش ثابت برای نمونه‌ها انجام شد. آن‌ها گزارش کردند که افزایش خیلی کمی در نقطه تسلیم بالایی مشاهده می‌شود که تابعی از پیرشدگی برای کرنش خیلی کم (۱٪) است. برای کرنش بیشتر (تا حدود ۴٪)، در ابتدا با افزایش زمان پیرشدگی به بیش از ۱۰۳ ثانیه، نقطه



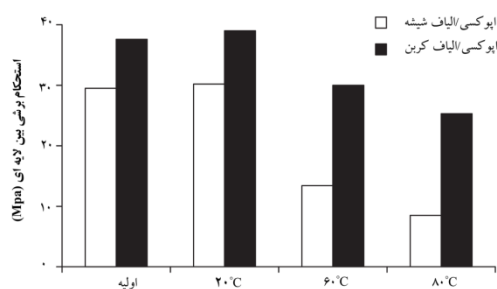
شکل ۳ بالاترین و پایین‌ترین نقطه تسلیم برای پلیمر اپوکسی - نمودار داخلی منحنی تنش-کرنش بدست آمده از حالت استاتیکی [۲۰]

کرده تا غلظت اوزون طی بازه ۲۴ ساعت به غلظت مورد نظر برسد. نمونه‌ها در این چرخه به مدت ۵ روز در هر هفته و طی سه هفته قرار داده می‌شوند. شکاف نمونه‌ها برای تجزیه شیمیایی و فیزیکی، هر هفته تحت کنترل و نظارت قرار می‌گیرد.

آزمون حرارتی: با قرار دادن کامپوزیت مورد بررسی در دمای 100°C به مدت ۶۰۰ ساعت در فرگردان انجام می‌شود. هرگونه تغییر شکل یا آسیب دیدگی ناشی از حرارت، مشاهده و کنترل می‌شود. کارایی دقیق‌تر کنترل تغییرات رفتار دی‌الکتریک عایق کامپوزیتی طی آزمون‌های پیرشدگی فوق می‌تواند در مرجع [۱۲] دنبال شود. پس از تکمیل شش ماه پیرشدگی، اگر محصول (ماده کامپوزیتی عایق) هنوز کارایی الکتریکی مناسب و نشست جریان کمی داشته باشد، آنگاه برای استفاده کلی قابل قبول است. اگر رفتارهای مشابهی حتی پس از یک سال نشان دهد، برای استفاده در محیط‌های به شدت آلوده نیز قابل قبول می‌شود [۱۳].

۶ مروری بر مطالعات انجام شده

مطالعات زیادی در راستای بررسی مدول کشسانی اپوکسی‌های پیرشده انجام شده است [۱۴ و ۱۵]. آزمون‌های مختلفی مانند آزمون کششی [۱۴، ۱۵ و ۱۶]، آزمون فشاری [۱۷] و آزمون خمشی سه نقطه‌ای به منظور اندازه‌گیری مدول کشسانی اپوکسی‌ها به کار گرفته شده است. در بیشتر این مطالعات گزارش شده است که پیرشدگی فیزیکی تأثیر زیادی روی مدول کشسانی نداشته است [۱۷ و ۱۸]. البته در مطالعات دیگر نشان داده شده است که با پیرشدگی فیزیکی، افزایش نسبتاً کمی در مدول کشسانی اپوکسی‌ها و کامپوزیت‌های آن مشاهده می‌شود [۱۵ و ۱۷]. براساس این مطالعات پرواضح است که حتی اگر پیرشدگی فیزیکی روی مدول کشسانی تأثیرگذار باشد، این تأثیر ناچیز بوده، افزایش کمی در مدول کشسان با افزایش سطح پیرشدگی فیزیکی مشاهده می‌شود. مطالعات دیگری در مورد تأثیر پیرشدگی فیزیکی روی تنش تسلیم اپوکسی‌ها در حالت فشاری [۱۷]، کششی [۱۹] و برشی [۲۰] انجام شده است. در حالت فشاری برای پلیمر اپوکسی دو نقطه تسلیم مجزا در اغلب نمودارهای تنش-کرنش مشاهده می‌شود. نقطه تسلیم بالایی مربوط به بار نهایی وارده به نمونه و نقطه تسلیم پایینی متناظر با کمینه تنش تسلیم است [۲۱]. شکل ۳ نمودار تنش-کرنش واقعی و نقطه تسلیم پایینی و بالایی



شکل ۵ ارزیابی ILSS پس از ۱ سال غوطه‌وری در دماهای مختلف:

مقایسه بین لوله‌های اپوکسی/شیشه و اپوکسی/کربن [۳]

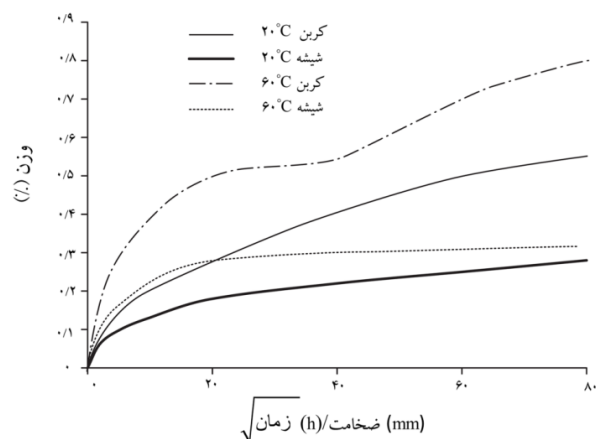
نفوذ به شدت به ذات ماده و به خصوص به ذات ماتریس بستگی دارد [۳].

در مطالعه دیگری که در مبحث پیرشدگی انجام شده است Ferguson و همکاران [۲۵] تأثیر رطوبت بر مدول کشسانی کامپوزیت‌های اپوکسی ویژه‌ای با کاربرد بسته‌بندی در صنایع میکروالکترونیک را در بازه وسیعی از محیط‌های ایجادکننده شرایط پیرشدگی تسریع شده مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها همچنین تغییرات دائمی اتفاق افتاده پس از خشک شدن مجدد آن‌ها را مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج پژوهش این گروه نشان داد که تغییر دما از دمای محیط به دمای محیط پیرشدگی تسریع شده (۸۵ °C) تأثیر چندانی بر مدول کشسانی ندارد. این در حالی است که جذب رطوبت سبب کاهش قابل توجه مدول کشسانی به ویژه در درصدهای بالای رطوبت می‌شود به عنوان مثال در محیط با درصد رطوبت ۹۵٪ مدول به میزان ۱۷/۴٪ کاهش نشان می‌دهد. همچنین نتایج این گروه نشان داد که بیشتر کاهش ایجاد شده در مدول به علت قرار گرفتن در معرض رطوبت، بازگشت‌پذیر است. در درصدهای بالای رطوبت مقدار بازگشت خواص بسیار کمتر است که این موضوع به انجام واکنش آبکافت نسبت داده شده است.

Barbosa و همکاران [۲۶] اثر پیرشدگی تسریع شده تحت شرایط رطوبت، اشعه ماورای بنفش و دمای کنترل شده بر خواص مکانیکی، دینامیکی مکانیکی و ریزساختار کامپوزیت‌های اپوکسی-الیاف کربن را مورد بررسی قرار دادند. نتایج مربوط به منحنی‌های نیرو-جابجایی نشان داد که نمونه‌ها افت قابل توجهی در مقدار نیروی وارده نشان می‌دهند که می‌تواند ناشی از ایجاد ریزترک‌ها در نمونه باشد. همچنین نتایج آزمون دینامیکی-

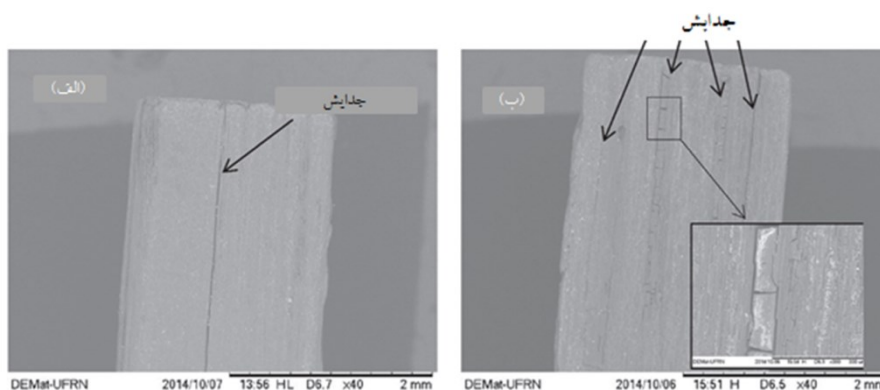
تسلیم بالایی شروع به افزایش می‌کند. در مطالعات دیگر هم رفتاری مشابه با این روند مشاهده شده است [۲۴].

مطالعه‌ای توسط شرکت IFREMER فرانسه برای ارزیابی لوله‌های کامپوزیتی اپوکسی/الیاف شیشه و اپوکسی/الیاف کربن زیر آب انجام شد. نتایج حاکی از آن بود که لوله‌های ساخته شده از الیاف کربن آب بیشتری نسبت به لوله‌های اپوکسی/الیاف شیشه جذب می‌کند، اما از طرفی استحکام برشی بین لایه‌های (ILSS) لوله‌های اپوکسی/الیاف کربن بیشتر است (شکل ۴ و ۵). از طرفی باید متذکر شد که برای کاربری‌های زیر آب در عمق زیاد، به خصوص برای صنایع ساحلی، طول عمر خیلی طولانی لازم است و حداقل طول عمر ۲۰-۲۵ سال معمولاً در نظر گرفته می‌شود. البته باید در نظر گرفت که بررسی‌های شرکت IFREMER روی سیتیک جذب آب نمونه‌های غوطه‌ور شده با قرار دادن نمونه‌ها در آب مقطر یا آب لوله‌کشی شهری در فشار جو انجام شده است. برای تخمین بهتر از رفتار واقعی کامپوزیت در سازه زیر آبی، تحقیقی روی ارزیابی تفاوت در رفتار مواد، بین محیط آزمایشگاه و شرایط آبی واقعی انجام شده است. بدین منظور، آزمون‌ها ابتدا برای مقایسه سیتیک جذب آب در آب لوله‌کشی شهری و آب دریا انجام شد. برای اغلب مواد پلیمری، تفاوت در رفتار خیلی اندک بوده، ولی کاهش ضریب نفوذ (حدود ۱۰٪) و سطح اشباع‌شوندگی در آب لوله‌کشی شهری نسبت به آب دریا مشاهده شده است. این تفاوت‌ها را می‌توان بر حسب عوامل شیمیایی با تعادل فعالیت یا پتانسیل شیمیایی (نیروی یونی) حلال (آب یا آب دریا) با سیال (آب) نفوذکننده در ماده تشریح کرد. سیتیک

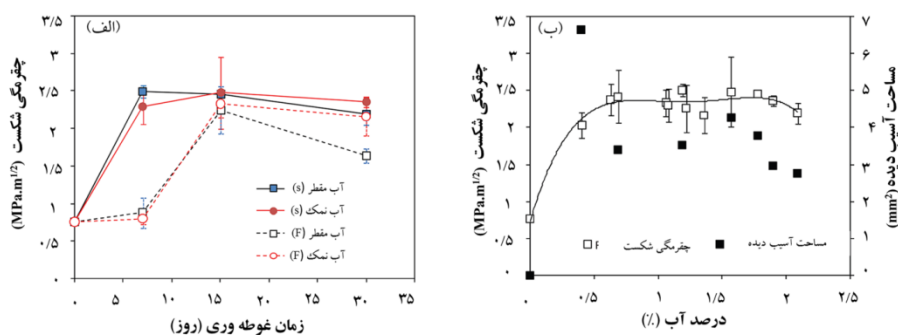


شکل ۴ منحنی جذب (۱ سال)، مقایسه بین نمونه‌های اپوکسی/شیشه و

اپوکسی/کربن ILSS برش‌خورده [۳]



شکل ۶ تصاویر SEM بعد از آزمون ILSS، (الف) نمونه پیرنشده، (ب) نمونه پیرشده [۲۶]



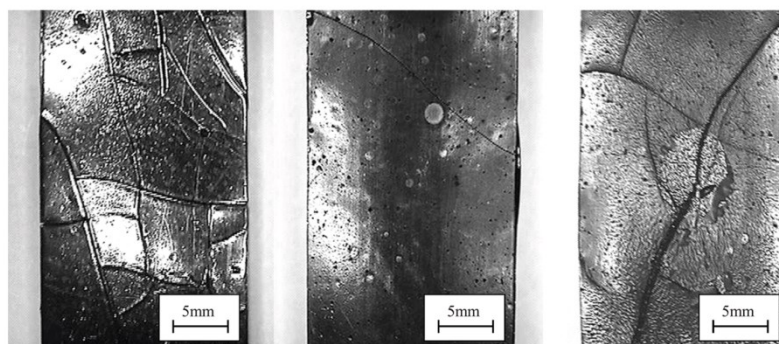
شکل ۷ شکست چقرمه از رزین اپوکسی پیرشده بر حسب (الف) زمان غوطه‌وری و (ب) درصد آب [۲۷]

استفاده بر خواص کششی و چقرمگی شکست، ناچیز است. همچنین نتایج این گروه نشان داد که جذب آب در مقادیر کم (۱/۸-۰/۶٪) سبب افزایش قابل توجه چقرمگی شکست تا سه برابر می‌شود (شکل ۷). آن‌ها این نتیجه را به اثر نرم‌کنندگی مربوط به حضور مولکول‌های آب در ساختار رزین نسبت دادند.

Kwon و همکاران [۲۸] تأثیر حضور دو نوع نانوذره سیلیکاتی SiO₂ و SiC در رفتار پیرشدگی کامپوزیت‌های اپوکسی-الیاف شیشه را مورد بررسی قرار دادند. بررسی نتایج گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) نشان داد نمونه‌های حاوی نانوذره SiC مقاومت بیشتری در مقابل پیرشدگی حرارتی از خود نشان می‌دهند. همچنین نتایج بررسی رفتار کششی و فشاری نمونه‌ها پس از پیرشدگی نیز نشان داد که نمونه‌های حاوی نانوذره SiC خواص مکانیکی بالاتری در مقایسه با نمونه‌های حاوی SiO₂ از خود نشان می‌دهند. بررسی ریزساختار نمونه‌ها پس از ۶ روز قرارگیری در معرض شرایط پیرشدگی حرارتی که در شکل ۸ نمایش داده

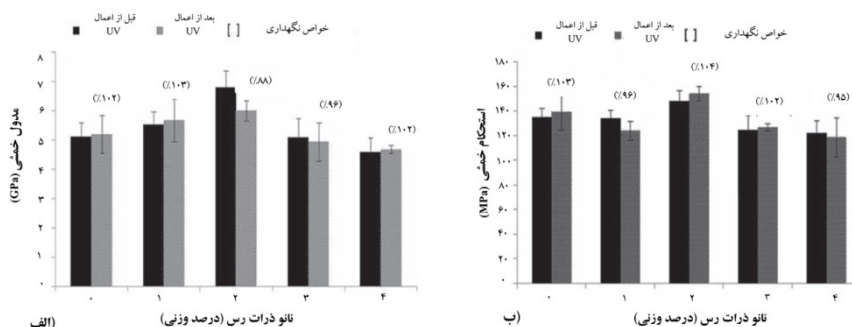
مکانیکی این گروه نشان داد کاهش اندک در دمای انتقال شیشه‌ای در اثر پیرشدگی اتفاق می‌افتد که می‌تواند ناشی از باقی‌ماندن رطوبت در نمونه یا افزایش تحرک زنجیره‌های پلیمری ناشی از جداشدگی لایه‌های الیاف از پلیمر باشد. همچنین نتایج به دست آمده از آزمون مکانیکی نشان داد که استحکام برشی بین لایه‌های نمونه‌های پیرشده نسبت به نمونه‌های پیرنشده اندکی افزایش می‌یابد. بررسی ریزساختار نمونه‌ها نشان داد که در اثر قرارگیری کامپوزیت در محیط پیرکننده، جدایش در لایه‌های الیاف از اپوکسی اتفاق می‌افتد که در شکل ۶ نشان داده شده است.

در پژوهش دیگر Sugiman و همکاران [۲۷] تأثیر شرایط پیرشدگی و سیال مورد استفاده برای پیرشدگی را بر خواص کششی و چقرمگی شکست رزین اپوکسی را در دو حالت پایدار (steady) و ناپایدار یا نوسانی (fluctuating) مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش آن‌ها نمونه‌های غوطه‌ور شده در دو سیال آب مقطر و آب نمک در دمای ۵۰°C را مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاکی از آن بود که تأثیر سیال مورد



شکل ۸ تصاویر مربوط به سطح ماتریس بعد از ۶ روز پیرشدگی حرارتی

(الف) اپوکسی خالص، (ب) اپوکسی حاوی ۱ درصد وزنی SiC، (ج) اپوکسی حاوی ۱ درصد وزنی SiO₂ [۲۸]

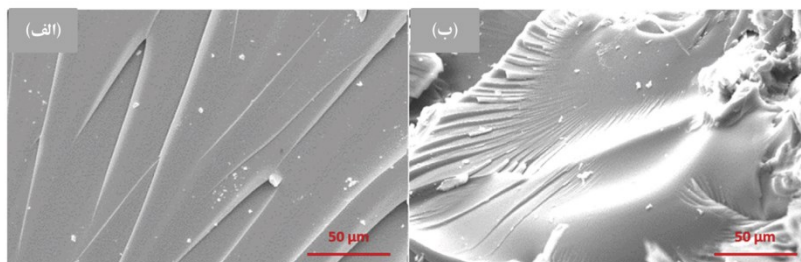


شکل ۹ الف) مدول خمشی، ب) استحکام خمشی نمونه اپوکسی/الیاف شیشه حاوی درصد متفاوت نانوذره [۲۹]

Li و همکارش [۳۰] رفتار پیرشدگی رزین اپوکسی تقویت شده با الیاف کتان (flax fiber) را تحت تأثیر رطوبت و دما بررسی کردند. در این پژوهش، رفتار پیرشدگی هر یک از مؤلفه‌ها (الیاف، ماتریس و سطح مشترک بین آن‌ها) به‌طور مجزا مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مربوط به جذب آب در سه دمای ۲۳، ۳۷/۸ و ۶۰°C نشان داد که در ابتدای زمان پیرشدگی میزان جذب آب بسیار چشمگیر است، با گذشت زمان این مقدار کمتر می‌شود و در نهایت با گذشت مدت زمان طولانی درصد جذب آب به مقدار ثابتی می‌رسد. همچنین با افزایش دمای پیرشدگی، درصد جذب آب نمونه‌ها بیشتر می‌شود. این رفتار برای رزین اپوکسی و الیاف کتان مشابه است. شکل ۱۰ (الف و ب) به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) رزین اپوکسی را قبل و بعد از فرایند پیرشدگی نشان می‌دهد. (فرایند پیرشدگی در دمای ۶۰°C به مدت ۱۷ هفته

شده است، نشان داد که در سطح نمونه‌های حاوی نانوذره SiC تخریب بسیار کمتری اتفاق افتاده است این موضوع می‌تواند به علت پایداری حرارتی بیشتر نانوذره SiC در مقایسه با نانوذره SiO₂ و همچنین اتصال بهتر آن به ماتریس پلیمری باشد.

Chang و همکاران [۲۹] نانوکامپوزیت‌های هیبریدی حاوی مقادیر مختلف از نانوذرات رس اصلاح شده و مقادیر معین از الیاف شیشه و رزین اپوکسی را به روش لایه‌گذاری دستی تهیه کردند. سپس این کامپوزیت‌ها را به مدت ۱۰۰ ساعت در معرض اشعه ماورای بنفش قرار داده، سپس تأثیر پیرشدگی بر خواص مکانیکی و ریزساختار نمونه‌ها را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد قابلیت نگهداری مدول و استحکام خمشی در نمونه‌های نانوکامپوزیتی پس از قرار گرفتن در معرض پیرشدگی تسریع شده، بسیار عالی است (شکل ۹). چقرمگی شکست نمونه‌ها در معرض اشعه کاهش می‌یابد.



شکل ۱۰ تصاویر SEM مربوط به سطح شکست رزین اپوکسی، الف) قبل از فرایند پیرشدگی، ب) بعد از پیرشدگی [۳۰]

اپوکسی و کامپوزیت‌های آن می‌شود پرداخته شده است. از آنجایی که بررسی رفتار پیرشدگی پلیمرها در شرایط طبیعی، نیاز به مدت زمان طولانی دارد و از طرفی نمونه‌های ساخته شده به ویژه در صنایع هوا فضا قبل از استفاده عملی، نیاز به آزمایش دارند، شرایط آزمایشگاهی فراهم شده است که بتوان در مدت زمان کوتاه رفتار پیرشدگی پلیمرها را بررسی کرد. عوامل زیادی در پیرشدگی کامپوزیت‌های پلیمری مؤثرند. دما، رطوبت و نور ماورای بنفش از جمله مهم‌ترین آن‌ها هستند. نتایج به دست آمده از آزمون پیرشدگی نشان می‌دهد زمانی که کامپوزیت‌های پلیمری تحت شرایط محیطی حاد قرار می‌گیرند، پیرشدگی روی سطح کامپوزیت‌ها پیشرفت می‌کند و درجه پیرشدگی با افزایش زمان پیرشدگی افزایش می‌یابد که در نهایت منجر به کاهش خواص فیزیکی - مکانیکی پلیمر اپوکسی و کامپوزیت‌های آن می‌شود.

انجام شده است). مطابق شکل ۱۰، نمونه‌ها قبل از فرایند پیرشدگی، سطحی صاف داشته و شکستی ترد را نشان می‌دهند. از طرفی نمونه‌هایی که تحت فرایند پیرشدگی قرار گرفته‌اند سطحی ناهموار مانند ماسه بادی را نشان می‌دهد که می‌تواند به دلیل اثر نرم‌شوندگی در اثر نفوذ آب باشد که به انتقال حالت شکست کمک می‌کند. همچنین نتایج به دست آمده از آزمون مکانیکی نشان داد که استحکام کششی و مدول یانگ نمونه‌ها با میزان جذب آب رابطه دارند. به طوری که با افزایش جذب آب به ویژه در دماهای اولیه پیرشدگی، خواص مکانیکی کاهش می‌یابد که دلیل آن نرم‌شوندگی زنجیرهای پلیمری در اثر نفوذ مولکول‌های آب به درون آن است.

۷ نتیجه‌گیری

در این مطالعه به عواملی که منجر به پیرشدگی رزین

مراجع

1. Rezaoust A.M., Beheshti M.H., Reinforced Plastics (Polymer Composites) (Persian). Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran, **2005**.
2. Odegard G.M., Bandyopadhyay A., Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 49, 1695-1716, **2011**.
3. Martin R., Ageing of Composites, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 467-496, **2008**.
4. Tian W.D., Hodgkin J., Long-term Aging in a Commercial Aerospace Composite Sample: Chemical and Physical Changes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 115, 2981-2985, **2010**.
5. Hutchinson J.M., Physical Aging of Polymers., *Prog. Polym.Sci*, 20, 703-760, **1995**.
6. Brown R.P., Greenwood J.H., Particle Guide to the Assessment of the Useful Life of Plastics, Rapra Technology Limited, Shrewsbury, UK, **2002**.
7. Wright D.C., Environmental Stress Cracking of Plastics, Rapra Technology Limited, Shrewsbury, UK, **1996**.
8. Maxwell A.S., Broughton W.R., Dean G., Sims G.D., Review of Accelerated Ageing Methods and Lifetime Prediction Techniques for Polymeric Materials, National Physical Laboratory (NPL), Teddington, UK, **2005**.
9. Sims G.D., Broughton W.R., Glass Fiber Reinforced Plastics—Properties, National Physical Laboratory, Teddington, UK, **2000**.
10. Bank L.C., Gentry T.R., Accelerated Test Methods to Determine the Long-Term Behavior of FRP Composite Structures: Environmental Effects, *J. Reinf. Plast. Comp.*, 14, 559-587, **1995**.
11. Amin M., Akbar M., Salman M., Composite Insulators and Their Aging: An Overview, *Sci. China Ser. E*, 50, 697-713, **2007**.
12. Kim S.H., Cherney E.A., Hackam R., Rutherford K.G., Chemical Changes at the Surface of RTV Silicone Rubber Coatings on Insulators during Dry-Band Arcing, *Ieee T. Dielect. El. In.*, 1, 106-123, **1994**.
13. Sarathi R., Chandrasekar S., Giri V.S., Venkateshaiah C., Velmurugan R., Analysis of Surface Degradation of High Density Polyethylene (HDPE) Insulation Material Due to Tracking, *B. Mater. Sci.*, 27, 251-262, **2004**.
14. Hu H.W., Physical Aging in Long Term Creep of Polymeric Composite Laminates, *J. Mech.*, 23, 245-252, **2007**.
15. Shi X.D., Fernando B.M.D., Croll S.G., Concurrent Physical Aging and Degradation of Crosslinked Coating Systems in Accelerated Weathering, *J. Coat. Technol. Res.*, 5, 299-309, **2008**.
16. Leveque D., Schieffer A., Mavel A., Maire J.F., Analysis of How Thermal Aging Affects the Long-Term Mechanical Behavior and Strength of Polymer–Matrix Composites, *Compos. Sci. Technol.*, 65, 395-401, **2005**.
17. G'sell C., McKenna G.B., Influence of Physical Ageing on the Yield Response of Model DGEBA/Poly Propylene Oxide (Epoxy Glasses), *Polymer*, 33, 2103-2113, **1992**.
18. Oyanguren P.A., Vallo C.I., Frontini P.M., Williams R.J.J., Rejuvenation of Epoxy Glasses Subjected to Uniaxial Compression, *Polymer*, 35, 5279-5282, **1994**.
19. Kong E.S.W., Physical Aging in Epoxy Matrices and Composites, *Adv. Polym. Sci.*, 80, 125-171, **1986**.
20. Aboulfaraj M., Gsell C., Mangelinck D., McKenna G.B., Physical Aging of Epoxy Networks After Quenching and/or Plastic Cycling, *J. Non-Cryst. Solids*, 172, 615-621, **1994**.
21. Chang T.D., Brittain J.O., Studies of Epoxy Resin Systems: Part C: Effect of Sub-Tg Aging on the Physical Properties of a Fully Cured Epoxy Resin, *Polym. Eng. Sci.*, 22, 1221-1227, **1982**.
22. Ophir Z.H., Emerson J.A., Wilkes G.L., Sub-Tg Annealing Studies of Rubber-Modified and

- Unmodified Epoxy Systems, *J. Appl. Physics*, 49, 5032-5038, **1978**.
23. Kawakami H., Souda K., Nanzai Y., Relaxation Phenomenon in Epoxy Glass Aged under Post-Yield Strain, *Polym. Eng. Sci.*, 46, 630-634, **2006**.
24. Kawakami H., Watanabe M., Changes in the Thermomechanical Behavior of Epoxy Glasses Under the State of Strain Aging, *J. Appl. Polym. Sci.*, 107, 2095-2100, **2008**.
25. Ferguson T.P., Qu J., Elastic Modulus Variation Due to Moisture Absorption and Permanent Changes Upon Redrying in an Epoxy Based Underfill, *IEEE T. Compon. Pack. T.*, 29, 105-111, **2006**.
26. Barbosa A.P.C., Fulco A.P.P., Guerra E.S.S., Arakaki F.K., Tosatto M., Costa M.C.B., Melo J.D.D., Accelerated Aging Effects on Carbon Fiber/Epoxy Composites, *Compos. Part B-Eng.*, 110, 298-306, **2017**.
27. Sugiman S., Putra I.K.P., Setyawan P.D., Effects of the Media and Ageing Condition on the Tensile Properties and Fracture Toughness of Epoxy Resin, *Polym. Degrad. Stabil.*, 134, 311-321, **2016**.
28. Kwon D.J., Shin P-S., Kim J-H., Baek Y-M., Park H-S, Devries L., Park J-M., Interfacial Properties and Thermal Aging of Glass Fiber/Epoxy Composites Reinforced with SiC and SiO₂ Nanoparticles, *Compos. Part B-Eng.*, 130, 46-53, **2017**.
29. Chang L.N., Chow W.S., Accelerated Weathering on Glass Fiber/Epoxy/Organo-Montmorillonite Nanocomposites, *J. Compos. Mater.*, 24, 1421-1434, **2010**.
30. Li. Y., Xue B., Hydrothermal Ageing Mechanisms of Unidirectional Flax Fabric Reinforced Epoxy Composites, *Polym. Degrad. Stabil.*, 126, 144-158, **2016**.