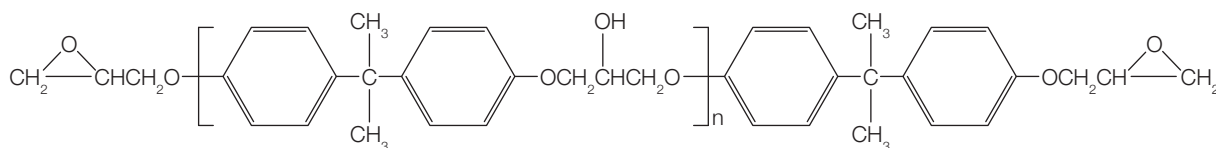


שיפור תכונות דבקי אפוקסי באמצעות שילוב ננו-חלקיקים

שלי שמחה*, אנה דותן**, חנה דודיק***

בעשור האחרון פותחה טכנולוגיה של שילוב ננו-חלקיקים (גודל של ביליונית המטר) בחומרים פלסטיים שונים (תרמופלסטיים ותרמוסטטיים) ליצירת חומרים ננו-מרוכבים בעלי תכונות משופרות ביחס לחומרים הפלסטיים הטהורים. ננו-חלקיקים ניחנים ביחס שטח פנים/נפח גדול מאוד ולכן הם בעלי פוטנציאל לקבלת אזורי ממשק רבים. עם זאת, במטרה להקטין את שטח הפנים שלהן, מולקולות הננו-חלקיקים יוצרות אגרגטים. אגרגציה אינה מאפשרת פיזור הומוגני של הננו-חלקיקים במטריצה הפלסטית, מגבילה את פני שטח הננו-חלקיקים הבא במגע עם המטריצה ומהווה פגם במבנה הננו-מרוכב. המפתח לניצול פוטנציאל הננו-חלקיקים ולשיפור תכונות הננו-מרוכב הוא מניעת אגרגציה.

מחקרים שנערכו במכללת שנקר ועוסקים בשילוב ננו-חלקיקים – כגון: ננוחסיטות (NCs), Nanoclays, ננוצינוריות פחמן (CNTs), Carbon Nanotubes, ננו-חלקיקים אנאורגניים דמויי פולרן מטונגסטן דו-גופרתי Inorganic Fullerene Tungsten disulfide (IF-WS₂) וננו-חלקיקים מסוג Polyhedral-Oligomeric-Sil-Sesquioxanes (POSS) בדבקי אפוקסי – מבוססים על ההנחה שהתאמה כימית של שטח הננו-חלקיקים למטריצה (איור 1) מאפשרת אינטראקציות כימיות בין מרכיבי הננו-מרוכב ותורמת למניעת אגרגציה. זאת ועוד, באמצעות ההתאמה הכימית של פני השטח הננו-חלקיקים ניתן ל"תפור" את תכונות הדבקים לפי צורך.



איור 1 – מבנה כללי של שרף אפוקסי

תכונות הדבקים כתלות במבנה הננו-חלקיקים ובתכונותיהם

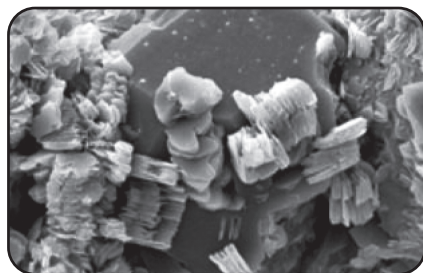
תכונות הדבקים תלויות במבנה הננו-חלקיקים ובתכונותיהם. ככל שרמת הפיזור של הננו-חלקיקים במטריצה תהיה גבוהה יותר, כך יהיו יותר אזורי ממשק בין הננו-חלקיקים לבין המטריצה ותכונות הננו-חלקיקים יבואו לידי ביטוי.

המבנה והתכונות של הננו-חלקיקים שבהם עסקו המחקרים הם כדלקמן: NCs הן לוחיות אלומינ-סיליקטים המקושרות ביניהן בקשר יוני במבנה סגור וצפוף. לניצול פוטנציאל ה-NCs יש לרווח (intercalated) בין הלוחיות (באמצעות מנגנון שחלוף יון ליצירת אורגנו-ננוחסיטית), לפתוח את מבנה הלוחיות (exfoliated) ולפיזרן הומוגנית במטריצה. קמדי לוחית בודדת הם $500 \times 500 \times 1$ [nm]. ה-NCs מיועדות ליישומים שבהם יש צורך בתכונות מכניות משופרות, עיכוב בעירה וחסימות לגזים (איור 2) [1].

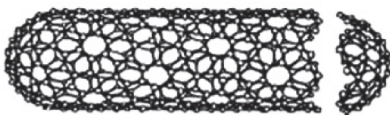
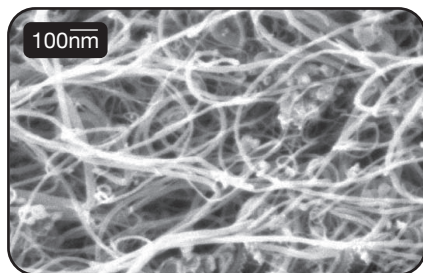
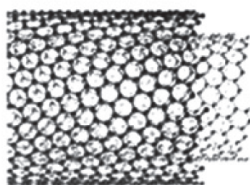
* שלי שמחה, סטודנטית תואר שני במחלקה להנדסת פלסטיקה, ביה"ס הגבוה להנדסה ועיצוב שנקר.

** ד"ר אנה דותן, מרצה בכירה במחלקה להנדסת פלסטיקה, ביה"ס הגבוה להנדסה ועיצוב שנקר.

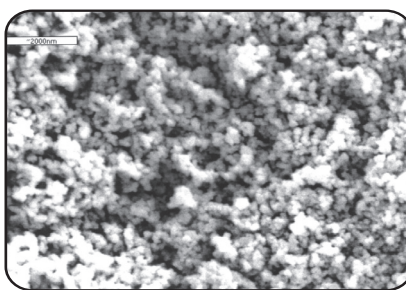
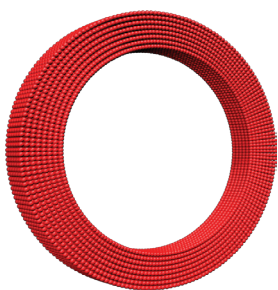
*** פרופ' חנה דודיק, ראש המחלקה להנדסת פלסטיקה, ביה"ס הגבוה להנדסה ועיצוב שנקר.

Separation phases**Interecalacion****Exfoliation**

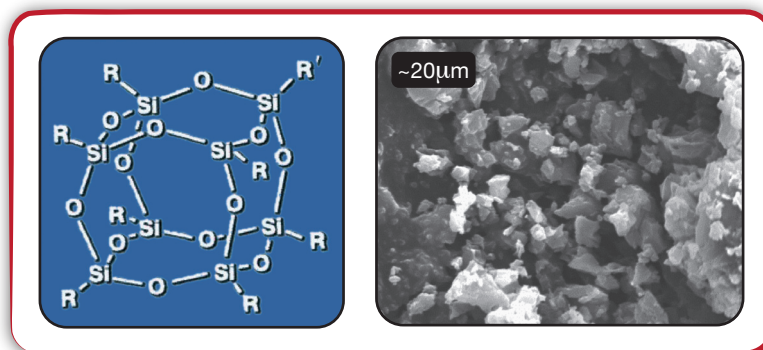
איור 2 – מימין: תמונת SEM של CNTs; משמאל: תיאור סכמטי של מטריצת פולימר המכילה CNTs ברמות הפרדה שונות. CNTs הן צינוריות חלולות וסגורות שקוטרן ננומטרי ואורכן מיקרומטרי. מעטפת הננו-צינורית בנויה מטבעות פחמן משושות (מבנה משטח גרפיט). הן ניחנות בצפיפות נמוכה, גמישות רבה, תכונות מכאניות גבוהות במיוחד, ובנוסף הן בעלות הולכה חשמלית ותרמית גבוהות ותכונות משופרות. קיימים שני סוגים עיקריים של CNTs: ננו-צינוריות פחמן בעלות דופן אחת Single wall carbon nanotubes (SWCNTs) וננו-צינוריות פחמן בעלות דפנות רבות Multi wall carbon nanotubes (MWCNTs) (איור 3) [2].

SWCNT**MWCNT****איור 3** – מימין: תמונת SEM של MWCNTs; משמאל: תיאור סכמטי של CNTs.

חלקיקי IF-WS₂ הם אנאורגניים דמויי פולרן כדורי או צילינדרי מטונגסטן דו-גופרתי. בדומה ל-CNTs, הם בעלי מספר דפנות וניחנים בתכונות מכניות גבוהות לצד גמישות. הייחודיות של IF-WS₂ היא בכך שנוכחותה של תרכובת הגופרית מאפשרת אינטראקציות כימיות עם מטריצת האפוקסי, ללא התאמת פני השטח (איור 4) [3].

**איור 4** – מימין: תמונת SEM של IF-WS₂; משמאל: מודל המתאר ננוצינורית IF-WS₂.

חלקיקי POSS הם אנאורגניים דמויי כglob מסיליקה בעלי קוטר של [nm] 1.5. הם מכילים קבוצה פונקציונאלית ראקטיבית (אחת או יותר) היוצרת אינטראקציות כימיות עם המטריצה, וקבוצות פונקציונאליות לא ראקטיביות (peripheral groups) היוצרות אינטראקציות פיזיקליות עם המטריצה. הקבוצות הפונקציונאליות הן אורגניות ותורמות לקומפטיביליות עם המטריצה ולרמת פיזור טובה יותר (איור 5) [4].

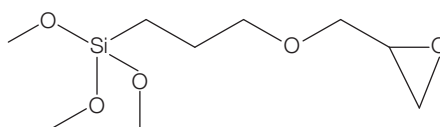


איור 5 – מימין: תמונת SEM של Amine terminated POSS; משמאל: מבנה כללי של מולקולת POSS.

תכונות הדבקים כתלות בהתאמת פני שטח הננו-חלקיקים ובתכולתם

תוצאות המחקרים מראות שהתאמת פני שטח הננו-חלקיקים תורמת לשיפור רמת הפיזור של הננו-חלקיקים במטריצת האפוקסי. יתר על כן הוכח שבשילוב תכולה קטנה של ננו-חלקיקים ניתן לקבל שיפור משמעותי בצפיפות הדבקים לצד שיפור בתכונותיהם התרמו-מכניות. המשתנים שנחקרה השפעתם על רמת הפיזור של הננו-חלקיקים במטריצת האפוקסי הם: תכולת הננו-חלקיקים וסוג התאמת פני השטח. נמצא שתכולת הננו-חלקיקים קובעת את פיזורן במטריצת האפוקסי. לכל סוג הרכב ננו-מרוכב יש אחוז משקלי אופטימלי של ננו-חלקיקים שמעליו חלה ירידה בתכונות, ככל הנראה כתוצאה מאגרציה. סוג ההתאמה בפני שטח הננו-חלקיקים קובע את רמת האינטראקציות בין מרכיבי הננו-מרוכב ומשפיע על רמת הפיזור. כמו כן מידת הראקטיביות של קבוצות ההתאמה עם מטריצת האפוקסי ומידת הפרעתן הסטרית (נפחיות) משפיעות, על רמת הפיזור. התאמת פני שטח הננו-חלקיקים מאפשרת "לתפור" את תכונות הדבק לפי הצורך.

לאור התוצאות שהתקבלו, נשאלת השאלה מהי מידת ההשפעה של רמת האינטראקציות בין מרכיבי הננו-מרוכב (אינטראקציות כימיות או פיזיקליות) על רמת הפיזור? תוצאות המחקרים הראו שפונקציונליזציה כימית בפני שטח ה-NCs – כגון סיפוח סילן בעל קבוצה פונקציונלית של אפוקסי (3-glycidoxy-propyl-tri-methoxy-silane) (איור 6) – תרמה לעלייה בתכונות. גם התאמה פיזיקלית בפני שטח ה-MWCNTs – כגון ציפוי טיטניה (TiO_2) – תרמה לעלייה בתכונות.



איור 6 – מבנה כללי של 3-glycidoxy-propyl-tri-methoxy-silane.

לפי המחקר של Desai & Haque [5], בחומרים ננו-מרוכבים כוחות החיכוך בין החלקיק הננומטרי ובין המטריצה הפולימרית הם דומיננטיים יותר בהשוואה לחלקיקים מיקרומטריים, עקב ההבדל בשטח הפנים. ככל שיש יותר אינטראקציות בין המטריצה לננו-

חלקיקים, כוחות החיכוך חזקים יותר ומתאפשרת העברת מאמצים יעילה יותר מהמטריצה לננו-חלקיקים באזורים שבהם אין קשר כימי. לפי המחקר של Geng et al. [6], התאמה כימית בפני שטח הננו-חלקיקים (כגון סיפוח סילן) מגבילה את מספר האתרים הפעילים בפני שטח הננו-חלקיקים ולכן פחות יעילה בהשוואה להתאמה פיזיקלית. (סיפוח חומר פעיל שטח כגון Triton X-100). נכון להיום לא ניתן לקבוע מהי השיטה האופטימלית לפיזור ננו-חלקיקים במטריצה פולימרית, ויש לערוך מחקרים נוספים בנושא.

סיכום

התאמת פני שטח הננו-חלקיקים הכרחית ליצירת דבק ננו-מרוכב ול"תפירת" תכונות דבקי אפוקסי לפי הצורך. נמצא שתכולת הננו-חלקיקים וסוג ההתאמה בפני השטח קובעים את רמת פיזור הננו-חלקיקים במטריצת האפוקסי. בשילוב של תכולה נמוכה של ננו-חלקיקים במטריצת אפוקסי ניתן להניב מערכת ננו-מרוכב צפידה וחזקה.

רשימת ביבליוגרפיה

- [1] H.Dodiuk, I.Belinski, A.Dotan, S.Kenig, "Polyurethane Adhesives Containing Functionalized Nanoclays", *J.Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 20, No 12, pp. 1345-1355, 2006.
- [2] Linda Vaisman, H. Daniel Wagner, Gad Marom, "The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes", *Advances in Colloid and Interface Science* 128-130, 37-46, (2006).
- [3] A. Buchman, H. Dodiuk-Kenig, A. Dotan, R. Tenne and S. Kenig, "Toughening of Epoxy Adhesives by Nanoparticles", *Journal of Adhesion Science and Technology* 23, 753-768, (2009).
- [4] H. Dodiuk, S. Kenig, I. Balinsky, A. Dotan, A. Buchman, "Nanotailoring of epoxy adhesives by polyhedral-oligo-meric-sil-sesquioxanes (POSS)", *International Journal of Adhesion & Adhesives* 25, 211-218, (2005).
- [5] A.V. Desai, M.A. Haque, "Mechanics of the interface for carbon nanotube-polymer composites", *Thin-Walled Structures* 43, 1787-1803, (2005).
- [6] Yan Geng, Ming Yang Liu, Jing Li, Xiao Mei Shi, Jang Kyo Kim, "Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT/epoxy nanocomposites", *Composites: Part A* 39, 1876-1883, (2008).