

واژه‌های کلیدی:

نانورس،
نانورس اصلاح شده،
رزین اپوکسی،
سینتیک پخت،
مدلسازی

مروری بر سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی / نانورس

محمدحسین کریمی^۱، محمدرضا کلایی^{۲*}

۱ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، دانشجوی

دکتری مهندسی پلیمر

۲ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، دانشیار

۳ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، مرکز تحقیقات فناوری نانو، دانشیار

چکیده ...

رزین اپوکسی یکی از مهم‌ترین پلیمرهای حرارتی است که به دلیل خواص فیزیکی و مکانیکی و شیمیایی عالی در صنایع چسب، الکترونیک، مواد کامپوزیت با کارایی بالا، ترکیبات قالب‌گیری و پوشش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. افزودن نانورس اصلاح شده با پلی‌اکسی پروپیلن دی‌آمین، دمای پخت را افزایش می‌دهد و اصلاح سطح نانورس، می‌تواند نقش تأخیری در واکنش بین رزین اپوکسی با سخت‌کننده داشته باشد. در پژوهشی دیگر با افزودن نانورس اصلاح شده با آمینوسیلان بر رزین اپوکسی نشان داده شد جریان گرمایی افزایش و دمای بیشینه نانوکامپوزیت، مقداری کاهش پیدا می‌کند. همچنین سرعت واکنش پخت نانوکامپوزیت پر شده با نانورس یا مونت‌موریلونیت اصلاح شده (OMMT) بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد مدل هوری نمی‌تواند ابتدای واکنش را خوب توصیف کند و همچنین افزودن نانورس (Cloisite 25A) باعث افزایش انرژی فعال‌سازی رزین اپوکسی می‌شود. مدل‌های متفاوتی برای ارزیابی و توصیف واکنش پخت و مدل‌سازی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در حضور نانورس بررسی شده است. در این پژوهش به معرفی مدل‌سازی سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی و اثر اضافه کردن نانوذرات خاک رس و نانورس بهبود یافته بر مقدار انرژی فعال‌سازی، سرعت پخت، درجه پخت، جریان گرمایی و مدل‌سازی سینتیک پخت پرداخته شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

mr_kalaei@azad.ac.ir

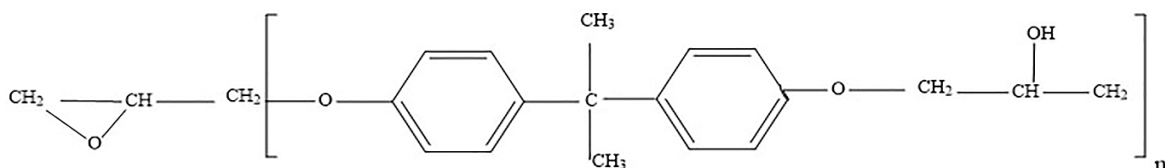
۱ مقدمه

گرماسنجی روبشی تفاضلی، درجه پخت، سرعت واکنش پخت و پارامترهای m و n به وسیله معادلات سینتیک پخت بررسی و تعیین می‌شوند [۸]. رزین اپوکسی دارای مقاومت حرارتی و شیمیایی بیش تر در برابر حملات شیمیایی نسبت به گرمانرم‌ها است. ولی با وجود تمام این ویژگی‌ها، معایبی نیز دارد. عیب اصلی رزین‌های اپوکسی، ترد بودن آن‌ها است. به عنوان مثال در دمای محیط شکننده بوده دارای چقرمگی شکست پایینی هستند. این معایب می‌تواند بسیاری از کاربردهای رزین‌های اپوکسی را محدود کند [۹]. برای غلبه بر این این معایب باید از نانورس پلیمری استفاده کرد. معادلات سینتیک پخت برای ارزیابی و بهینه‌سازی فرایند تولید استفاده می‌شود. واکنش‌های پیچیده زیادی در زمان فرایند پخت رزین اپوکسی وجود دارد، بنابراین برای تعیین خواص نهایی رزین‌های پلیمری، مطالعه سینتیک پخت می‌تواند کیفیت محصول نهایی را افزایش دهد [۱۰]. در این پژوهش به معرفی مدل‌سازی سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی و اثر افزودن نانورس و نانورس بهبودیافته بر مقدار انرژی فعال‌سازی، سرعت پخت، درجه پخت، جریان گرمایی و مدل‌سازی سینتیک پخت پرداخته شده است.

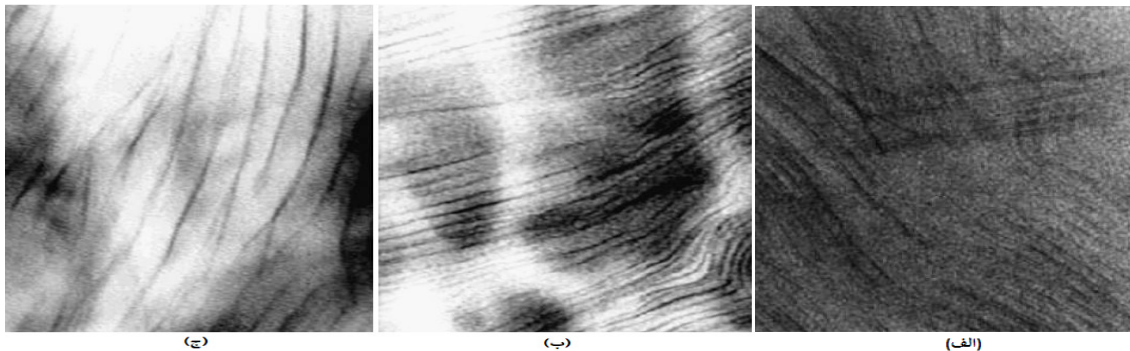
۲ ساختار رزین اپوکسی و ریخت‌شناسی رزین نانوکامپوزیت اپوکسی و اصلاح شده با پلی سولفید در حضور نانورس

از واکنش اپی کلروهیدرین و بیس فنول A، رزین اپوکسی تولید می‌شود. خواص آن‌ها بستگی به ترکیب خاص نوع رزین‌های اپوکسی و عوامل پخت مورد استفاده دارد. در شکل ۱ واکنش تولید رزین اپوکسی نمایش داده شده است در شکل ۲، تصاویر آزمون TEM نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح شده با پلی سولفید بررسی شد. شکل ۲-الف نشان می‌دهد نانورس در رزین اپوکسی به خوبی توزیع می‌شوند. ضخامت تک‌صفحه‌های (Single Platelets) نانورس ۱ نانومتر است و همچنین ساختار ورقه‌ای بیش‌تری

رزین اپوکسی یکی از مهم‌ترین پلیمرهای حرارتی است که به دلیل خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی عالی از جمله مقاومت کششی و فشاری، دمای اعوجاج، مقاومت شیمیایی خوب در صنایع چسب، پوشش، الکترونیک، مواد کامپوزیت با کارایی بالا، در صنایع ساختمان و ترکیبات قالب‌گیری مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. نانورس دارای دو ساختار ایده‌آل بین‌لایه‌ای یا درج شدن (Intercalated) و ساختار ازهم‌گسیخته یا ورقه‌ای (Exfoliated) است. همچنین این نوع ساختار می‌تواند بر ریخت‌شناسی نانوکامپوزیت و چسبندگی بین ماتریس و نانوذرات تأثیر بگذارد [۲]. نانوذرات خاک رس به علت ساختار میان‌لایه‌ای و نسبت منظر بالا (L/D)، یکی از مهم‌ترین تقویت‌کننده‌های پلیمری است که به همراه رزین اپوکسی در صنایع خودروسازی کاربرد فراوانی دارد [۳]. نانورس را سیلیکات‌های لایه‌ای یا سیلیکات‌های فیلیو (Phyllo Silicates) نیز می‌نامند؛ زیرا ساختار آن‌ها از لایه‌های سیلیکاتی به ضخامت ۱ نانومتر تشکیل شده است که شامل صفحات سیلیس و آلومینا است که به نسبت‌های مختلف به یکدیگر متصل شده و به روش خاصی با فاصله بین‌لایه‌ای متغیر روی هم قرار گرفته‌اند [۴]. به طور کلی نانورس ماهیت آب‌دوست دارند و به منظور سازگار بودن با استفاده از پلیمرهای آلی، سطح معدنی نانورس باید قبل از استفاده به یون‌های آب‌دوست مانند آمونیوم و فسفونیوم تغییر یابد [۵]. سخت‌کننده‌های مورد استفاده برای واکنش رزین اپوکسی با نانوذرات خاک رس از نوع انیدریدی و آمینی هستند و زمانی که از نوع انیدریدی استفاده شود، ریخت‌شناسی نانوذرات خاک رس به صورت ساختار ازهم‌گسیخته می‌شود و همچنین زمانی که از سخت‌کننده نوع آمینی استفاده شود ساختار نانورس از نوع بین‌لایه‌ای خواهد بود [۶]. پراکنش و توزیع نانورس در ماتریس رزین اپوکسی دو عامل مهم در خواص فیزیکی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی است [۷]. تاکنون مطالعات بسیاری بر روی سینتیک پخت رزین اپوکسی و نانورس، انجام شده است. در مطالعات انجام شده به وسیله رئومتر و



شکل ۱ ساختار رزین اپوکسی [۱۱].



شکل ۲ تصاویر TEM نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح شده با پلی سولفید در حضور نانوذرات نانورس [۱۱ و ۱۲].

سینتیکی است. ثابت سرعت در معادله ۲ به شکل معادله آرنیوس نوشته می شود:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

که A ضریب پیش‌نمایی و E_a پارامترهای سینتیکی مستقل از دما و درجه پخت هستند. انرژی فعال‌سازی به کمک روش هم‌تبدیلی با استفاده از شکل لگاریتمی معادله سینتیکی ۲ به دست می‌آید.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

از شیب خط $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ بر حسب T^{-1} برای درجه پخت یکسان، انرژی فعال‌سازی به دست می‌آید [۱۱]. مدل‌های تجربی بسیاری برای توصیف مدل‌سازی سینتیک پخت رزین‌های گرماسخت بررسی شده‌اند که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از مدل n-order (۵)، مدل کمال (۶) و مدل سیستاک برگرن (۷).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n \quad (6)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (7)$$

در این معادلات α درجه پخت، K_1 و K_2 ثابت‌های سرعت واکنش و پارامترهای m و n نماهای واکنش پخت هستند. همچنین برای ارزیابی سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی، مدل‌های دیگری در جدول ۱، نشان داده شده است [۱۲ و ۱۵].

نسبت به ساختار بین‌لایه‌ای دیده می‌شود. این بدان معناست که برهم‌کنش بین ماتریس و نانورس عالی است. در شکل‌های ۲-ب و ۲-ج به ترتیب ساختار ورقه‌ای و بین‌لایه‌ای مشاهده می‌شود [۱۲ و ۱۱].

۳ اساس نظری مدل‌های سینتیک پخت

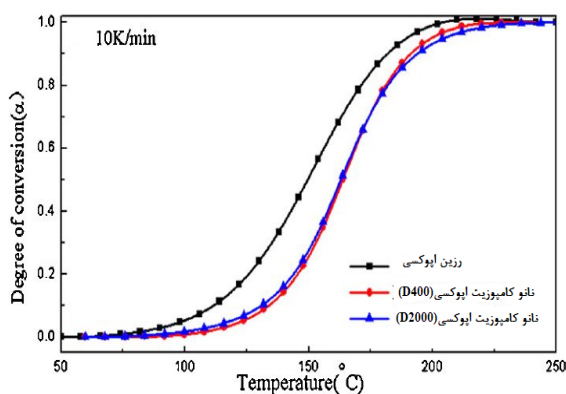
رزین‌های گرماسخت به‌طور گسترده‌ای در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند و معادلات سینتیک پخت برای ارزیابی و بهینه‌سازی فرایند تولید استفاده می‌شود. واکنش‌های پیچیده زیادی در زمان فرایند پخت رزین اپوکسی وجود دارد؛ بنابراین برای تعیین خواص نهایی رزین‌های پلیمری، مطالعه سینتیک پخت می‌تواند کیفیت محصول نهایی را افزایش دهد [۱۰ و ۱۱]. تعاریف زیر به صورت ثابت در مدل‌های ارائه شده استفاده می‌شود، α (درجه پخت)، t (زمان واکنش)، Q (شار گرمایی ویژه)، T (دما)، E_a (انرژی فعال‌سازی) و m ، n پارامترهای سینتیک پخت هستند. سرعت واکنش پخت $\frac{d\alpha}{dt}$ متناسب با شار گرمایی مخصوص (Q) است.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{Q}{\Delta H} \quad (1)$$

که در آن ΔH گرمای واکنش پخت است و درجه پخت (α) به آسانی از انتگرال جزئی منحنی هم‌دما یا غیرهم‌دما به دست می‌آید. سرعت واکنش پخت به شکل زیر بیان می‌شود:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

ثابت سرعت واکنش پخت، وابسته به دما و $f(\alpha)$ تابع مدل



شکل ۳ نمودار درجه پخت رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی در حضور دو نوع متفاوت پلی اکسی پروپیلن دی آمین D2000 و D400 در سرعت گرمادهی (10K/min) [۱۶].

درجه پخت نمونه‌های رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی رفتار مشابه یکدیگر دارند و به شکل تابع سیگموئید (Sigmoidal) هستند که به علت حضور نانورس اصلاح شده است که می‌تواند ماهیت اتوکاتالیستی در واکنش پخت بین رزین اپوکسی و سخت‌کننده آمینی داشته باشد [۲۰]. درجه پخت رزین اپوکسی و سخت‌کننده ایمیدازول (Imidazol) در حضور نانورس بررسی شد (شکل ۴). نتایج نشان داد که درجه پخت وابسته به دما است و در دماهای کم‌تر نانوکامپوزیت اپوکسی درجه پخت کاملی ندارد و افزایش دما از ۱۰۰°C به ۱۳۰°C باعث می‌شود درجه پخت نزدیک به پخت کامل یعنی مقدار ۱ نزدیک شود [۲۱].

۵ اثر نانورس بر جریان گرمایی رزین اپوکسی

سینتیک پخت نانوکامپوزیت اپوکسی در حضور نانورس (Nanomer I30E)، بررسی شد. نتایج نشان داد با افزایش سرعت گرمادهی از ۲/۵ به ۲۰°C/min، مقداری اختلاف در جریان گرمایی بین نمونه رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی وجود دارد که به علت ساختار بین‌لایه‌ای نانورس است و با افزایش سرعت گرمادهی این اختلاف کم‌تر می‌شود و همچنین با افزودن نانورس به رزین اپوکسی، تغییر چشمگیری در دمای بیشینه نمونه‌های رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی وجود نخواهد داشت [۱۵]. جریان گرمایی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی، نانورس اصلاح شده با دو نوع متفاوت پلی اکسی پروپیلن دی آمین D2000 و D400 بررسی شد. نتایج

جدول ۱ مدل‌های سینتیک پخت [۱۰-۱۵].

معادله	نام مدل
$K_1(1-\alpha)^2 + K_2\alpha(1-\alpha)^2$	سیمون-گیلهام
$\ln \frac{B}{T_p^2} = C' + \left(\frac{-Ea}{RT_p} \right)$	کیسینجر
$\ln B = C'' + \left(\frac{-Ea}{RT} \right)$	اوزاوا

۴ اثر نانورس بر درجه پخت رزین اپوکسی

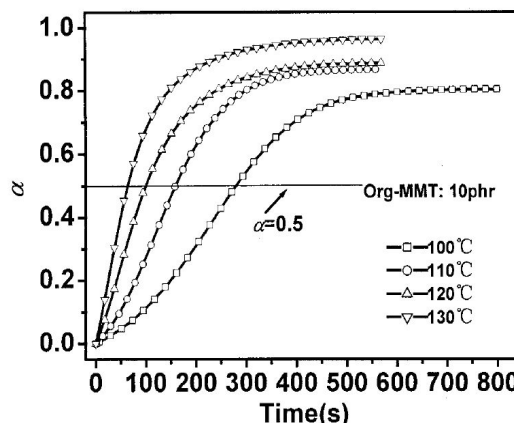
سینتیک پخت نانوکامپوزیت اپوکسی در حضور نانورس بررسی شد. نتایج نشان داد با افزودن این نوع از نانورس درجه پخت نانوکامپوزیت اپوکسی، تغییر چشمگیری ندارد و با افزایش سرعت گرمادهی از ۵ به ۲۰°C/min، زمان پخت کاهش می‌یابد [۱۵]. در شکل ۳، اثر نانورس اصلاح شده با دو نوع متفاوت پلی اکسی پروپیلن دی آمین D2000 و D400 بر درجه پخت رزین اپوکسی مشاهده می‌شود. نتایج نشان داد با افزودن نانورس اصلاح شده و سرعت گرمادهی، دمای پخت افزایش می‌یابد و این بدان معناست واکنش پخت نیازمند دمای بالاتری برای انجام واکنش است و اصلاح سطح نانورس، می‌تواند نقش تأخیری در واکنش بین رزین اپوکسی با سخت‌کننده داشته باشد [۱۶].

در پژوهشی دیگر، اثر دو نوع متفاوت از نانورس (Epon828) و (Epicure 3046) بر درجه پخت رزین اپوکسی بررسی شد، نتایج نشان داد در مراحل اول واکنش تغییر زیادی در درجه پخت مشاهده نمی‌شود که به علت کم بودن دمای واکنش و کم بودن تحرک مولکولی است. همچنین در مراحل آخر واکنش، سرعت پخت بیش‌تر شده است که به علت واکنش استری شدن یا واکنش گروه هیدروکسیل است [۱۷]. درجه پخت نانوکامپوزیت پر شده با نانورس مونت موریلونیت اصلاح شده (OMMT) بررسی شد. نتایج نشان داد نمودارهای رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی رفتار مشابه یکدیگر دارند. فقط در اول و آخر واکنش مقداری تفاوت دارند [۱۸]. اثر اصلاح سطح نانورس با گروه عاملی آمینوسیلان بر درجه پخت رزین اپوکسی بررسی شد. نتایج نشان داد با افزودن نانورس اصلاح شده به رزین اپوکسی، تفاوتی بین درجه پخت نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود [۱۹]. سینتیک پخت نانوکامپوزیت اپوکسی در حضور نانورس اصلاح شده با اکتادسیل ایمیدازولیوم (Imidazolium Iodide) نشان داد، رفتار

تک‌قله (Single Exothermic Peak) هستند و این بدان معناست که واکنش پخت بین رزین اپوکسی و نانورس از نوع واکنش تک‌مرحله‌ای است [۲۰]. بررسی جریان گرمایی رزین اپوکسی ۰، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی نانورس اصلاح‌شده، نشان داد که با افزودن نانورس، جریان گرمایی افزایش پیدا کرده است که به دلیل حضور اکتادسیل‌آمونوم (Octadecylammonium) در ساختار نانورس اصلاح‌شده است و همچنین افزودن ۲۰ درصد وزنی نانورس اصلاح‌شده به ماتریس رزین اپوکسی، به‌عنوان سدکننده فیزیکی درمقابل فرایند شبکه‌ای شدن عمل می‌کند [۲۲]. سینتیک پخت رزین اپوکسی و سخت‌کننده دی‌آمینودی‌فنیل‌متان در حضور نانورس بررسی شد. نتایج نشان داد با افزودن نانورس به رزین اپوکسی، دمای بیشینه و دمای اولیه پخت را کاهش می‌دهد که به علت نقش کاتالیزوری نانورس در واکنش پخت بین رزین اپوکسی و سخت‌کننده است. همچنین آنتالپی کل واکنش نانوکامپوزیت اپوکسی کاهش می‌یابد که به علت افزایش گرانی در درجه پخت‌های پایین است که تحت شرایط کنترل نفوذ (Diffusion-control) قرار می‌گیرد [۲۳].

۶ اثر نانورس بر سرعت واکنش رزین اپوکسی

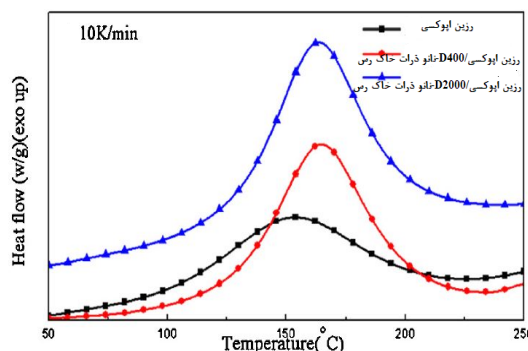
مطالعه نانورس اصلاح‌شده با دو نوع متفاوت پلی‌اکسی‌پروپیلن‌دی‌آمین D2000 و D400 بر سرعت واکنش پخت رزین اپوکسی نشان داد با افزودن نانورس اصلاح‌شده، سرعت واکنش پخت افزایش می‌یابد و همچنین نتایج آزمایشگاهی با مدل اتوکاتالیستی کمال، توافق خوبی دارد [۱۶]. در پژوهشی دیگر سرعت واکنش پخت نانوکامپوزیت پرشده با نانورس اصلاح‌شده (OMMT) بررسی شد. نتایج نشان داد مقداری انحراف در اول واکنش بین نتایج آزمایشگاهی و مدل هوری وجود دارد و این مدل نمی‌تواند اوایل واکنش را خوب توصیف کند [۱۸]. اثر نانورس اصلاح‌شده با آمینوسیلان بر سرعت واکنش پخت رزین اپوکسی نشان داد با افزودن نانوذرات رس اصلاح‌شده، سرعت واکنش پخت نسبت به رزین اپوکسی خالص تغییر چشمگیری نداشته و توافق خوبی بین داده‌های آزمایشگاهی و مدل اتوکاتالیستی ارائه شده وجود دارد و همچنین مدل ارائه شده دارای مقدار R2، ۰/۹۹ است [۱۹]. بررسی سرعت واکنش پخت رزین اپوکسی با نانورس اصلاح‌شده با اکتادسیل‌ایمیدازولیوم (Imidazolium Iodide) در شکل ۶، نشان داد که در اواخر واکنش بین نتایج آزمایشگاهی و مدل‌های کیسینجر و فرایدمن مقداری انحراف وجود دارد. این امر بدان معناست که واکنش پخت تحت شرایط کنترل نفوذ



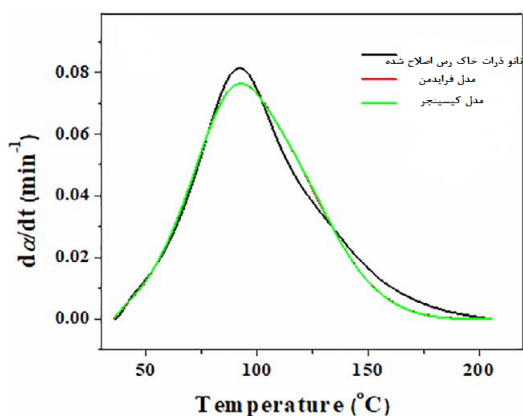
شکل ۴ نمودار درجه پخت رزین اپوکسی و سخت‌کننده ایمیدازول (Imidazol) در حضور ۱۰ phr نانوذرات خاک رس [۲۱].

در شکل ۵ نشان داد که در سرعت گرمادهی ۱۰ K/min، اصلاح سطح نانورس باعث پهن تر شدن قله جریان گرمایی شده است و همچنین دمای بیشینه نانوکامپوزیت اپوکسی به دماهای بالاتر انتقال پیدا کرده است [۱۶].

اثر نانورس بر جریان گرمایی رزین اپوکسی بررسی شد. نتایج تحقیقات نشان داد که با افزایش سرعت گرمادهی از مقدار ۲/۵ به ۲۰ °C/min جریان‌های گرمایی رفتار مشابه دارند [۱۷]. در پژوهشی دیگر نشان داده شد که با افزودن نانورس اصلاح‌شده با آمینوسیلان، جریان گرمایی افزایش و دمای بیشینه نانوکامپوزیت مقداری کاهش پیدا می‌کند [۱۹]. بررسی رفتار جریان گرمایی رزین اپوکسی با نانورس اصلاح‌شده با اکتادسیل‌ایمیدازولیوم (Imidazolium Iodide) نشان داد با افزودن نانورس، اوج‌های منحنی جریان گرمایی به صورت



شکل ۵ نمودار جریان گرمایی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی در حضور دو نوع متفاوت پلی‌اکسی‌پروپیلن‌دی‌آمین D2000 و D400 در سرعت گرمادهی (۱۰K/min) [۱۶].



شکل ۶ نمودار سرعت واکنش نانوکامپوزیت اپوکسی در حضور نانورس اصلاح شده با اکتادسیل ایمیدآزولیوم در سرعت گرمادهی (۵°C/min) [۲۰].

تحقیقات ارائه شده بر موضوع انرژی فعال سازی رزین اپوکسی و نانورس و نانورس اصلاح شده، افزودن نانورس و اصلاح سطح آن می تواند انرژی فعال سازی را کاهش دهد که باعث تسهیل در سرعت واکنش بین رزین اپوکسی و سخت کننده می شود [۲۵-۱۵].

۸ مدل سازی سینتیک پخت نانوکامپوزیت های اپوکسی در حضور نانورس

در جدول ۳، به بررسی مدل های ارائه شده در سینتیک پخت

جدول ۲ اثر نانورس و نانورس اصلاح شده بر مقدار انرژی فعال سازی رزین اپوکسی [۲۵-۱۵].

ردیف	اجزای سازنده نانوکامپوزیت اپوکسی	اثر نانورس بر مقدار انرژی فعال سازی و رفتار رزین اپوکسی	مرجع
۱	نانورس اصلاح شده با پلی اکسی پروپیلن	بی اثر (رفتار مشابه رزین اپوکسی)	[۱۶]
۲	نانورس اصلاح شده (OMMT)	کاهشی	[۱۸]
۳	نانورس عامل دار شده با آمینوسیلان	کاهشی	[۱۹]
۴	نانورس اصلاح شده با اکتادسیل ایمیدآزولیوم	کاهشی	[۲۰]
۵	نانورس	کاهشی	[۲۱]
۶	نانورس (I.30E, Cloisite 30B)	بی اثر (رفتار مشابه رزین اپوکسی)	[۲۳]
۷	نانورس اصلاح شده (OMMT)	کاهشی	[۲۲]
۸	نانورس (Nanomer I30E)	کاهشی	[۱۵]
۹	نانورس (Cloisite 25A)	افزایشی	[۲۴]
۱۰	نانورس	کاهشی	[۲۵]

(Diffusion-control) قرار می گیرد و همچنین دو مدل ارائه شده فرایدمن و کیسینجر، رفتار مشابهی در توصیف واکنش پخت دارند [۲۰].

سینتیک پخت رزین اپوکسی و سخت کننده ایمیدازول (Imidazol) در حضور نانورس نشان داد که با افزایش دما از ۱۰۰ به ۱۳۰ °C سرعت واکنش پخت افزایش می یابد و همچنین بیشینه سرعت واکنش پخت با افزایش دما به درجه پخت های کم تر انتقال پیدا می کند و همچنین مدل اتوکاتالیستی کمال با افزایش دما، توافق خوبی با داده های آزمایشگاهی دارد [۲۱]. سرعت واکنش رزین اپوکسی و سخت کننده دی آمینودی فنیل متان در حضور نانورس بررسی شد. نتایج نشان داد با افزودن نانورس سرعت واکنش تغییر چشمگیری نمی کند و داده های آزمایشگاهی با مدل درجه nم (n-order) توافق خوبی دارد [۲۳].

۷ اثر نانورس و نانورس اصلاح شده بر انرژی فعال سازی رزین اپوکسی

اثر نانوذرات نانورس و نانورس اصلاح شده بر انرژی فعال سازی رزین اپوکسی در جدول ۲، بررسی شد.

نتایج نشان داد که افزودن نانورس اصلاح شده با پلی اکسی پروپیلن و نانورس (I.30E, Cloisite 30B) بر انرژی فعال سازی رزین اپوکسی اثری ندارند و رفتار مشابه یکدیگر دارند و همچنین افزودن نانورس (Cloisite 25A) باعث افزایش انرژی فعال سازی رزین اپوکسی شده است و در بیشتر

جدول ۳ اثر نانورس و نانورس اصلاح شده بر مدل سازی سینتیک پخت رزین اپوکسی [۱۵-۳۲].

ردیف	اجزا سازنده نانو کامپوزیت اپوکسی	مدل ارایه شده	مرجع
۱	نانورس اصلاح شده با پلی اکسی پروپیلن	کیسینجر-سیستاک برگرن	[۱۶]
۲	نانورس اصلاح شده (OMMT)	هوری	[۱۸]
۳	نانورس عامل دار شده با آمینوسیلان	سیستاک برگرن	[۱۹]
۴	نانورس اصلاح شده با اکتادسیل ایمیدآزولیوم	کیسینجر-فرایدمن-اوزاوا-کوتس ردفرن	[۲۰]
۵	نانورس	کمال	[۲۱]
۶	نانورس (Cloisite 30B, I.30E)	فرایدمن-ویازوکین-n-اورد	[۲۳]
۷	نانورس اصلاح شده (OMMT)	سیستاک برگرن	[۲۲]
۸	نانورس (Nanomer I30E)	آورامی-کیسینجر	[۱۵]
۹	نانورس (Cloisite 25A)	سیستاک برگرن-کیسینجر	[۲۴]
۱۰	نانورس	کیسینجر	[۲۵]

داد که نانورس در رزین اپوکسی به خوبی توزیع می شوند. درجه پخت نانوکامپوزیت پر شده با نانورس اصلاح شده (OMMT) بررسی شد. نتایج نشان داد نمودارهای رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی رفتار مشابهی دارند و فقط در اول و آخر واکنش مقداری تفاوت دارند. سینتیک پخت نانوکامپوزیت اپوکسی در حضور نانورس اصلاح شده با اکتادسیل ایمیدآزولیوم (Imidazolium Iodide) نشان داد، رفتار درجه پخت نمونه‌های رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی رفتار مشابه یکدیگر دارند و به شکل تابع سیگموئید (Sigmoidal) هستند که به علت حضور نانورس اصلاح شده است که می تواند ماهیت اتوکاتالستی در واکنش پخت بین رزین اپوکسی و سخت کننده آمینی داشته باشد. جریان گرمایی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی نانورس اصلاح شده با دو نوع متفاوت پلی اکسی پروپیلن دی آمین D2000 و D400 بررسی شد. نتایج نشان داد اصلاح سطح نانورس باعث پهن تر شدن قله جریان گرمایی شده است و همچنین دمای بیشینه نانوکامپوزیت اپوکسی به دماهای بالاتر انتقال پیدا کرده است. بررسی رفتار جریان گرمایی رزین اپوکسی با نانورس اصلاح شده با اکتادسیل ایمیدآزولیوم (Imidazoliumiodide) نشان داد با افزودن نانورس، قله های منحنی جریان گرمایی به صورت تک قله (Single Exothermic Peak) هستند و این بدان معناست که واکنش پخت بین رزین اپوکسی و نانورس از نوع واکنش تک مرحله ای است. بررسی سرعت واکنش پخت

نانوکامپوزیت‌های اپوکسی پرداخته شده است. نتایج نشان داد برای بررسی سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در حضور نانورس، مدل های متفاوتی ارائه شده است که با توجه به نتایج به دست آمده از جدول ۳ مشخص است که مدل های سیستاک برگرن و کیسینجر بهترین مدل برای توصیف واکنش پخت و مدل سازی سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در حضور نانورس بوده است و همچنین می توان به این نکته توجه داشت که مدل سیستاک برگرن ماهیت اتوکاتالستی فرایند را نشان می دهد.

مدل کیسینجر هم مرتبط به دمای بیشینه حرارتی است و همچنین بررسی مدل سازی سینتیک پخت نانوکامپوزیت اپوکسی در حضور نانورس (I.30E, Cloisite 30B) و نانورس اصلاح شده با اکتادسیل-ایمیدآزولیوم نشان داد که مدل های متفاوتی با این نانوکامپوزیت سازگاری دارد و برای ارائه بهترین مدل می توان از بین چند مدل ارائه شده، بهترین مدل را برای توصیف فرایند پخت انتخاب کرد [۱۵-۳۲].

۹ نتیجه گیری

سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در حضور نانورس و نانورس اصلاح شده بررسی شد. نتایج نشان داد که دو ساختار درج شدن (Intercalated) و ورقه ای (Exfoliated) می تواند بر ریخت شناسی نانوکامپوزیت و چسبندگی بین ماتریس و نانوذرات تأثیر بگذارد و همچنین نتایج ریخت شناسی نشان

برگرن و کیسینجر بهترین مدل برای توصیف واکنش پخت و مدل سازی سینتیک پخت نانوکامپوزیت های اپوکسی در حضور نانورس بوده است و همچنین می توان به این نکته توجه داشت که مدل سیستاک برگرن ماهیت اتوکاتالیستی فرایند را نشان می دهد و مدل کیسینجر هم مرتبط به دمای بیشینه حرارتی است و همچنین بررسی مدل سازی سینتیک پخت نانوکامپوزیت اپوکسی در نانورس (I.30E, Closite 30B) و نانورس اصلاح شده با اکتادسیل ایمیدآزولیوم نشان داد که مدل های متفاوتی با این نانوکامپوزیت سازگاری دارد و برای ارائه بهترین مدل می توان از بین چند مدل ارائه شده، بهترین مدل را برای توصیف فرایند پخت انتخاب کرد.

رزین اپوکسی با نانورس اصلاح شده با اکتادسیل ایمیدآزولیوم (Imidazolium Iodide) نشان داد که در اواخر واکنش بین نتایج آزمایشگاهی و مدل های کیسینجر و فرایدمن مقداری انحراف وجود دارد. این امر بدان معناست که واکنش پخت تحت شرایط کنترل نفوذ (Diffusion-control) قرار می گیرد و همچنین دو مدل ارائه شده فرایدمن و کیسینجر، رفتار مشابهی را در توصیف واکنش پخت دارند. در بیش تر تحقیقات ارائه شده بر موضوع انرژی فعال سازی رزین اپوکسی و نانورس و نانورس اصلاح شده، افزودن نانورس و اصلاح سطح آن می تواند انرژی فعال سازی را کاهش دهد که باعث تسهیل در سرعت واکنش بین رزین اپوکسی و سخت کننده می شود. مدل های سیستاک

مراجع

- Ahmadi Z., Epoxy in Nanotechnology: Short Review, *Progress in Organic Coatings*, 132, 445-448, **2019**.
- Ray S.S., Okamoto M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Progress in Organic Coatings*, 28, 1539-1641, **2003**.
- Zeng Q.H., Yu A.B., Lu G.Q., Paul D.R., Clay-based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development, *Journal of Nanoscience Nanotechnology*, 5, 1574-1592, **2005**.
- Gao F., Clay/Polymer Composites: The Story, *Materials Today*, 7, 50-55, **2004**.
- Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R.E., Review Article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, *Journal of Composite Materials*, 40, 1511-1575, **2006**.
- Martino L., Guigo N., van Berkel J.G., Sbirrazzuoli N., Influence of Organically Modified Montmorillonite and Sepiolite Clays on the Physical Properties of Bio-based Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate), *Composites Part B: Engineering*, 110, 96-105, **2017**.
- Scarfato P., Incarnato L., Di Maio L., Dittrich B., Schartel B., Influence of a Novel Organo-Silylated Clay on the Morphology, Thermal and Burning Behavior of Low Density Polyethylene Composites, *Composites Part B: Engineering*, 98, 444-452, **2016**.
- Rosso P., Lin Ye., Epoxy/silica Nanocomposites Nanoparticle-induced Cure Kinetics and Microstructure, *Macromolecular Rapid Communications*, 28, 121-126, **2007**.
- Kalae M.R., Famili M.H.N., Mahdavi H., Cure Kinetic of Poly (Alkyltetrasulfide) Using a Rheological, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48, 627-632, **2009**.
- Jouyandeh M., Rahmati N., Movahedifard E., Hadavand B.S., Karami Z., Ghaffari M., Taheri P., Bakhshandeh E., Vahabi H., Ganjali M.R., Formela K., Saeb M.R., Properties of Nano-Fe₃O₄ Incorporated Epoxy Coatings from Cure Index perspective, *Progress in Organic Coatings*, 133, 220-228, **2019**.
- Azeez A.A., Rhee K.Y., Park S.J., Hui D., Epoxy Clay Nanocomposites - processing, Properties and Applications: A Review, *Composites Part B: Engineering*, 45, 308-320, **2013**.
- Pavlidou S., Papaspyrides C.D., A Review on Polymer-layered Silicate Nanocomposites, *Progress in Polymer Science.*, 33, 1119-98, **2008**.
- Montserrat S., Málek J., A Kinetic Analysis of the Curing Reaction of an Epoxy Resin, *Thermochimica Acta*, 228, 47-60, **1993**.
- Málek J., A Computer Program for Kinetic Analysis of Non-isothermal Thermoanalytical Data, *Thermochimica Acta*, 138, 337-346, **1989**.
- Ton T, M T., Ngo T. D., Ding P., Fang G., Cole K. C., Hoa S. V., Epoxy Nanocomposites: Analysis and Kinetics of Cure, *Polymer Engineering and Science*, 44, 1132-1141, **2004**.
- Li L., Zou H., Liang M., Chen Y., Study on the Effect of Poly(oxypropylene)diamine Modified Organic Montmorillonite on Curing Kinetics of Epoxy Nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 597, 93-100, **2014**.
- Ngo T.D., That T., Hoa M.T., Cole K. C., Curing Kinetics and Mechanical Properties of Epoxy Nanocomposites Based on Different Organoclays., *Polymer Engineering and Science*, 47, 649-661, **2007**.
- Ivankovic M., Brnardic I., Ivankovic H., Mencer H J., DSC Study of the Cure Kinetics During Nanocomposite Formation: Epoxy/poly(oxypropylene) Diamine/organically Modified Montmorillonite System, *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 550-557, **2006**.
- Shanmugaraj A.M., Ryu S.H., Study on the Effect of Aminosilane Functionalized Nanoclay on the Curing kinetics of Epoxy Nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 546, 16-23, **2012**.
- Seidi F., Jouyandeh M., Akbari V., Paran S. M. R., Livi S., Ducos F., Vahabi H., Ganjali M. R., Saeb M.R., Super-cross-linked Ionic Liquid-intercalated Montmorillonite/epoxy Nanocomposites: Cure Kinetics Viscoelastic Behavior and Thermal Degradation Mechanism, *Polymer Engineering & Science*, 60, 1940-1957, **2020**.
- Xu W. B., Bao S. P., Shen S. J., Hang, G. P., He P. S., Curing Kinetics of Epoxy Resin-Imidazole-organic Montmorillonite Nanocomposites Determined by Differential Scanning Calorimetry, *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 2932-2941, **2003**.
- RománF., Montserrat S., Hutchinson J. M., On the Effect of Montmorillonite in the Curing Reaction of Epoxy Nanocomposites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87, 113-118, **2007**.
- Ferdosian F., Ebrahimi M., Jannesari A., Curing Kinetics of Solid Epoxy/DDM/nanoclay: Isoconversional Models Versus

Fitting Model, *Thermochimica Acta*, 568, 67-73, **2013**.

24. Saad G.R., Elhamid A., Elmenyawy S.A, Dynamic Cure Kinetics and Thermal Degradation of Brominated Epoxy Resin-organoclay Based Nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 524, 186- 193, 2011.
25. Butzloff P., Souza N.A., D Golden T., Garrett D., Epoxy/montmorillonite Nanocomposite: Effect of Composition on Reaction Kinetics, *Polymer Engineering And Science*, 41, 1794-1802, **2001**.
26. Jafari I., Shakiba M., Khosravi F., Ramakrishna S., Abasi E., Teo Y.S., Kalae M., Abdouss M., Ramazani S.A.A., Moradi O., Rezvani G.E., Thermal Degradation Kinetics and Modeling Study of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene (UHM-WP)/graphene Nanocomposite, *Molecules*, 26, 1597, **2021**.
27. Karami M.H., Kalae M.R., Review of Curing Kinetics of Epoxy Nanocomposites in the Presence of Iron Oxide Nanoparticles, *Journal of Basparesh*, **2021**. DOI:10.22063/BASPARESH.2021.2824.1537.
28. Málek J., The Kinetic Analysis of Non-isothermal Data, *Thermochimica Acta*, 200, 257-269, **1992**.
29. Vyazovkin S., Burnham A.K., Favergeon L., Koga N., Moukhina E., Luis A., Maqueda P., Sbirrazzuoli N., ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Analysis of Multi-step Kinetics, *Thermochimica Acta*, 689, 178597, **2020**.
30. Karami M.H., Kalae M.R., Mazinani S., Martínez V.G., Wellen R.M.R., Ambrogi V., Shanmugaraj A.M., Kim K., Isoconversional Model Approach and Cure Kinetics of Epoxy/NBR Nanocomposites, *Proceeding of the 14th International Seminar on Polymer Science and Technology (ISPST 2020)*, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, **2020**.
31. Karami M.H., Kalae M.R., Curing of Epoxy/UFNBRP Nanocomposites Using Calorimetric Method, *Proceeding of the 11th International Chemical Engineering Congress & Exhibition (IChEC 2020)*, Tehran University, Fouman, Iran, **2020**.
32. Karami M.H., Kalae M.R., Mazinani S., Chemorheology of Nano Acrylonitrile Butadiene Rubber (n-NBR)/epoxy Nanocomposites, *Proceeding of the 1st International Conference on Rheology (ICOR)*, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran, **2019**.