Polymerization

Article

Quarterly, 2022 Volume 11, Number 4 Pages 65-76 ISSN: 2252-0449

Abstract

Degradation Kinetics of Epoxy Nanocomposites in the Presence of Clay Nanoparticles: A Review

Mohammad Hossein Karami¹ and Mohammad Reza Kalaee^{1,2}

Department of Polymer Engineering and 2. Nano Research Center;
 South Tehran Branch, Islamic Azad University, P.O. Box 19585-466, Tehran, Iran

Received: 20 April 2021, Accepted: 4 July 2021

The study of degradation kinetics of epoxy nanocomposites is very important because it can determine the temperature range and service life of the system. Degradation kinetics modeling has become widely used as an essential tool for engineers to predict the thermal durability of materials before their usage in industry, leading to reduced costs and product development, manufacturing costs, time and quality of the designed product. Dispersion and distribution of clay nanoparticles in epoxy resin matrix are two important factors in the physical and mechanical properties of epoxy nanocomposites. Also, the inhibitory properties of clay nanoparticles or layered silicates against hydrogen and oxygen, as well as the type of structure can cause thermal stability of epoxy resin. Surface modification of the clay nanoparticles could play a delaying role in the degradation reaction of epoxy nanocomposites. The content of the added clay nanoparticles and the type of production process are two important factors in investigating the degradation kinetics of epoxy resin in the presence of clay nanoparticles. In this paper, the effect of modified and unmodified clay nanoparticles on the degradation kinetics of epoxy resin and different models of degradation kinetics, activation energy, thermogravimetric analysis and weight loss percentage and the effect of different types of clay nanoparticles on the degradation kinetics of epoxy resin are reviewed.

Key Words

clay nanoparticles, modified clay nanoparticles, epoxy resin, degradation kinetics, modeling

> (*) To whom correspondence should be addressed. E-mail: mr kalaee@azad.ac.ir

مروری بر سینتیک تخریب نانوکامپوزیتهای اپوکسی دارای نانوذرات خاک رس

محمدحسین کرمی^۱، محمدرضا کلایی^۴ تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، صندوق پستی ٤٦٦–۱۹٥۸؛ ۱- دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر و ۲- مرکز تحقیقات نانو

دریافت: ۱٤۰۰/۱/۳۱، پذیرش: ۱٤۰۰/۱/۳۱

مطالعه تخریب نانوکامپوزیتهای اپوکسی بسیار مهم است، زیرا میتواند محدوده دمایی و طول عمر سامانه را مشخص کند. مدلسازی سینتیک تخریب بهطور گسترده به ابزاری اساسی برای مهندسان تبدیل شده است که دوام گرمایی مواد را پیش از بهکارگیری در صنعت پیشبینی میکند. این کار به کاهش هزینهها و توسعه محصول، کاهش هزینه ساخت و زمان و ارتقای کیفیت محصول طراحی شده، منجر می شود. پراکنش و توزیع نانوذرات خاک رس در ماتریس رزین اپوکسی دو عامل مهم اثرگذار بر خواص فیزیکی و مکانیکی نانوکامپوزیتهای اپوکسی هستند. همچنین، خواص سدی نانوذرات خاک رس یا سیلیکات لایه ای در برابر هیدروژن، اکسیژن و نوع ساختار آنها میتواند باعث پایداری گرمایی رزین اپوکسی شود. اصلاح سطح نانوذرات خاک رس میتواند باعث تأخیر رزین اپوکسی و نوع فرایند تولید آن، دو عامل مهم در بررسی سینتیک تخریب رزین اپوکسی با موجود نانوذرات خاک رس هستند. در این مقاله، اثر نانوذرات خاک رس میتواند باعث تأخیر رزین اپوکسی و نوع فرایند تولید آن، دو عامل مهم در بررسی سینتیک تخریب رزین اپوکسی با سینتیک تخریب رزین اپوکسی و مدلهای متفاوت سینتیک تخریب، انرژی فعال سازی واکنش تخریب، سینتیک تخریب رزین اپوکسی و مدلهای متفاوت سینتیک تخریب، انوذرات خاک رس به ماتریس سینتیک تخریب رزین اپوکسی و مدلهای منوان بررسی و اثر انواع متفاوت نانوذرات خاک رس بر سینتیک تخریب رزین اپوکسی مور شده است بسپارش فصلنامه علمی ۱۴،۰ میاره ۴، میاره صفحه ۲۶–۶۵-۷۶ ISSN: 2252-0449

چکیدہ



محمدحسين كرمي



محمدرضا كلايي

واژگان کلیدی

نانوذرات خاک رس، نانوذرات خاک رس اصلاح شده، رزین اپوکسی، سینتیک تخریب، مدل سازی

* مسئول مكاتبات، پيامنگار: mr_kalaee@azad.ac.ir

رزین اپوکسی با توجه به کارایی عالی آن در ارتقای خواص مکانیکی، مقاومت در برابر تنش گرمایی و تخریب، یکی از

مهم ترین پلیمرهای گرماسخت است که کاربردهای گستردهای

در بسیاری از زمینه های مهم از جمله پوشش ها، چسب ها،

تركيبات قالبسازي و كامپوزيت هاي پليمري دارد [۱]. مطالعه

تخريب نانوكامپوزيت هاي اپوكسي بسيار مهم است، زيرا مي تواند

محدوده دمایی و طول عمر سامانه را مشخص کند. مدل سازی

ويقالات والمري

مروری بر سينتيك تخريب نانوكامپوزيتهاى اپوكسو

مربوط به سینتیک تخریب سامانه های پلیمری است. تغییرات وزن نمونه در اثر واکنش های تخریب اندازه گیری می شود و درصد کاهش وزن (a) نمونه، به مقدار تبدیل ارتباط داده می شود. از آنجا که واکنش تخریب در این آزمون به زمان وابسته است، بنابراین سينتيك واكنش به ميان مي آيد كه درنهايت با حل معادلات سينتيك تخريب پارامترهای انرژی فعال سازی (E_a) و درجه واکنش (n) بەدست مى آيد [٩].

سينتيک تخريب مواد پليمري به سه روش، برازش مدل، بی مدل و روش مکمل تقسیم می شوند. در روش برازش مدل، مدل های متفاوتی بر منحنی حاصل از تجزیه گرمایی برازش می شوند. مدلی که بیشترین مجموع مربعات خطا (R²) را داشته باشد، به عنوان بهترین مدل انتخاب می شود. در این روش، انرژی فعال سازي و درجه واکنش به دست مي آيد. در روش بي مدل، فقط انرژی فعال سازی از شیب نمودار به دست می آید. در روش مکمل، از ترکیب دو روش پیش گفته استفاده شده و مدل های دقیق تر به دست می آیند [۱۰،۱۱]. در این مقاله، اثر نانوذرات خاک رس اصلاح شده و نشده بر سینتیک تخریب رزین اپوکسی و مدل های متفاوت سينتيك تخريب، انرژي فعال سازي واكنش تخريب، تجزيه گرماوزن سنجی و درصد کاهش وزن بررسی و اثر انواع متفاوت نانوذرات خاک رس بر مدل سازی سینتیک تخریب رزین اپوکسی مرور مي شود.

اثر نانوذرات خاک رس بر رفتار تخریب گرمایی نانو کامپوزیت های اپو کسی

سينتيك تخريب نانوكامپوزيت اپوكسي داراي نانوذرات خاك رس (سيليكات لايه اي) بررسي شد. نتايج بررسي تجزيه گرماوزن سنجي از دمای محیط تا C° ۷۵۰ تحت محیط نیتروژن نشان داد، با افزودن ۱۰٪ وزنی نانوذرات خاک رس دمای اولیه تخریب کاهش و دمای بیشینه تخریب افزایش می یابد [۱۲]. در شکل ۱، درصد کاهش وزن و اثر افزودن ٤، ٦، ٨ و ١٤ phr نانوذرات خاک رس از نوع مونت موريلونيت آلى (OMMT) به رزين اپوكسى نشان داده شده است. تجزیه گرماوزن سنجی از دمای محیط تا C° ۲۰۰ تحت محیط نیتروژن انجام شد. نتایج نشان داد، پایداری گرمایی افزایش یافته و در غلظت های زیر ۸ phr پایداری گرمایی بهتری حاصل شده است [۱۵–۱۳].

تجزیه گرماوزن سنجی و تعیین پایداری گرمایی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی با ٪۲۰ وزنی نانوذرات خاک رس و ٪٥ وزنی روغن سویا و رزین اپوکسی با ٪۵ وزنی روغن سویا در

فصلنامه علمي، سال يازدهم، شماره ٤، زمستان

سینتیک تخریب، به طور گسترده به ابزاری اساسی برای مهندسان تبدیل شده است. زیرا به کمک آن، دوام گرمایی مواد را پیش از به کارگیری در صنعت پیش بینی می کند و به کاهش هزینه ها و توسعه محصول، كاهش هزينه ساخت و زمان و افزايش كيفيت محصول طراحي شده منجر مي شود [٢]. نانوذرات خاک رس داراي دو ساختار آرمانی میانلایه ای و ورقه ای شده هستند که می توانند بر شکل شناسی نانوکامپوزیت و چسبندگی ماتریس و نانوذرات اثر بگذارند [۳]. نانوذرات خاک رس به علت ساختار میان لایه ای و نسبت منظر (L/D)، یکی از مهم ترین تقویت کننده های پلیمری

هستند که به همراه رزین اپوکسی در صنایع خودروسازی کاربرد فراوانی دارند [٤]. نانوذرات خاک رس، سیلیکات های لایه ای یا سیلیکات های ورقه ای (phyllosilicates) نیز نامیده می شوند. زیرا، ساختار آن ها اساساً از لایه های سیلیکاتی به ضخامت ۱ nm تشکیل شده است. این لایه ها شامل صفحات سیلیس و آلومینا هستند که با نسبت های مختلف به یکدیگر متصل شده و با روش خاصی با فاصله بین لایه ای متغیر روی هم قرار گرفته اند [٥]. به طور کلی، نانوذرات خاک رس ماهیت آبدوست دارند که به منظور سازگاری، سطح معدنی آن ها باید با استفاده از پلیمرهای آلی پیش از استفاده با یون های آب دوست مانند آمونیوم و فسفونیوم تغییر یابد [٦]. سخت کننده های استفاده شده برای واکنش رزین ایوکسی با نانوذرات خاک رس از نوع انیدریدی و آمینی هستند. زمانی که از نوع انیدریدی استفاده می شود، شکل شناسی نانوذرات خاک رس به صورت ورقه ای می شود. همچنین، هنگامی که از سخت کننده نوع آميني استفاده شود، ساختار نانوذرات از نوع ميانلايهاي خواهد بود [۷]. پراکنش و توزیع نانوذرات خاک رس در ماتریس رزین اپوکسی، دو عامل مهم اثر گذار بر خواص فیزیکی و مکانیکی نانوكامپوزيت هاى اپوكسى است. خواص سدى نانوذرات خاك رس یا سیلیکات لایه ای در برابر هیدروژن و اکسیژن و همچنین نوع ساختاراًن ها می تواند باعث پایداری گرمایی رزین اپوکسی شود [۸]. از کاربردهای آزمون گرماوزن سنجی (TGA) محاسبات

مقدمه

ىرورى بر سينتيك تخريب نانوكامپوزيتهاى اپوكسو



شکل ۱- نمودار درصد کاهش وزن رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانوذرات خاک رس از نوع مونتموریلونیت آلی (OMMT) [۱۵–۱۳].

محیط نیتروژن از دمای C^o ٤ تا C^o ۷۰ انجام شد. نتایج نشان داد، دمای اولیه تخریب نمونه های نانوکامپوزیت اپوکسی و رزین اپوکسی تغییر چشمگیری ندارند. همچنین، نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی دمای بیشینه تخریب بیشتری نسبت به نمونه رزین اپوکسی با ٪٥ وزنی روغن سویا دارد. بررسی زغال باقی مانده از ۳ نمونه نشان داد، نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی بیشترین مقدار زغال را دارد. این بدان معناست که نانوذرات خاک رس باعث تأخیر در فرایند تخریب شده اند. همچنین، نمونه رزین اپوکسی –روغن سویا با توجه به صفربودن درصد زغال باقی مانده در C^o ۷۰۰ بیشترین تخریب را دارد که می تواند به علت کم بودن زنجیرهای شبکه ای شده بین رزین اپوکسی و روغن سویا باشد [17].

در پژوهش دیگری، پایداری گرمایی نانوذرات خاک رس (Cloisite 25A)، بر رزین اپوکسی از نوع برم دارشده در محیط نیتروژن در دمای محیط تا C^o ۲۰۰ بررسی شد. نتایج نشان داد، نیم رخ درصد کاهش وزن نمونه رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی رفتار یکسانی دارند و تخریب در دو مرحله انجام می شود. مرحله اول، مربوط به حذف آب و تشکیل پیوند غیراشباع کربن-کربن است. مرحله دوم، مربوط به تخریب پیوند شیمیایی شبکه های شیمیایی است. در هر دو مرحله تخریب گرمایی، دمای بیشینه تخریب نانوکامپوزیت اپوکسی نسبت به رزین اپوکسی افزایش و دمای اولیه تخریب نیز با افزودن ٥ و ٪۱۰ وزنی نانوذرات خاک رس افزایش می یابد. می توان نتیجه گرفت، پایداری گرمایی افزایش رس افزایش می یابد. می توان نتیجه گرفت، پایداری گرمایی افزایش را مافزایش می یابد. می توان نتیجه کرفت، پایداری گرمایی افزایش مانع نفوذ گرما می شوند [۱۷].

اثر افزودن دو نوع نانوذرات خاک رس از نوع آلی (آلکیل آمونیوم) و اصلاح نشده دارای یون مثبت سدیم بر پایداری گرمایی رزین اپوکسی بررسی شد. تجزیه گرماوزن سنجی در دمای محیط تا ۰C ۲۰۰ انجام شد. نتایج نشان داد، با افزودن نانوذرات اصلاح شده خاک رس دارای ساختار آلکیل آمونیوم، پایداری گرمایی افزایش يافته است. همچنين، نانوذرات خاک رس اصلاح نشده اثر چشمگیری بر تخریب گرمایی نداشته است [۱۸]. مطالعه پایداری گرمايي نانوكامپوزيت اپوكسي داراي نانوذرات موريلونيت اصلاح شده با ایمیدازولیوم در محیط نیتروژن در دمای C° ۳۰ تا ۰۲ ۹۰۰ انجام شد. نتایج نشان داد، تخریب در دو مرحله انجام می گیرد و بیشترین درصد کاهش وزن بین دمای C° ۳۰۰ تا ۲۰۰ °C در مرحله دوم رخ می دهد. با افزایش نانوذرات خاک رس اصلاح شده دمای ٪۵ کاهش وزن نمونه، افزایش می یابد و زغال باقی مانده در دمای C° ۹۰۰ تغییر چشمگیری ندارد [۱۹]. بررسی سه دمای تخریب ۱۲۰، ۱۵۰ و C° ۲۰۰ نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانوذرات خاک رس از نوع مونت موریلونیت در محیط نیتروژن نشان داد، دمای پخت اثری بر پایداری گرمایی نانوكامپوزيت اپوكسى ندارد. همچنين مى توان به اين نكته اشاره کرد، دو عامل شرایط پخت و شبکه ای شدن بر تخریب و پایداری گرمایی اثر دارد [۲۰]. پایداری گرمایی نانوکامپوزیت های اپوکسی دارای نانوذرات خاک رس از نوع Cloisite Na، Cloisite و بنتونیت Sabah از دمای محیط تا C° ۲۰۰ بررسی شد. نتایج نشان داد، نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانوذرات خاک رس از نوع Cloisite Na، پایداری گرمایی بیشتری نسبت به سایر نمونه ها دارد. همچنین، نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی-نانوذرات بنتونیت -Sa bah به علت وجود ناخالصی در ترکیب نانوذرات کمترین پایداری گرمایی را دارد و نسبت به سایر نمونهها زودتر تخریب می شود [۲۱]. تجزیه گرماوزن سنجی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت های اپوکسی دارای نانوذرات خاک رس از دو نوع متفاوت OMMT و JMMT در محیط نیتروژن از دمای محیط تا C[°] ٤٠٠ بررسی شد. نتایج پژوهش ها نشان داد، با افزودن هر دو نوع نانوذرات، پایداری گرمایی و دمای اولیه تخریب نانوکامپوزیت های اپوکسی مقداری کاهش پیدا می کند. این بدان معناست، نانوذرات خاک رس در واكنش با رزين اپوكسي و سخت كننده پلي اكسي پروپيلن مي تواند نقش شتاب دهنده داشته باشد. وجود نانوذرات خاک رس از نوع OMMT در ماتریس رزین پوکسی باعث دومرحله ای شدن فرایند تخريب شده است [۲۲]. درصد كاهش وزن و زغال باقى مانده تخریب نمونه های رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی دارای

ویالات علمی

مرورى بر سينتيك تخريب نانوكامپوزيتهاى اپوكسى

محمدحسين كرمي و محمدرضا كلايي



شکل ۲- تصاویر زغال باقی مانده از: (الف) رزین اپوکسی و (ب) نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانوذرات خاک رس Closite 30B [۳۳].

نانوذرات خاک رس از نوع Closite 30B بررسی شد. نتایج نشان داد، با افزودن نانوذرات خاک رس پایداری گرمایی افزایش می یابد. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود، تصاویر زغال باقی مانده رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی مقایسه شدهاند. نتایج نشان می دهد، ساختار زغال باقی مانده نانوکامپوزیت اپوکسی به صورت ترک است. ایجاد ترک به وسیله گازی شدن حین فرایند تفکافت در سطح نانوکامپوزیت اپوکسی، به انرژی گرمایی اجازه می دهد تا به عمق نانوکامپوزیت نفوذ کند و به عنوان یک سدگر باعث تأخیر در فرایند تخریب می شود [۲۳].

بررسی سینتیک تخریب رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانوذرات خاک رس اصلاح شده به وسیله گروه های آمونیوم و فسفونیوم نشان داد، لایه های نانوذرات خاک رس اصلاح شده اثر سدی در برابر تخریب مواد فرار موجود در رزین اپوکسی دارند که موجب افزایش پایداری گرمایی می شوند [۲٤]. تجزیه گرماوزن سنجی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانوذرات خاک رس از نوع سپیولیت (sepiolite) در محیط اکسیژن و در محدوده دمایی محیط تا C° ۸۰۰ انجام شد. نتایج این پژوهش نشان داد، افزودن نانوذرات خاک رس بر پایداری گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی اثری ندارد و در واکنش تخریب، به صورت یک عامل خنثی میان رزین اپوکسی و نانوذرات خاک رس عمل می کند [۲۵]. بررسی پایداری گرمایی و اثر افزودن نانوذرات خاک رس و رزین اپوکسی با هدف اصلاح سطح به پلی آمید T (PA6) در محیط اکسیژن و از دمای محیط تا C° ۷۰۰ نشان داد، افزودن رزین اپوکسی و نانوذرات خاک رس به پلی آمید ٦، ضمن تشکیل نانوکامپوزیت از نوع هیبرید می تواند پایداری گرمایی را افزایش دهد. همچنین، فرایند تخریب دومرحله ای است [۲۲]. تجزیه گرماوزنسنجی نمونههای رزین اپوکسی و نانوکامپوزیتهای

اپوکسی دارای نانوذرات بنتونیت اصلاح شده با سیلان در محیط نیتروژن و در دمای محیط تا ۲^o ۱۰۰۰ بررسی شد. نتایج نشان داد، اصلاح سطح نانوذرات بنتونیت، باعث افزایش پایداری گرمایی می شود [۲۷]. بررسی پایداری گرمایی رزین اپوکسی و الیاف شیشه با وجود نانوذرات خاک رس (OMMT) با افزودن ماده تأخیرانداز شعله دکابرمودی فنیل اکسید در مقادیر وزنی ۱۰، ۲۰، ۲۰، ۶۰ و ۲۰۰ در محیط نیتروژن، از دمای ۲^o ۳۰ تا ۲^o ۲۰۰ انجام شد. نتایج این بررسی نشان داد، با افزایش درصد وزنی تأخیرانداز شعله، پایداری گرمایی کاهش می یابد که به علت وجود رادیکال های برم در این ماده است [۲۸].

تجزیه گرماوزن سنجی نمونه های رزین اپوکسی و رزین اپوکسی دارای نانوذرات خاک رس (OMMT) و نوع اصلاح شده با گروه سیلان تهیه شده به صورت دوغاب در دمای C° ۲۵ تا C° ۵۰ نشان داد، پایداری گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانوذرات اصلاح شده با گروه سیلان بیش از نمونه های رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی دارای OMMT است [۲۹]. وجود نانوذرات خاک رس از نوع اسمکتیت در ماتریس رزین اپوکسی نشان داد، فرایند تخریب در محیط اکسیژن به صورت سه مرحله ای انجام فرایند رایی نانوکامپوزیت اپوکسی اوزایش پایداری گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی در مقایسه با رزین اپوکسی خالص می شود [۳۰].

سازوکارهای تخریب گرمایی نانوکامپوزیتهای اپوکسی

واکنش هایی که به تخریب گرمایی منجر می شوند، شامل واکنش قطع زنجیر تصادفی و واپلیمرشدن هستند. در روش قطع زنجیر تصادفی، زنجیر در نقاط تصادفی در طول آن قطع می شود و کاهش وزن در اثر آزادشدن محصولات فرار تقریباً قابل صرف نظر کردن است. در روش واپلیمرشدن، آزادسازی مونومر از انتهای زنجیر شروع می شود و بیشتر در نانوکامپوزیت های دارای ساختار وینیلی و حلقوی اتفاق می افتد [۲۱]. از نقطه نظر سینتیکی هنگامی واپلیمرشدن به مونومرها با هم برابر است. سازوکار تخریب گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانوذرات خاک رس که دارای سیلیکات لایه ای هستند، به دو روش تخریب ماتریس پلیمری به علت تفکافت و ایجاد لایه های سیلیکاتی و انتقال آن ها به وسیله سد محافظ از لایه های سیلیکاتی و وجود پیوندهای عرضی فیزیکی سد محافظ از لایه های سیلیکاتی و وجود پیوندهای عرضی فیزیکی

بصلنامه علمي، سال يازدهم، شماره ٤، زمستان

اپوکسی به علت ساختار پیوند عرضی ایجادشده، مانع از مهاجرت نانوذرات خاک رس به سطح رزین می شود. این نوع نانوذرات به علت اثر کاتالیزی در تشکیل و تقویت زغال، نقش بازدارندگی تخریب گرمایی در رزین اپوکسی را دارد. اصلاح سطح نانوذرات خاک رس با آلکیل آمونیوم و هگزادسیل تری متیل آمونیوم کلرید، به کاهش تخریب گرمایی نانوکامپوزیت های اپوکسی منجر می شود [۳۲،۳۳]

مبانی نظری سینتیک حالت جامد سرعت واکنش تخریب گرمایی برحسب درجه تخریب، به صورت زیر است:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \mathbf{k}(\mathbf{T}).\mathbf{f}(\alpha) \tag{1}$$

که در آن، k ثابت سرعت واکنش تخریب و وابسته به دما و (f(a) تابع مدل سینتیکی است. ثابت سرعت در معادله (۱) به شکل معادله آرنیوس نوشته می شود:

$$k(T) = A.exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$
(7)

که A ضریب پیش نمایی و E_a انرژی فعال سازی بوده و به طور کلی تابع درجه تخریب هستند. انرژی فعال سازی به کمک روش هم تبدیلی با استفاده از شکل لگاریتمی معادله سینتیکی (۱)، به دست می آید. در شرایط ناهم دما، دما با سرعت گرمایش $\frac{dT}{dt} = B$ ، تغییر می کند و معادله سرعت واکنش تخریب به صورت زیر نوشته می شود [۲۳٬۳٤]:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \left(\frac{E_a}{RT}\right)$$
(7)

مدل واکنش انتگرالی (g(a)، به صورت فرمول زیر ارائه می شود:

$$g(\alpha) = \int_{0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{B} \int_{0}^{T} exp\left(\frac{-E_{a}}{RT}\right) dT \approx \frac{A}{B} \int_{0}^{T} exp\left(\frac{-E_{a}}{RT}\right) dT$$

برای مطالعه سینتیک تخریب گرمایی از روش های برازش مدل، بی مدل و روش مکمل، استفاده می شود. در روش برازش مدل، مدل های متفاوتی بر داده های حاصل از تجزیه گرمایی برازش می شوند. مدلی انتخاب می شود که بهترین برازش را داشته باشد و

مقدار انرژی فعال سازی و ضریب بسامد به دست می آید. در روش های بی مدل، فقط انرژی فعال سازی گزارش می شود. در روش مکمل از روش بی مدل مقدار انرژی فعال سازی به دست می آید و با روش برازش مدل مقایسه می شود. به عنوان مثال، مدل های دیفرانسیلی Friedman و Coats-Redfer از روش های برازش مدل هستند. روش های Mazovkin روش مایسه روش ان برازش مدل هستند. روش های محمل مقایسه روش هم تبدیلی، از روش های بی مدل بوده و روش مکمل مقایسه روش هم تبدیلی، با استفاده از روش هم تبدیلی، با استفاده از روش هم تبدیلی، ییشرفته براساس روش هم تبدیلی است. در این روش، مدل ارائه شده مستقل از سرعت گرمادهی است و با حذف جمله های پیشرفت واکنش به دست می آید:

$$\varphi(\mathbf{E}_{a}) = \sum_{i=1}^{S} \sum_{i\neq j}^{S} \frac{J(\mathbf{E}_{a}, \mathbf{T}_{i}(\mathbf{t}_{\alpha}))}{J(\mathbf{E}_{a}, \mathbf{T}_{j}(\mathbf{t}_{\alpha}))}$$
(0)

در این معادله، s تعداد آزمون های انجام شده در شرایط ناهم دما بوده و در معادله (٥)، J برابر است با:

$$J(E_{a}, T_{i}(t)) = \int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_{\alpha}} exp\left(\frac{-E_{a}}{RT_{i}(t)}\right) dt$$
(7)

مدل های تجربی بسیاری برای توصیف مدل سازی سینتیک تخریب رزین های گرماسخت بررسی شده اند که مهم ترین آن ها در جدول ۱، نشان داده شده است. در این معادلات، α درجه تخریب، k_1 و k_2 ثابت های سرعت واکنش تخریب و پارامترهای m و n نماهای واکنش تخریب هستند. همچنین T_N دمای بیشینه تخریب، R ثابت جهانی گازها، θ در معادله (۷) جدول ۱ اختلاف دمای بیشینه تخریب و دمای تخریب و t زمان تخریب است [۲۲–۳۳].

اثر نانوذرات خاک رس بر انرژی فعال سازی واکنش تخریب رزین اپوکسی

مطالعه سینتیک تخریب نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانوذرات خاک رس از نوع مونت موریلونیت آلی (OMMT) با استفاده از معادلات Coats-Redfern و درنظرگرفتن درجه ۱، برای تعیین انرژی فعال سازی نشان داد، با افزودن این نوع نانوذرات انرژی فعال سازی کاهش پیدا می کند [۸،۱۵]. در شکل ۳، انرژی فعال سازی نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانوذرات Cloisite 30B و

Ŗ,

(٤)

محمدحسين كرمي و محمدرضا كلايي

ویالات علمی

معادله		نام مدل	نوع مدل
$K_1(1-\alpha)^2 + K_2\alpha(1-\alpha)^2$	(V)	Simon–Gillham	با مدل
$\ln \frac{B}{T_m^2} = C' + \left(\frac{-E_a}{RT_m}\right)$	(A)	Kissinger	بى مدل
$\ln \mathbf{B} = \mathbf{C''} + \left(\frac{-\mathbf{E}_{a}}{\mathbf{RT}}\right)$	(٩)	Ozawa	بىمدل
$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \mathrm{k.}(1-\alpha)^{\mathrm{n}}$	(1•)	مرتبه nام	با مدل
$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \mathbf{k}\alpha^{\mathrm{m}}.(1-\alpha)^{\mathrm{n}}$	(11)	Sestak-Berggren	با مدل
$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \alpha^{\mathrm{m}} \mathbf{)} \cdot (1 - \alpha)^{\mathrm{n}}$	(17)	Kamal	با مدل
$\ln \left[\ln(1-\alpha)^{-1}\right] = \frac{Et}{RT_{Max}^2}\theta$	(117)	Horowitz-Metzger	با مدل

جدول ۱- مدل های سینتیک تخریب [۲۲-۳۶].

روغن سویا در مقایسه با رزین اپوکسی خالص نشان داد، افزودن نانوذرات خاک رس می تواند انرژی فعالسازی را کاهش دهد و باعث افزایش شبکهای شدن شود. همچنین، نمونه رزین اپوکسی و روغن سویا کمترین انرژی فعالسازی را نسبت به بقیه نمونه ها دارند که به معنی تخریب زودتر نمونه نسبت به سایر نمونه هاست [۱۲].

در پژوهش دیگری، اثر نانوذرات Cloisite 25A بر انرژی فعال سازی واکنش تخریب رزین اپوکسی از نوع برم دارشده بررسی شد. نتایج نشان داد، انرژی فعال سازی نانوکامپوزیت اپوکسی در مقایسه با رزین اپوکسی خالص افزایش یافته که نشانگر



شکل ۳- نمودار تغییرات درجه تخریب و دمای نمونه های رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانوذرات خاک رس-روغن سویا و رزین اپوکسی-روغن سویا، حاصل از معادلات Horowitz و Metzger [۱۰].

اثر پايداركنندگى نانوذرات بر تخريب رزين اپوكسى است [١٧]. بررسى انرژى فعال سازى نانوكامپوزيت اپوكسى داراى نانوذرات خاک رس اصلاح شده با ایمیدازولیوم و رزین اپوکسی نشان داد، افزودن نانوذرات خاک رس اصلاح شده می تواند باعث افزایش انرژی فعالسازی در مراحل اول واکنش تخریب شود [۱۹]. بررسی اثر مونت موریلونیت بر انرژی فعال سازی ماتریس رزین اپوکسی در مقایسه با رزین اپوکسی خالص نشان داد، با افزودن این نوع نانوذرات، انرژی فعال سازی کاهش می یابد و مانع پیشرفت واکنش تخریب می شود [۲۰]. در پژوهش دیگری اثر سه نوع نانوذرات خاک رس متفاوت Cloisite 30B ،Cloisite Na و بنتونیت Sabah بر انرژی فعال سازی رزین اپوکسی بررسی شد. نتايج نشان داد، نانوكامپوزيت اپوكسى داراى Cloisite Na بیشترین انرژی فعال سازی را نسبت به سایر نمونه ها دارد [۲۱]. در جدول ۲، انرژی فعال سازی نانوکامپوزیت های اپوکسی دارای ۵ و ۱۰ phr نانوذرات خاک رس از دو نوع متفاوت OMMT و رزین اپوکسی خالص درج شده است. نتایج پژوهش ها نشان می دهد، نانوکامپوزیت اپوکسی دارای phr ۱ از JMMT بیشترین انرژی فعالسازي را دارد. این مسئله به علت ورقه ای شدن بسیار لایه های سیلیکات نانوذرات خاک رس در رزین اپوکسی است که باعث افزايش سرعت واكنش تخريب شده است [٢٢].

سینتیک تخریب رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی دارای سپیولیت مطالعه شد. نتایج این پژوهش نشان داد، با افزودن این نوع نانوذرات انرژی فعال سازی کاهش می یابد [۲۵]. در پژوهشی دیگر،

وقالات فأجى

روری بر

يب نانوكاميوزيتهاى ايوكسو

جدول ۲- انرژی فعال سازی به دست آمده برای نمونه های رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت های اپوکسی دارای دو نوع متفاوت نانوذرات خاک رس [۲۲].

انرژی فعالسازی (kJ/mol)	نمونه
١٧٩	رزين اپوكسى
191	نانوکامپوزیت اپوکسی-phr ٥ نانوذرات خاک رس (JMMT)
١٧٣	نانوکامپوزیت اپوکسی-۱۰ phr نانوذرات خاک رس (JMMT)
212	نانوکامپوزیت اپوکسی-phr ٥ نانوذرات خاک رس (OMMT)
177	نانوکامپوزیت اپوکسی-۱۰ phr نانوذرات خاک رس (OMMT)

بررسی اثر نانوذرات بنتونیت و نوع اصلاح شده با سیلان بر انرژی فعال سازی رزین اپوکسی نشان داد، اصلاح سطح با گروه سیلان باعث افزایش انرژی فعال سازی نسبت به رزین اپوکسی خالص شده است. این مسئله به علت تفاوت در ساختار دو نوع نانوذره به کاررفته و همچنین وجود گروه سیلان از نوع متاکریلوکسی متیل تری متوکسی سیلان (MAOM-TMOS) است [۷۲]. مقایسه انرژی فعال سازی واکنش تخریب نانوکامپوزیت های اپوکسی با وجود دوغابی و رزین اپوکسی خالص انجام شد. نتایج نشان داد، نمونه دارای TMMT اصلاح سطح شده با گروه سیلان، انرژی فعال سازی واکنش تخریب بیشتری نسبت به سایر نمونه ها دارد. این موضوع نشانگر آن است که نوع فرایند تولید نمونه نانوکامپوزیت می تواند بر انرژی فعال سازی واکنش تخریب اثر بگذارد [۲۲].

با رسم منحنی تغییرات انرژی فعال سازی در برابر درجه تخریب می توان سازوکارهای تخریب گرمایی را بررسی و توصیف کرد. تغییرات انرژی فعال سازی با درجه تخریب با استفاده از مدل Kissinger در شکل ٤ نشان داده شده است. انرژی فعال سازی نانوکامپوزیت های اپوکسی دارای ٥ و phr ١٠ نانوذرات خاک رس از دو نوع متفاوت OMMT و رزین اپوکسی خالص بررسی شد. نتایج نشان داد، انرژی فعال سازی در درجه تخریب ٢/٠، افزایش می یابد که به علت تغییر سینتیک واپاییده شیمیایی به واپاییده نفوذی می یابد که به علت تغییر سینتیک واپاییده شیمیایی به واپاییده نفوذی OMMT وابسته به بارگذاری است [2۳].



شکل ٤- تغییرات انرژی فعالسازی با درجه تخریب رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت های اپوکسی دارای ٥ و ۱۰ phr از OMMT و JMMT با استفاده از مدل Kissinger [٤٣].

تغییرات انرژی فعال سازی نمونه رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت های اپوکسی دارای نانوذرات مونت موریلونیت و نانوذرات خاک رس اصلاح شده با ایمیدازولیوم با استفاده از مدل Friedman محاسبه شد. نتایج در شکل ۵ نشان داد، در ابتدای واکنش تخریب در درجه تخریب ۲۰، انرژی فعال سازی نانوکامپوزیت های اپوکسی بیش از نمونه رزین اپوکسی خالص بوده که به علت کاهش تحرک زنجیر اپوکسی در مجاورت لایه های نانوذرات خاک رس و افزایش دمای ٪۵ کاهش وزن نانوکامپوزیت های اپوکسی در ابتدای واکنش تخریب است [23].

مقایسه انرژی فعال سازی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت های اپوکسی دارای OMMT و نانوذرات خاک رس اصلاح شده با گروه سیلان با فرایند دوغابی در شکل ٦ نشان داده شده است. نتایج نشان داد، نمونه اصلاح سطح شده با گروه سیلان، انرژی



شکل ۵- تغییرات انرژی فعال سازی با درجه تخریب نمونه های رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت های اپوکسی دارای مونت موریلونیت اصلاح نشده و اصلاح شده با ایمیدازولیوم [٤٤].



شکل ٦- انرژی فعالسازی: (الف) رزین اپوکسی، (ب) نانوکامپوزیت های اپوکسی دارای OMMT و (پ) OMMT اصلاح شده با گروه سیلان از طریق فرایند دوغابی [20].

فعال سازی بیشتری نسبت به سایر نمونه ها دارد. این بدان معناست که برای شکستن پیوند هم آرای نمونه نانوکامپوزیت اصلاح شده با گروه سیلانی، انرژی بیشتری نسبت به نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانوذرات خاک رس لازم است. در درجه تخریب ۰/۵،

مقالات علمى

انرژی فعالسازی شروع به کاهش می کند و باعث کاهش انرژی فعال سازی زغال باقی مانده در زمان تخریب گرمایی می شود [23].

بررسی مدل های ارائه شده در سینتیک تخریب نانو کامپوزیت های اپو کسی دارای نانوذرات خاک رس اصلاح شده و نشده

برای انتخاب مدل مناسب سینتیک تخریب، باید ابتدا مدل های متفاوتی بر داده های آزمایشگاهی حاصل از تجزیه گرمایی برازش شوند و مدل دارای بهترین برازش و مقدار ²R مناسب تر (نزدیک به عدد یک)، انتخاب شود. در این مقاله، نتایج بررسی مقالات و مستندات علمی حاکی از آن بوده که تفسیر نتایج تخریب گرمایی سامانه های اپوکسی-نانوخاک رس با مدل Kissinger و Zawa امکان پذیر است. با توجه به اینکه در کار حاضر مقالات تخریب نانو کامپوزیت های اپوکسی-نانوخاک رس مروری شده اند، بنابراین نانو کامپوزیت های اپوکسی-نانوخاک رس مروری شده اند، با این نانو کامپوزیت های اپوکسی مانوخاک رس مروری شده اند، با این با کار مست تا نتایج حاصل در مراجع مرتبط گزارش شوند. با این حال، دو مدل یادشده با توجه به سادگی محاسبات و فرضیات گرمایی سامانه های پلیمری را دارند [۲]-۳۳]. در جدول ۳، به

جدول ۳- اثر نانوذرات خاک رس اصلاح شده و نشده بر مدل سازی سینتیک تخریب رزین اپوکسی [٤٦-٢١،٢٥،٢٧، ا-١٥].

مرجع	مدل ارائهشده	اجزاي سازنده	رديف
١٥	Coats- Redfern- Horowitz-Metzeger	OMMT	١
١٦	Horowitz-Metzeger	Cloisite 30B_روغن سويا	۲
١٧	Kissinger- Ozawa- Sestak-Berggren	Cloisite 25A	٣
١٩	Kissinger-Friedman-Ozawa- Coats- Redfern- Sestak-Berggren	مونتموريلونيت اصلاحشده با ايميدازوليوم	٤
۲.	Kissinger	مونتموريلونيت	٥
۲۱	Kissinger- Ozawa	Cloisite 30B	٦
71	Kissinger- Ozawa	Cloisite Na	V
۲۱	Kissinger- Ozawa	بنتونيت Sabah	٨
77	Sestak-Berggren-Ozawa- Kissinger	OMMT و JMMT	٩
۲٥	Kissinger	سپيوليت	۱.
۲۷	Vyazovkin	بنتونيت	۱۱
۲۷	Vyazovkin	بنتونيت اصلاحشده با سيلان	١٢
۲۹	Friedman– Kissinger	مونتموریلونیت اصلاحشده با سیلان به روش دوغابی	١٣

فصلنامه علمي، سال يازدهم، شماره ٤، زمستان ٢٠٠٠

نانوذرات خاک رس در تخریب رزین اپوکسی نشان داد، با افزودن این نوع نانوذرات، لایه های سیلیکات به صورت یک عامل سدگر در برابر واکنش تخریب عمل میکنند و باعث تأخیر در فرایند تخريب نانوكامپوزيت هاى اپوكسى مىشوند. مدل سازى سينتيك تخریب نمونه های رزین ایوکسی و نانوکامیوزیت های ایوکسی بررسی شد. نتایج نشان داد، در بیشتر موارد افزودن نانوذرات خاک رس باعث افزایش انرژی فعالسازی می شوند. همچنین، درصد وزنی نانوذرات خاک رس و فرایند تولید آن ها می تواند بر سینتیک تخریب نانوکامپوزیتهای اپوکسی اثر بگذارند. برای بررسی این سینتیک تخریب با وجود نانوذرات خاک رس اصلاح شده و نشده از مدل های گوناگون استفاده می شود. مدل های Kissinger و Ozawa و Kissinger بیشترین مدل های استفاده شده در سینتیک تخريب نانوكاميوزيت هاى ايوكسى داراى نانوذرات خاك رس است. استفاده اغلب پژوهشگران از این مدلها نمی تواند دلیلی بر مناسب بودن آن ها باشد و برای انتخاب مدل مناسب سینتیک تخریب، باید مدلی انتخاب شود که بهترین برازش و مقدار R² مناسب تر داشته باشد. بررسی مدل سازی سینتیک تخریب رزین ايوكسي با وجود نانوذرات خاك رس اصلاح شده با ايميدازوليوم نشان داد، مدل های سینتیک تخریب متفاوتی با این نانوکامیوزیت ساز گاري دارند.

مراجع

- Ahmadi Z., Epoxy in Nanotechnology: A Short Review, Prog. Org. Coat, 132, 445-448, 2019.
- Ray S.S., and Okamoto M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Prog. Org. Coat.*, 28, 1539-1641, 2003.
- Zeng Q.H., Yu A.B., Lu G.Q., and Paul D.R., Clay-Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development, J. Nanosci. Nanotechnol., 5, 1574-1592, 2005.
- Gao F., Clay/Polymer Composites: Research and Commercial Development, *Mater. Today*, 7, 50-55, 2004.
- Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., and Gorga R.E., Review Article: Polymer-Matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, J. Compos. Mater., 40, 1511-1575, 2006.
- Martino L., Guigo N., van Berkel J.G., and Sbirrazzuoli N., Influence of Organically Modified Montmorillonite and Sepiolite Clays on the Physical Properties of Bio-Based Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate), *Compos. B: Eng.*, 110,

مرورى

1;

ناريا

بررسی مدل های ارائه شده در سینتیک تخریب نانو کامپوزیت های اپوکسی پرداخته شده است. بررسی مدل سازی سینتیک تخریب رزین اپوکسی دارای مونت موریلونیت اصلاح شده با ایمیدازولیوم نشان داد، مدل های سینتیک تخریب متفاوتی با این نانو کامپوزیت سازگاری دارند. برای ارائه بهترین مدل می توان از میان چند مدل ارائه شده، بهترین آن را برای توصیف فرایند تخریب انتخاب کرد. اصلاح سطح مونت موریلونیت با گروه سیلان و افزودن آن به ماتریس رزین اپوکسی با روش فرایند دوغابی نسبت به نانو ذرات اصلاح شده با سایر روش ها، باعث تفاوت در مدل سازی سینتیک تخریب شده است [۵-۲۱،۲۵،۲۷،٤۰–۱۵].

نتيجه گيري

در این مطالعه به بررسی سینتیک تخریب نانوکامپوزیتهای اپوکسی در مجاورت نانوذرات خاک رس اصلاح شده و نشده پرداخته شده است. دما و درصد کاهش وزن و زغال باقی مانده در واکنش تخریب و دمای اولیه تخریب از عوامل مهم بررسی پایداری گرمایی و ارزیابی مدل سازی سینتیک تخریب رزین اپوکسی و نانوکامپوزیتهای اپوکسی هستند. وجود انواع متفاوت

96-105, 2017.

- Carfato P., Incarnato L., Di Maio L., Dittrich B., and Schartel B., Influence of a Novel Organo-silylated Clay on the Morphology, Thermal and Burning Behavior of Low Density Polyethylene Composites, *Compos. B: Eng.*, 98, 444-452, 2016.
- Guo B., Jia D., and Cai C., Effects of Organo-Montmorillonite Dispersion on Thermal Stability of Epoxy Resin Nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, 40, 1743-1748, 2004.
- Nassaj Z., Ravari F., Danaee I., and Ehsani M., Thermal Stability, Degradation Kinetic and Electrical Properties Studies of Decorated Graphene Oxide with CeO₂ Nanoparticles-Reinforced Epoxy Coatings, *Fuller. Nanotub. Car. N.*, 29, 446-456, 2021.
- Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Maqueda L.A.P., Popescu C., and Sbirrazzuoli N., Ictac Kinetics Committee Recommendations for Performing Kinetic Computations on Thermal Analysis Data, *Thermochim. Acta*, **520**, 1-19, 2011.



مرورى بر سينتيك تخريب نانوكامپوزيتهاى اپوكسى .

- Khawam A. and Flanagan D., Complementary Use of Model-Free and Modelistic Methods in the Analysis of Solid-State Kinetics, J. Phys. Chem., 109, 10073-10080, 2005.
- Becker O., Varley R.J., and Simon G.P., Thermal Stability and Water Uptake of High Performance Epoxy Layered Silicate Nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, 40, 187-195, 2004.
- Ranta D., Epoxy Composites: Impact Resistance and Flame Retardency., Humphreys S., (Ed.) Smithers Rapra, UK, 1-126, 2005.
- Sperling L.H., *Interpenetrating Polymer Networks: An Overview.*, Klempner D. and Utracki L.A. (Eds.), ACS, New York, 3-38, 1994.
- Zabihi O., Ahmadi M., and Naebe M., Self-assembly of Quaternized Chitosan Nanoparticles within Nanoclay Layers for Enhancement of Interfacial Properties in Toughened Polymer Nanocomposites, *Mater. Design*, **119**, 277-289, 2017.
- Sahoo S.K., Mohanty S., and Nayak S.K., Study of Thermal Stability and Thermo-Mechanical Behavior of Functionalized Soybean Oil Modified Toughened Epoxy/organo Clay Nanocomposite, *Prog. Org. Coat.*, 88, 263-271, 2015.
- Saad G.R., Elhamid E.E.A., and Elmenyawy S.A., Dynamic Cure Kinetics and Thermal Degradation of Brominated Epoxy Resin-organoclay Based Nanocomposites, *Thermochim. Acta*, 524, 186-193, 2011.
- Mohan T.P., Ramesh K.M., and Velmurugan R., Thermal, Mechanical and Vibration Characteristics of Epoxy-Clay Nanocomposites, J. Mater. Sci., 41, 5915-5925, 2006.
- Seidi F., Jouyandeh M., Akbari V., Paran S.M.R., Livi S., Ducos F., Vahabi H. et al., Super-Crosslinked Ionic Liquidintercalated Montmorillonite/Epoxy Nanocomposites: Cure Kinetics, Viscoelastic Behavior and Thermal Degradation Mechanism, *Polym. Eng.*, 60, 1940-1957, 2020.
- Carrasco F. and Pagès P., Thermal Degradation and Stability of Epoxy Nanocomposites: Influence of Montmorillonite Content and Cure Temperature, *Polym. Degrad. Stabil.*, 93, 1000-1007, 2008.
- Dzuhri S., Yuhana N.Y., and Khairulazfar M., Thermal Stability and Decomposition Study of Epoxy/Clay Nanocomposites, *Sains Malays.*, 44, 441-448, 2015.
- Brnardié I., Macan J., Ivankovieć H., and Ivankovié M., Thermal Degradation Kinetics of Epoxy/Organically Modified Montmorillonite Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 107, 1932-1938, 2008.
- Rahatekar S.S., Zammarano M., Matko S., Koziol K.K., Windle A.H., Nyden M., Kashiwagi T. et al., Effect of Carbon Nanotubes and Montmorillonite on the Flammability of Epoxy Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stabil.*, 95, 870-879, 2010.
- 24. Lakshmi M.S., Narmadha B., and Reddy B.S.R., Enhanced Thermal Stability and Structural Characteristics of Different

Mmt-Clay/Epoxy-Nanocomposite Materials, *Polym. Degrad. Stabil.*, **93**, 201-213, 2008.

- Zotti A., Borriello A., Ricciardi M., Antonucci V., Giordano M., and Zarrelli M., Effects of Sepiolite Clay on Degradation and Fire Behaviour of a Bisphenol A-Based Epoxy, *Compos. Part B*, **73**, 139-148, 2015.
- 26. Xia L., Xiong J., Shentu B., and Weng Z., Thermal-Oxidative Degradation and Accelerated Aging Behavior of Polyamide 6/ Epoxy Resin-Modified Montmorillonite Nanocomposites, J. Appl. Polym. Sci., 131, 19, 2014.
- Geyer B., Hundshammer T., Röhner S., Lorenz G., and Kandelbauer A., Predicting Thermal and Thermooxidative Stability of Silane-modified Clay Minerals Using Thermogravimetry and Isoconversional Kinetic Analysis, *Appl. Clay Sci.*, **101**, 253-259, 2014.
- Chang L.N., Jaafar M., and Chow W.S., Thermal Behavior and Flammability of Epoxy/glass Fiber Composites Containing Clay and Decabromodiphenyl Oxide, *J. Therm. Anal.*, **112**, 1157-1164, 2013.
- Kalaee M.R., Akhlaghia S., Nourib A., Mazinani S., Mortezaei M., Afshari M., Mostafanezhad et al., Effect of Nano-sized Calcium Carbonate on Cure Kinetics and Properties of Polyester/Epoxy Blend Powder Coatings, *Prog. Org. Coat.*, 71, 173-180, 2011.
- Kotsilkova R., Petkova V., and Pelovski Y., Thermal Analysis of Polymer-silicate Nanocomposites, *J. Therm. Anal.*, 64, 591-598, 2001.
- Qin H., Zhang S., Zhao C., Hu G., and Yang M., Flame Retardant Mechanism of Polymer/Clay Nanocomposites Based on Polypropylene, *Polym. J.*, 46, 8386-8395, 2005.
- Toldy A., Anna P., Csontos I., Szabo A., and Marosi G., Intrinsically Flame Retardant Epoxy Resin-Fire Performance and Background: Part I, *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, 2223-2230, 2008.
- Camino G., Tartaglione G., Frache A., Manferti C., and Costa G., Thermal and Combustion Behaviour of Layered Silicate Epoxy Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stabil.*, **90**, 354-362, 2005.
- Starink M.J., The Determination of Activation Energy From Linear Heating Rate Experiments: A Comparison of the Accuracy of Isoconversion Methods, *Thermochim. Acta*, 404, 163-176, 2003.
- Seo K.S. and Kim D.S., Curing Behavior and Structure of An Epoxy/Clay Nanocomposite System, *Polym. Eng. Sci.*, 46, 1318-1325, 2006.
- 36. Vyazovkin S., Some Confusion Concerning Integral Isoconversional Methods that may Result from the Paper by Budrugeac and Segal Some Methodological Problems Concerning Nonisothermal Kinetic Analysis of Heterogeneous

مرورى بر سينتيك تخريب نانوكامپوزيتهاى اپوكسى

Solid-Gas Reactions, Int. J. Chem. Kinet., 34, 418-420, 2002.

- Vyazovkin S., Modification of the Integral Isoconversional Method to Account for Variation inthe Activation Energy, J. Comput. Chem., 22, 178-183, 2001.
- Vyazovkin S., Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers, *Macromol. Rapid. Commun.*, 27, 1515, 2006.
- Vyazovkin S., Isoconversional Method to Explore the Mechanism and Kinetics of Multi-step Epoxy Cures, *Macromol. Rapid. Commun.*, 20, 387-389, 1999.
- Mohan T.P., Ramesh K.M., and Velmurugan R., Thermal, Mechanical and Vibration Characteristics of Epoxy-Clay Nanocomposites, J. Mater. Sci., 41, 5915-5925, 2006.
- Seidi F., Jouyandeh M., Akbari V., Paran S.M.R., Livi S., Ducos F., Vahabi H. et al., Super-crosslinked Ionic Liquidintercalated Montmorillonite/Epoxy Nanocomposites: Cure Kinetics, Viscoelastic Behavior and Thermal Degradation Mechanism, *Polym. Eng.*, **60**, 1940-1957, 2020.
- Carrasco F. and Pagès P., Thermal Degradation and Stability of Epoxy Nanocomposites: Influence of Montmorillonite Content and Cure Temperature, *Polym. Degrad. Stabil.*, 93, 1000-1007, 2008.
- Dzuhri S., Yuhana N.Y., and Khairulazfar M., Thermal Stability and Decomposition Study of Epoxy/Clay Nanocomposites, *Sains Malays.*, 44, 441-448, 2015.
- Brnardić I., Macan J., Ivanković H., and Ivanković M., Thermal Degradation Kinetics of Epoxy/Organically Modified Montmorillonite Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 107, 1932-1938, 2008.
- 45. Seidi F., Jouyandeh M., Akbari V., Paran S.M.R., Livi S., Ducos F., Vahabi H. et al., Super-crosslinked Ionic Liquidintercalated Montmorillonite/Epoxy Nanocomposites: Cure Kinetics, Viscoelastic Behavior and Thermal Degradation Mechanism, *Polym. Eng.*, **60**, 1940-1957, 2020.
- 46. Zabihi O., Khayyam H., Fox B.L., and Naebe M., Enhanced Thermal Stability and Lifetime of Epoxy Nanocomposites Using Covalently Functionalized Clay: Experimental and Modelling, *New J. Chem.*, **39**, 2269-2278, 2015.
- 47. Karami M.H. and Kalaee M.R., Review of Curing Kinetics of Epoxy Nanocomposites in the Presence of Iron Oxide

Nanoparticles, *Basparesh (Persian)*, **11**, 34-43, 2021, doi:10.22063/BASPARESH.2021.2824.1537

- Málek J., The Kinetic Analysis of Non-Isothermal Data, *Thermochim. Acta.*, 200, 257-269, 1992.
- Vyazovkin S., Burnham A.K., Favergeon L., Koga N., Moukhina E., Luis A., Maqueda P. et al., ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Analysis of Multi-step Kinetics, *Thermochim. Acta*, 689, 178597, 2020.
- 50. Karami M.H., Kalaee M.R., Mazinani S., Martínez V.G., Wellen R.M.R., Shanmugharaj A.M. et al., 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, 9-10, 2020.
- 51. Karami M.H. and Kalaee M.R., Curing of Epoxy/UFNBRP Nano Composites Using Calorimetric Method, *Proceeding of* the 11th International Chemical Engineering Congress and Exhibition (IChEC 2020), Tehran University, 15-17, 2020.
- 52. Karami M.H., Kalaee M.R., and Mazinani S., Chemorheology of Nano Acrylonitrile Butadiene Rubber (n-NBR)/Epoxy Nanocomposites, *Proceeding of the 1 st International Conference* on Rheology (ICOR), Iran Polymer and Petrochemical Institute, 104-105, 2019.
- Karami M.H. and Kalaee M.R., A Review of the Applications of Cross-linked Elastomeric Nanoparticles, *Iran Rubber Mag.* (*Persian*), 25, 37-56, 2021.
- Karami M.H. and Kalaee M.R., A Review of the Curing Kinetics of Epoxy Nanocomposites/ Nanoclay, *Iran Polym. Technol., Res. Devel. (Persian)*, 6, 29-38, 2021.
- 55. Karami M.H. and Kalaee M.R., Modeling of Curing Kinetics of Epoxy Nanocomposites by Time Sweep Method, *Proceeding* of the National Conference on Advanced Technologies in Energy, Water and Environment, Sharif Energy Research Institute, 234-241, 2021.
- 56. Karami M.H. and Kalaee M.R., Chemorheology of Epoxy Nanocomposites in the Presence of Elastomeric Nanoparticles, Proceeding of the National Conference on Advanced Technologies in Energy, Water and Environment, Sharif Energy Research Institute, 209-216, 2021.