Polymerization

Review Article

Quarterly, 2022 Volume 12, Number 3 Pages 68-77 ISSN: 2252-0449

Abstract

Study of Thermal Degradation Kinetics of Epoxy/Carbon Nanotubes Composites

Mohammad Hossein Karami^{1,2} and Mohammad Reza Kalaee^{1,2*}

1. Department of Polymer Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University,

P.O. Box 19585-466, Tehran, Iran

2. Nano Research Center, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: 25 October July 2021, Accepted: 13 December 2021

E poxy resins usually have a brittle structure due to the cross-linked structure and poor resistance to crack growth. Therefore, increasing the toughness of epoxy resins in the presence of polymer nanoparticles is one of the fields of interest for the researchers. Studying the degradation of epoxy nanocomposites and modeling the degradation kinetics have become widely used as an essential tool for engineers to predict the thermal stability of materials before using in industry, which leads to reduction in costs and an increase in product quality. Surface modification of carbon nanotubes and dispersion of nanoparticles are two important factors in the thermal stability of epoxy nanocomposites in the presence of carbon nanotubes. Hybrid epoxy nanocomposite in the presence of multi-walled carbon nanotubes and clay nanoparticles showed that the simultaneous presence of these nanoparticles can act as a preventive agent against thermal degradation and increase the activation energy of the degradation reaction. In this article, the effect of carbon nanotubes on morphology, rheological and mechanical properties, thermal gravimetric analysis, thermal stability of epoxy resin, and modeling of degradation kinetics of epoxy nanocomposites in the presence of carbon nanotubes are reviewed.

Key Words

carbon nanotube, epoxy resin, degradation kinetics, modeling, thermal gravimetric analysis (TGA)

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

مطالعه سينتيك تخريب گرمايي كاميوزيتهاي ايوكسى-نانولولەھاي كربنى

محمدحسین کرمی^{او۲}، محمدرضا کلایی^{او۴} ۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، صندوق پستی ۲٦3-۱۹٥٨ ۲- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، مرکز تحقیقات فناوری نانو دریافت: ۱٤۰۰/۸/۳، پذیرش: ۱٤۰۰/۹/۲۲

رزینهای اپوکسی به علت ساختار شبکه ای و مقاومت ضعیف در برابر رشد ترک، معمولا دارای ساختار شکننده ای هستند. بنابراین، افزایش چقرمگی رزینه ای اپوکسی با وجود نانوذرات پلیمری، از زمینه های مورد توجه پژوهشگران است. مطالعه تخریب نانوکامپوزیته ای اپوکسی و مدل سازی سینتیک تخریب به طور گسترده به ابزار اساسی برای مهندسان تبدیل شده است. با این کار می توان پایداری گرمایی مواد را پیش از به کارگیری در صنعت پیش بینی کرد که به کاهش هزینه ها و افزایش مهم در پایداری گرمایی ماند را پیش از به کارگیری در صنعت پیش بینی کرد که به کاهش هزینه ها و افزایش مهم در پایداری گرمایی نانوکامپوزیت های اپوکسی دارای نانولوله های کربنی و پراکنش نانوذرات دو عامل نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانولوله های کربنی چنددیواره و نانوذرات رس نشان داد، وجود همزمان نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانولوله های کربنی چنددیواره و نانوذرات رس نشان داد، وجود همزمان نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانولوله های کربنی چنددیواره و نانوذرات رس نشان داد، وجود همزمان نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانولوله های کربنی چندیواره و نانوذرات رس نشان داد، وجود همزمان نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانولوله های کربنی چندیواره و نانوذرات رس نشان داد، وجود همزمان نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانولوله های کربنی چندیواره و مال بازدارنده تخریب گرمایی عمل کند و انرژی فعال سازی و اکنش تخریب را نسبت به نمونه دیگر افزایش دهد. در این مقاله، اثر نانولوله های کربنی بر شکل شناسی، خواص رئولوژیکی و مکانیکی، تجزیه گرماوزن سنجی، پایداری گرمایی، رزین اپوکسی و مدل سازی سینتیک تخریب نانوکامپوزیت های اپوکسی در مجاورت نانولوله های کربنی مرور می شود. بسپارش فصلنامه علمی سال دوازدهم، شماره ۳، مىفحه ۷۷–۶۸، ۱۴۰۱ ISSN: 2252-0449

مقالہ مرور ک

چکیدہ



ىحمدحسين كرمى





نانولوله کربنی، رزین اپوکسی، سینتیک تخریب، مدلسازی، (TGA) تجزیه گرماوزنسنجی

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

مقدمه

طالعه

سينتيك

تخريب گرمايي كامپوزيتهاي اپوكسى

رزین اپوکسی از مهمترین پلیمرهای گرماسخت است که بهدلیل مقاومت بسیار خوب در برابر خوردگی و مواد شیمیایی بهعنوان چسب، پوشش و ماتریس در کامپوزیتها استفاده می شود. همچنین در صنایع خودروسازی، قطعات الکتریکی و ساختمانی کاربرد فراوانی دارند [۱]. رزینهای اپوکسی بهعلت اتصالات عرضی زیاد و مقاومت ضعیف در برابر رشد ترک، معمولا دارای ساختار شکنندهای ماقومت ضعیف در برابر رشد ترک، معمولا دارای ساختار شکنندهای نانوذرات پلیمری از زمینههای مورد توجه پژوهشگران است. مطالعه تخریب نانوکامپوزیتهای اپوکسی بسیار مهم است، زیرا می تواند طول عمر و محدوده دمایی را مشخص کند [۲]. مدلسازی سینتیک تخریب بهطور گسترده به ابزار اساسی برای مهندسان تبدیل شده است که دوام گرمایی مواد را پیش از بهکارگیری در صنعت پیش بینی میکند. همچنین، باعث کاهش هزینهها می شود و کیفیت محصول طراحی شده را افزایش می دهد [۳].

فولرن، نوعی مولکول کربن است که به شکل کره توخالی و سایر اشکال موجود است. فولرنهای استوانهای را نانولولههای کربنی می گویند که با توجه به تعداد حلقههای گرافن به دو نوع تک دیواره و چنددیواره تقسیم می شوند. نانولولههای کربنی تک دیواره قطری نزدیک به mn ۱ دارند. طول آنها می تواند چند برابر قطر باشد. همچنین، نانولولههای کربنی چنددیواره با ساختار بلوری بی نقص به شکل استوانهای مستقیم هستند [٤]. نانولولههای کربنی در می شوند [٥]. پراکنش نانولولههای کربنی با فراصوت دهی روش مناسبی نیست و روش غلتکزنی کوچک مناسب تر است. زیرا ما توجه به ساختار، نانولولههای کربنی تخریب می شوند و طول مؤثر آنها کاهش می یابد. نانولولههای کربنی چنددیواره به علت کم بودن مساحت سطح ویژه پراکنش مناسبی در رزین اپوکسی دارند. ولی، نانولولههای کربنی تک دیواره به علت دارند. ولی، نانولولههای کربنی می مساحت سطح

از کاربردهای آزمون گرماوزنسنجی (TGA) بررسی سینتیک تخریب گرمایی پلیمرها و نانوکامپوزیتهای پلیمری است. تغییرات وزن نمونه در اثر واکنشهای تخریب اندازه گیری و مقدار درصد کاهش وزن (α) نمونه به درصد تبدیل ارتباط داده می شود. از آنجا که واکنش تخریب در این آزمون به زمان وابسته است، بنابراین با سینتیک واکنش مواجه می شویم. درنهایت با حل معادلات سینتیک تخریب، پارامترهای انرژی فعال سازی (_a)، درجه واکنش (n) بهدست می آید [٤-۱]. سینتیک تخریب مواد پلیمری به سه روش،

مکمل، بیمدل و برازش مدل تقسیمبندی میشوند. در روش برازش مدل، مدلهای متفاوت بر دادههای حاصل از تجزیه گرمایی برازش می شوند. مدلی که بیشترین مجموع مربعات خطا (R²) را داشته باشد، بهعنوان بهترین مدل انتخاب می شود. در این روش، انرژی فعالسازی و درجه واکنش بهدست می آید. در روش بی مدل، فقط انرژی فعالسازی از شیب نمودار بهدست می آید. در روش مکمل از ترکیب دو روش دیگر استفاده شده است و مدلهای دقیقتری بهدست میآیند [۸–۵]. پژوهشهای بسیاری درباره سینتیک تخریب رزین اپوکسی و نانوذرات پلیمری انجام شده است. در این پژوهشها درجه تخریب، سرعت واکنش تخریب بهکمک معادلات سينتيک تخريب بررسي و تعيين ميشوند. همچنين، دماهای اولیه و بیشینه تخریب و درصد زغال باقی مانده با تجزیه گرماوزنسنجی تعیین میشوند [۷۸]. در ادامه، اثر نانولولههای کربنی بر شکلشناسی و خواص رئولوژیکی، مکانیکی و تجزیه گرماوزنسنجی، پایداری گرمایی، رزین اپوکسی و مدلسازي سينتيک تخريب نانوکامپوزيتهاي اپوکسي در مجاورت نانولولههای کربنی بررسی میشوند.

مباني نظري سينتيك حالت جامد

سرعت واکنش تخریب گرمایی برحسب درجه تخریب بهصورت زیر است:

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

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

$$k(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \tag{(7)}$$

که A ضریب پیش نمایی و E_a انرژی فعال سازی بوده که 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 B=dT/dt تغییر می کند و معادله سرعت واکنش تخریب به شکل زیر نوشته می شود [۹،۱۱]:

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

مقالات وارس

$$\varphi(\text{Ea}) = \sum_{i=1}^{s} \sum_{i\neq j}^{s} \frac{J(E\alpha, T_i(t_\alpha))}{J(E\alpha, T_j(t_\alpha))}$$
(0)

که در آن، s برابر با تعداد آزمونهای انجامشده در شرایط ناهم دماست. در معادله (٥)، J برابر است با:

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

مدل های تجربی بسیاری برای توصیف مدل سازی سینتیک تخریب رزین های گرماسخت بررسی شدهاند که مهمترین آن ها در جدول ۱ \mathbf{K}_2 ف \mathbf{K}_1 درجه تخریب، \mathbf{K}_1 و \mathbf{K}_2 نشان داده شده است. در این معادلات، α ثابتهای سرعت واکنش تخریب و پارامترهای m و n نماهای این واکنش هستند. همچنین Tm، دمای بیشینه تخریب، R ثابت جهانی گازها t زمان تخریب بوده و θ در معادله (۷) برابر با اختلاف دمای بیشینه تخریب و دمای تخریب است [۱۹–۱۳].

همچنین با توجه به معادلات (۱) و (٤)، توابع (g(α) و (g(α) مدلسازی سینتیک تخریب با توجه به مدل و سازوکار ارائهشده در جدول ۲، گزارش شده است.

بررسی اثر نانولولههای کربنی بر درصد کاهش وزن رزین اپوكسى

Kim و همکاران [۱۷]، درصد کاهش وزن نانو کامیوزیت های ایو کسی دارای نانولولههای کربنی چنددیواره و نانولولههای کربنی اصلاحشده

معادله

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{B} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) dT \approx \frac{A}{B} \int_0^T \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) dT \quad (\varepsilon)$$

پیشتر گفته شد، برای مطالعه سینتیک تخریب گرمایی از روش های برازش مدل، بی مدل و روش مکمل استفاده می شود. در روش برازش مدل، مدلهای متفاوتی بر دادههای حاصل از تجزیه گرمایی برازش داده می شوند. مدلی که بهترین برازش را داشته باشد، انتخاب میشود و مقدار انرژی فعالسازی و ضریب بسامد بهدست میآید. در روش های بیمدل فقط انرژی فعالسازی گزارش میشود. در روش مکمل، مقدار انرژی فعالسازی از روش بیمدل بهدست میآید و با روش برازش مدل مقایسه میشود. بهعنوان مثال، مدلهای دیفرانسیلی Freeman و Coats-Redfern از روشهای برازش مدل بوده و روشهای Ozawa ،Vyazovkin و Kissinger جزء روش های بی مدل هستند و روش مکمل مقایسه روش Vyazovkin با Coats-Redfern است [۲،۳،۱۲].

با استفاده از روش هم تبدیلی، می توان انرژی فعالسازی را به شکل تابعی از میزان پیشرفت تخریب نشان داد. روش Vyazovkin، روشی بسیار دقیق و پیشرفته براساس روش همتبدیلی است. در این روش، مدل ارائهشده مستقل از سرعت گرمادهی است و با حذف جملههای ثابت در هر سرعت گرمادهی، تابع (Ea) برای هر درصد از پیشرفت واکنش بهدست می آید:

جدول ۱- مدلهای سینتیک تخریب [۱۹-۱۳].

نوع مدل نام مدل

	1	<u> </u>
$K_1(1-\alpha)^2 + K_2\alpha(1-\alpha)^2$ (V)	Simon–Gillham	بامدل
$Ln\frac{B}{T_m^2} = C' + \left(\frac{-Ea}{RT_m}\right) \tag{A}$	Kissinger	بىمدل
$LnB = C'' + \left(\frac{-Ea}{RT}\right) \tag{9}$	Ozawa	بىمدل
$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha)^n \tag{(1)}$	مرتبه nام	بامدل
$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m \cdot (1-\alpha)^n \tag{11}$	Sestak-Berggren	بامدل
$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m) . (1 - \alpha)^n \qquad (17)$	Kamal	بامدل
$\ln[ln(1-\alpha)^{-1}] = \frac{Et}{RT_{Max}^2}\theta \qquad (17)$	Horowitz-Metzger	بامدل



مقالات علمى

جدول ۲- مدلهای سینتیک حالت جامد [۱۷].

سازوكار سينتيك	f (α)	g (α)	مدل
A2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	(n=۲) Avrami معادله
A3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/4}$	(n=۳) Avrami معادله
A4	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	هستهگذاری و رشد (Avrami)
R2	$[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$	$[2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}]$	استوان،های (انقباضی)
R3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$[3(1-\alpha)^{2/3}]$	کروی (انقباضی)
D1	α ²	$1/2\alpha^{-1}$	نفوذ يکبعدي
D2	$(1-\alpha)ln(1-\alpha)+\alpha$	$[-\ln{(1-\alpha)}]^{-1}$	نفوذ دوبعدي
D3	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	$[3/2(1-\alpha)^{2/3}][1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	نفوذ سەبعدى
F1	$-ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)$	درجه اول
F2	$(1 - \alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$	هستەگذارى تصادفى
D4	$3/2((1-\alpha)^{-1/3}-1)$	$1 - (\frac{2\alpha}{2}) - (1 - \alpha)^{2/3}$	نفوذ سەبعدى
R1	α	۰ ۱	درجه صفر
F3	$[-1+(1-\alpha)^{-2}]$	$(1-\alpha)^3$	ھستەگذارى تصادفى

با گروه سیلان را در محیط نیتروژن از دمای محیط تا ℃ ۸۰۰ بررسی کردند. نتایج نشان داد، پایداری گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاحشده با گروه سیلان افزایش یافته است. همچنین، زغال باقی مانده از نانو کامپوزیت اپوکسی اصلاح شده نسبت به نمونه دیگر افزایش داشته که بهعلت گروه سیلانی موجود در نانولولههای کربنی است. وجود این گروه، باعث افزایش درجه شبکهایشدن می شود و عامل بازدارنده تخریب گرمایی است. Špitalský و همکاران [۱۸]، پایداری گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانولولههای کربنی چنددیواره و اصلاحشده با گروه آمینی را در محیط نیتروژن از دمای محیط تا C° ۸۰۰ بررسی کردند. نتایج تجزيه گرماوزنسنجي نشان داد، نمونه نانوكامپوزيت اصلاحشده تفاوتي با نمونه دیگر ندارد و هر دو نمونه پايداري گرمايي يکساني دارند. Ventura و همکاران [۱۹]، به بررسی تجزیه گرماوزنسنجی ی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانولولههای کربنی چنددیواره اصلاحشده با گروه کربوکسیل و رزین ایوکسی-نانولولههای کربنی چنددیواره در محیط نیتروژن و در دمای ٤٠ تا C° ۸۰۰ پرداختند. نتایج نشان داد، اصلاح سطح نانولولههای کربنی با گروه کربوکسیل باعث افزایش پایداری گرمایی نمی شود و دو نمونه رفتار تخريب گرمايي مشابهي دارند.

Li و همکاران [۲۰]، مقایسه رفتار تخریب گرمایی نمونه رزین اپوكسى-پلىاترسولفون-نانولولەھاي كربنى چندديوارە-الياف كربن را در مقايسه با نمونه رزين اپوكسى-پلى اترسولفون-الياف كربن را در محیط نیتروژن و از دمای محیط تا C° ۸۰۰ بررسی کردند. نتايج نشان داد، افزودن نانولولههاي كربني به نمونه رزين اپوكسي-پلىاترسولفون-الياف كربن، پايدارى گرمايى را افزايش نمىدهد. همچنین، زغال باقی مانده در هر دو نمونه برابر ٪۲۵ بوده و سازوکار تخریب گرمایی هر دو نمونه بهطور تکمرحلهای است. Xue و همكاران [٢١]، تجزيه گرماوزنسنجي نمونه نانوكامپوزيت اپوكسي در مجاورت نانولولههای کربنی چنددیواره و هیبرید نانوکامیوزیت اپوکسی در مجاورت نانولولههای کربنی چنددیواره و نانوذرات رس در محیط نیتروژن و از دمای ۵۰ تا C^۰ ۸۰۰ را بررسی کردند. نتایج نشان داد، دمای اولیه تخریب (T₅) هر دو نمونه مشابه است و همچنین با افزودن نانوذرات رس به رزین اپوکسی-نانولولههای كربني چندديواره، درصد زغال باقي مانده نمونه هيبريد نانو كاميوزيت اپوکسی افزایش یافته است. این بدان معناست، این نمونه پایداری گرمایی بیشتری دارد و وجود نانوذرات رس می تواند بهعنوان یک عامل بازدارنده تخريب گرمايي عمل کند.

Puglia و همکاران [۲۲]، به مطالعه تجزیه گرماوزنسنجی





شکل ۱- نمودار تخریب گرمایی نمونههای رزین اپوکسی و نانوکامپوزیتهای اپوکسی دارای نانولولههای کربنی چنددیواره و حاوی نانولولههای کربنی چنددیواره و عامل پراکنش یونی آلکیل ایمیدازول [۳۳].

نانوکامپوزیت اپوکسی دارای ۵ و ٪۱۰ وزنی نانولولههای کربنی تکدیواره و رزین اپوکسی خالص پرداختند. نتایج نشان داد، وجود نانولولههای کربنی باعث کاهش پایداری گرمایی میشود و رزین اپوکسی خالص پایداری گرمایی بیشتری در مقایسه با نانوکامپوزیت اپوکسی دارد. شکل ۱، نتایج بررسی Zheng و همکاران [۲۳] درباره تخريب گرمايي رزين اپوكسي را براي نانوكامپوزيت اپوكسي دارای نانولولههای کربنی چنددیواره و نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانولولههای کربنی چنددیواره و عامل پراکنش یونی آلکیل ایمیدازول در محیط نیتروژن، از دمای محیط تا C° ۸۰۰ نشان میدهد. نتایج نشان داد، دمای اولیه تخریب رزین اپوکسی (دمای ٪۵ کاهش وزن) بیش از نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانولولههای کربنی چندديواره است. اين بدان معناست، نانولولههاي كربني چندديواره باعث کاهش پایداری گرمایی رزین اپوکسی شده است. همچنین با افزودن عامل پراکنش یونی به نانوکامپوزیت اپوکسی و با توجه به پراکنش بهتر نانولولههای کربنی در ماتریس رزین اپوکسی و عدم تحرک مولکولی، پایداری گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی نسبت به سایر نمونهها در دمای C° ۳۸۵ افزایش می یابد. درصد زغال باقىمانده نمونه نانوكامپوزيت اپوكسى داراى نانولولەھاى كربنى چنددیواره و عامل پراکنش نسبت به سایر نمونهها بیشتر بوده که بهعلت وجود فسفر در تركيب عامل پراكنش يوني است.

و همکاران [۲٤]، تخریب گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانولولههای کربنی چنددیواره و نمونه هیبرید نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانولولههای کربنی چنددیواره و نانوذرات رس را در محیط نیتروژن در دمای ۳۰ تا ۲۰ ۸۰۰ بررسی

مقالات علمى

تخريب گرمايي كامپوزيتهاي اپوكسو

جدول ۳- دمای بیشینه تخریب و درصد زغال باقیمانده در دمای ۲۰۰۰° نمونه رزین اپوکسی-کربوکسیل آکریلونیتریل بوتادیان و نمونه اپوکسی-کربوکسیل آکریلونیتریل بوتادیان با درصدهای وزنی مختلف نانولولههای کربنی چنددیواره اصلاحشده با گروه کربوکسیل [۲٦].

مقدار زغال باقیماندہ	دمای بیشینه تخریب	مقدار نانولولەھاي كربنى
(%)	(°C)	اصلاحشده (wt٪)
٣/٢	۳۹۷	*
٣/٩	390	•/0
٥/٣	390	١
۸/۲	۳۹۳	٢

کردند. نتایج این پژوهش نشان داد، و جود همزمان نانولولههای کربنی و نانوذرات رس می تواند باعث افزایش نقاط شبکهای شدن شود و به شکل عامل بازدارنده دربرابر تخریب گرمایی عمل کند که باعث افزایش پایداری گرمایی می شود. Cividanes و همکاران [۲۵]، دمای بیشینه تخریب رزین ایوکسی خالص و نانوکامیوزیت اپوکسی دارای نانولولههای کربنی چنددیواره اصلاحشده با گروه آمینی را مقایسه کردند. نتایج نشان داد، آنها رفتار تخریب گرمایی مشابهی دارند. Wang و همکاران [۲٦] به بررسی دمای بیشینه تخريب و درصد زغال باقىمانده نمونه رزين اپوكسى-كربوكسيل آكريلونيتريل بوتادىان (CTBN) و نمونه ايوكسى-كربوكسيل آكريلونيتريل بوتادىان-نانولولههاى كربني چندديواره اصلاحشده با گروه کربوکسیل پرداختند (جدول ۳). نتایج نشان داد، هر دو نمونه بیشینه دمای تخریب یکسانی دارند و نانوکامپوزیت اصلاح سطحشده با افزایش غلظت درصد زغال باقی مانده را افزایش میدهد. هر دو نمونه دارای سازوکار تخریب یکمرحلهای هستند و برهمکنش قوی میان رزین اپوکسی و نانولولههای کربنی اصلاحشده وجود دارد.

Kudus و همکاران [۲۷] میانگین درصد زغال باقیمانده و دمای ۱۰٪ کاهش وزن (۲_{۱۵}) نمونههای رزین اپوکسی خالص و ۳،۱ و ۱۰٪ وزنی نانولولههای کربنی–آلومینا را بررسی کردند (جدول ٤). نتایج نشان داد، با افزایش ۱٪ وزنی نانولولههای کربنی–آلومینا به رزین اپوکسی، دمای ۱۰٪ کاهش وزن تغییر نمیکند. همچنین با افزایش به مقدار ۳ و ۱٪ وزنی، دمای ۱۰٪ کاهش وزن افزایش مییابد. مقدار میانگین زغال باقیمانده رزین اپوکسی در دمای

وقالات فأجى

جدول ٤- میانگین درصد زغال باقیمانده و دمای ٪۱۰ کاهش وزن (T₁₀) نمونههای رزین اپوکسی خالص و ۱، ۳ و ٪۵ وزنی نانولولههای کربنی–آلومینا [۲۷].

مقدار زغال باقیمانده در دمای C° ۸۰۰ (٪)	T ₁₀ (°C)	نمونه
$\Lambda/19$	7•9/77	رزين اپوكسى
٩/٦٥	۲.٩/۱.	اپوکسی-نانولولههای کربنی-آلومینا (٪۱)
11/18	۲۳۰	اپوکسی-نانولولههای کربنی-آلومینا (۳٪)
17/09	229/22	اپوکسی-نانولولههای کربنی-آلومینا (٪٥)

C^o ۸۰۰ برابر با ٪۸/۱۹ است. افزودن همزمان ۱، ۳ و ٪۵ وزنی نانولولههای کربنی-آلومینا به رزین اپوکسی (هیبرید نانوکامپوزیت اپوکسی) باعث افزایش مقدار میانگین زغال باقیمانده میشود که بهترتیب برابر با مقدار ۲۰/۹، ۱۱/۱۳ و ٪۱۲/۵۹ است. وجود نانولولههای کربنی-آلومینا در ماتریس رزین اپوکسی باعث افزایش پایداری گرمایی شده و باعث تأخیر در شکستن زنجیرها بر اثر تخریب گرمایی میشود که بهدلیل ایجاد مسیر پرپیچ و خم تشکیل شده است.

Wang و همکاران [۲۸]، درصد کاهش وزن نمونههای نانوکامپوزیت اپوکسی دارای ۱ و ۳٪ وزنی نانولولههای کربنی و نانولولههای کربنی غنی از اکسیژن و غنی در لبه (rich in edges) را بررسی کردند. نتایج نشان داد، کاهش وزن در نمونههای نانوکامپوزیت ایوکسی در دمای کمتر از C° ۱۰۰ مشاهده نمی شود. در حالی که کاهش وزن آهسته و جزئی در C° ۲۰۰ مشاهده شد و دمای C° ۳۰۰ آغاز درصد کاهش وزن نمونهها (T_s) است. در دمای C° ۳۰۰ تا C° ۲۷۵ نمونههای نانوکامپوزیت ایوکسی دارای ۱ و ۳٪ وزنی نانولولههای کربنی غنی در لبه، پایداری گرمایی بیشتری نسبت به سایر نمونهها نشان داد. علی و همکاران [۲۹]، مشتق وزنسنجی نانوکامیوزیتهای ایوکسی دارای ۰/۰۱، ۰/۰، ۱/۰، ۳/۰ و ٪۰/۰ وزنی نانولولههای کربنی و سختکننده دی آمینودی فنیل متان (DDM) را بررسی کردند. نتایج نشان داد، تخریب گرمایی در محیط نیتروژن در محدوده دمایی C° ۳۸۵ تا ℃ ٤٥٠ اتفاق میافتد و با تغییر درصد وزنی نانوذرات پلیمری به رزین اپوکسی، دمای بیشینه تخریب گرمایی (Tm) تغییر چشمگیری ندارد. با تغییر همارز شیمیایی سختکننده و رزین ایوکسی، چگالی پلیمرشدن واکنش کاهش می یابد که به کاهش DTG منجر می شود. همچنین، وجود نانوذرات بهعنوان عامل یخت دیگر عمل میکند و ممكن است بر سرعت يخت نانوكاميوزيتها اثر بگذارد. بهدليل برهمکنش مناسب رزین اپوکسی و نانولولههای کربنی است که

باعث منع تبادل انرژی با سامانه می شود [۲۹].

اثر نانولولههای کربنی بر انرژی فعالسازی واکنش تخریب رزین اپوکسی

Ventura و همکاران [۱۹] سینتیک تخریب رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانولولههای کربنی چنددیواره اصلاح شده با گروه کربوکسیل را بررسی کردند. نتایج نشان داد، با افزودن نانولولههای کربنی اصلاح شده به رزین اپوکسی خالص، انرژی فعالسازی افزایش مییابد. این بدان معناست که پایداری گرمایی بیشتر می شود. IL و همکاران [۲۰] انرژی فعالسازی و گرمایی بیشتر می شود. نیونههای رزین اپوکسی-الیاف کربن و رزین اپوکسی-پلیاتر سولفون-الیاف کربن و رزین اپوکسی-پلیاتر سولفون-نانولولههای کربنی چنددیواره الیاف کربن (شکل ۲) را بررسی کردند. نتایج نشان داد، نمونه حاوی نانولولههای کربنی،



شكل ۲- نمودار انرژی فعالسازی و تغییرات درجه تخریب نمونههای رزین اپوكسی-الیاف كربن (CF/Epoxy)، رزین اپوكسی-پلیاترسولفون-الیاف كربن (Epoxy/PES/CF) و رزین اپوكسی-پلیاترسولفون-نانولولههای كربنی چنددیواره-الیاف كربن (Epoxy/PES/CF/MWCNT)[۲۰].

حمدحسین کرمی و محمدرضا کلایی

داراي نانولولەھاي كربني.	، نانو کامپوزیت های اپو کسی	ارائهشده براي سينتيك تخريب	جدول ۵- بررسی مدلهای ا
--------------------------	-----------------------------	----------------------------	------------------------

مرجع	مدل ارائەشدە	اجزاي سازنده نانوكامپوزيت اپوكسي
١٩	Kissinger	نانولولههای کربنی چنددیواره اصلاحشده با گروه کربوکسیل
۲.	Ozawa	پلىاترسولفون-نانولولەھاي كربنى چندديوارە-الياف كربن
۲۱ و ۲۲	Kissinger-Ozawa	نانولولههای کربنی چنددیواره و نانوذرات رس (هیبرید نانوکامپوزیت)
۲۳	Sestak-Berggren	نانولولههای کربنی چنددیواره و عامل پراکنش یونی آلکیل ایمیدازول

انرژی فعالسازی بیشتری نسبت به سایر نمونهها دارد. این افزایش، بهدلیل وجود نانولولههای کربنی است که الیاف کربن را پوشش داده و پایداری گرمایی را افزایش میدهد.

Xue و همکاران [۲۱]، در پژوهش دیگری انرژی فعالسازی نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانولولههای کربنی چنددیواره و هیبرید نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانولولههای کربنی چنددیواره و نانوذرات رس را بررسی کردند. نتایج نشان داد، نمونه حاوی نانوذرات رس نسبت به نمونه دیگر، انرژی فعالسازی را افزایش می دهد. این افزایش به علت پراکنش مناسب نانوذرات رس و نانولولههای کربنی و ساختار هیبریدی و شبکهای نانوکامپوزیت اپوکسی است. Aradhana ساختار هیبریدی و شبکهای نانوکامپوزیت اپوکسی است. Aradhana نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانولولههای کربنی چنددیواره و پوکسی دارای نانولولههای کربنی چنددیواره و هیبرید نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانولولههای کربنی چنددیواره و نانوذرات رس پرداختند. نتایج نشان داد، وجود همزمان دو نوع نانوذرات رس پرداختند. نتایج نشان داد، وجود همزمان دو نوع نانوذره پلیمری میتواند به عنوان عامل بازدارنده دربرابر تخریب تانوذره پلیمری میتواند به عنوان عامل بازدارنده دربرابر تخریب پرمایی عمل کند و انرژی فعالسازی واکنش تخریب را در مقایسه با سایر نمونهها افزایش میدهد.

بررسی مدلهای ارائهشده برای سینتیک تخریب نانوکامپوزیتهای اپوکسی دارای نانولولههای کربنی

در جدول ۵، مدلهای ارائه شده برای سینتیک تخریب نانو کامپوزیت های اپوکسی دارای نانو لوله های کربنی بررسی شده اند. نتایج نشان داد، برای بررسی سینتیک تخریب نانو کامپوزیت های اپوکسی دارای نانو لوله های کربنی اصلاح شده و نشده از مدل های گوناگونی استفاده می شود. مدل های اصلاح شده و نشده از مدل های استفاده را برای سینتیک تخریب نانو کامپوزیت های اپوکسی حاوی نانو لوله های کربنی دارند [۲۳–۳۰]. همچنین، برای مدل سازی سینتیک تخریب نمونه نانو لوله های کربنی چند دیواره و عامل پراکنش یونی آلکیل ایمیدازول از مدل Sestak-Berggren استفاده می شود [۲۳].

نتيجه گيري

بررسی اثر نانولولههای کربنی بر پایداری گرمایی نانولولههای کربنی نشان داد، اصلاح سطح با گروه سیلانی و افزودن عامل پراکنش آلکیل ایمیدازول به رزین اپوکسی، باعث افزایش پایداری گرمایی نانوکامپوزیتهای اپوکسی میشود. بررسی سینتیک تخريب رزين اپوكسي و نانوكامپوزيت اپوكسي داراي نانولولههاي کربنی چنددیواره اصلاحشده با گروه کربوکسیل نشان داد، با افزودن نانولولههای کربنی اصلاحشده به رزین اپوکسی خالص، انرژی فعالسازی افزایش مییابد. این بدان معناست که پایداری گرمایی افزایش مییابد. همچنین، وجود همزمان نانولولههای کربنی چنددیواره و نانوذرات رس در ماتریس رزین اپوکسی با توجه به پراکنش مناسب نانوذرات رس و نانولولههای کربنی و ساختار هيبريدي وشبكهاي باعث افزايش انرژي فعالسازي واكنش تخريب مىشود. بررسى مدلسازى سينتيك تخريب نانوكامپوزيتهاى اپوکسی در مجاورت نانولولههای کربنی اصلاحشده و نشده نشان داد، مدلهای Kissinger و Ozawa بیشترین استفاده را در سینتیک تخریب نانوکامپوزیتهای اپوکسی دارند. همچنین با توجه به کمبودن مقالات پژوهشی در حوزه مدلسازی سینتیک تخریب گرمایی، پژوهش و مطالعه بیشتری درباره ارائه بهترین مدل برای مدلسازی سینتیک تخریب گرمایی و تحلیل و بررسی دادههای آزمایشگاهی با مدل ارائهشده لازم است. در این مقاله مشخص شد، وجود نانولولههای کربنی باعث کاهش درصد زغال باقی مانده می شود و به عنوان عامل بازدارنده، تخریب گرمایی رزین اپوکسی را كاهش مىدهد. همچنين، عواملى چون درصد وزنى نانولولەهاى کربنی در ماتریس رزین اپوکسی، سرعت گرمایش، نوع سختکننده و محيط تخريب گرمايي (اکسيژن يا نيتروژن)، وجود همزمان دو نوع نانوذره در رزین اپوکسی (هیبرید نانوکامپوزیت) بر بررسی اثر تخريب گرمايي نانولولههاي كربني-رزين اپوكسي مؤثر است.

مطالعه سينتيك تخريب گرمايي كامپوزيتهاي اپوكسي

مراجع

- Ahmadi Z., Epoxy in Nanotechnology: A Short Review, Prog. Org. Coat., 132, 445-448, 2019.
- 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.
- Dzuhri S., Uhana N.Y., and Khairulazfar M., Thermal Stability and Decomposition Study of Epoxy/Clay Nanocomposites, *Sains Malays*, 44, 441-448, 2015.
- Singh S., Srivastava V.K., and Prakash R.R., Characterisation of Multi-Walled Carbon Nanotube Reinforced Epoxy Resin Composites, *Mater. Sci. Technol.*, 29, 1130-1134, 2013.
- Chen H.O., Jacobs B., Wua W.G., Rudiger B., and Schadel B., Effect of Dispersion Method on Tribological Properties of Carbon Nanotube Reinforced Epoxy Resin Composites, *Polym. Test.*, 26, 351-360, 2007.
- Ton-That M.T., Ngo T.-D., Ding P., Fang G., Cole K.C., and Hoa S.V., Epoxy Nanocomposites: Analysis and Kinetics of Cure, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1132-1141, 2004.
- Tezel G.B., Sarmah A., Desai S.A., Vashisth M., and Green J., Kinetics of Carbon Nanotube-loaded Epoxy Curing: Rheometry, Differential Scanning Calorimetry, and Radio Frequency Heating, *Carbon*, **175**, 1-10, 2021.
- Ngo T.-D., That T., Hoa M.T., and Cole K.C., Curing Kinetics and Mechanical Properties of Epoxy Nanocomposites Based on Different Organoclays, *Polym. Eng. Sci.*, 47, 649-661, 2007.
- Jin F.L., Li X., and Park S.J., Synthesis and Application of Epoxy Resins: A Review, J. Ind. Eng. Chem., 29, 1-11, 2015.
- Schlagenhau F.L., Kuo Y.Y., Bahk Y.K., Nüesch F., and Wang J., Decomposition and Particle Release of a Carbon Nanotube/Epoxy Nanocomposite at Elevated Temperatures, *J. Nanoparticle Res.*, 17, 440, 2015.
- Zhou Y.X., Wu P.X., Cheng Z.Y., Ingram J., and Jeelani S., Improvement in Electrical, Thermal and Mechanical Properties of Epoxy by Filling Carbon Nanotube, *Express Polym. Lett.*, 2, 40-48, 2008.
- Kim J.A., Seong D.G., Kang T.J., and Youn J.R., Effects of Surface Modification on Rheological and Mechanical Properties of CNT/Epoxy Composites, *Carbon*, 44, 1898-1905, 2006.
- Málek J., A Computer Program for Kinetic Analysis of Nonisothermal Thermoanalytical Data, *Thermochim. Acta*, 138,

337-346, 1989.

- Málek J., The Kinetic Analysis of Non-isothermal Data, *Thermochim. Acta*, 200, 257-269, 1992.
- Reso D., Cascaval C.N., Mustata F., and Ciobanu C., Cure Kinetics, Epoxy Resins Studied by Nonisothermal DSC Data, *Thermochim. Acta*, 383, 119-127, 2002.
- Vyazovkin S., Burnham A.K., Favergeon L., Koga N., Moukhina E., Luis A., Pérez-Maqueda L.A., and Sbirrazzuoli N., ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Analysis of Multi-step Kinetics, *Thermochim. Acta*, 689, 178597, 2020.
- Ma P.C., Kim J.K., and Tang B.Z., Effects of Silane Functionalization on the Properties of Carbon Nanotube/ Epoxy Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, 67, 2965-2972, 2007.
- Špitalský Z., Matějka L., Šlouf M., Konyushenko E.N., Kovářová J., Zemek J., and Kotek J., Modification of Carbon Nanotubes and Its Effect on Properties of Carbon Nanotube/ Epoxy Nanocomposites, *Polym. Compos.*, **30**, 1378-1387, 2009.
- Ventura I.A., Rahaman A., and Lubineau G., The Thermal Properties of a Carbon Nanotube-Enriched Epoxy: Thermal Conductivity, Curing, and Degradation Kinetics, *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 2722–2733, 2013.
- Li C., Kang N.J., Labrandero S.D., Wan J., González C., and Wang D.Y., Synergistic Effect of Carbon Nanotube and Polyethersulfone on Flame Retardancy of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 1040-1047, 2014.
- Xue Y., Shen M., Zeng S., Zhang W., Hao L., Yang L., and Song P., A Novel Strategy for Enhancing the Flame Resistance, Dynamic Mechanical and the Thermal Degradation Properties of Epoxy Nanocomposites, *Mater. Res. Express*, 6, 125003, 2019.
- Puglia D., Valentini L., and Kenny J.M., Analysis of the Cure Reaction of Carbon Nanotubes/Epoxy Resin Composites Through Thermal Analysis and Raman Spectroscopy, *J. Appl. Polym. Sci.*, 88, 452-458, 2003.
- Zheng X., Li D., Feng C., and Chen X., Thermal Properties and Non-isothermal Curing Kinetics of Carbon Nanotubes/ Ionic Liquid/Epoxy Resin Systems., *Thermochim. Acta*, 618, 18–25, 2015.
- 24. Aradhana R., Mohanty S., and Nayak S.K., High Performance

1010000

ثا

Ĵ,

مقالات فأشى

Epoxy Nanocomposite Adhesive: Effect of Nanofillers on Adhesive Strength, Curing and Degradation Kinetics, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **84**, 238-249, 2018.

- Cividanes L.S., Simonetti E.A., Campos T.M., Bettoni T.S., Brunelli D.D., and Thim G.P., Anomalous Behavior of Thermal Stability of Amino-carbon Nanotube–Epoxy Nanocomposite, *J. Compos. Mater.*, 49, 3067–3073, 2015.
- Wang Y.T., Wang C.S., Yin H.Y., Wang L.L., Xie H.F., and Cheng R.S., Carboxyl-Terminated Butadiene-Acrylonitrile-Toughened Epoxy/Carboxyl-Modified Carbon Nanotube Nanocomposites: Thermal and Mechanical Properties, *Express Polym. Lett.*, 6, 719-728, 2012.
- 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.
- 28. 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, 9-12 November, 9-10, 2020.
- Karami M.H. and Kalaee M.R., Curing of Epoxy/UFNBRP Nano Composites Using Calorimetric Method, *Proceeding* of the 11th International Chemical Engineering Congress & Exhibition (IChEC 2020), Tehran University, 15-17 April, 15-17, 2020.
- Karami M.H., Kalaee M.R., and Mazinani S., Chemorheology of Nano Acrylonitrile Butadiene Rubber (n-NBR)/Epoxy Nanocomposites, Proceeding of the 1st International Conference on Rheology (ICOR 2019), Iran Polymer and Petrochemical Institute, 17-18 December, 104-105, 2019.
- 31. 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, 3 March, 234-241, 2019.
- 32. 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, 3 March, 209-216, 2020
- 33. Karami M.H. and Kalaee M.R., A Review of the Applications

of Cross-Linked Elastomeric Nanoparticles, *Iran Rubb. Mag.* (*Persian*), **25**, 37-56, 2020.

- Karami M.H. and Kalaee M.R., A Review of the Curing Kinetics of Epoxy Nanocomposites/Nanoclay, *Iran Polym. Technol. Res. Develop. (Persian)*, 6, 29-38, 2021.
- Karami M.H. and Kalaee M.R., Review of Degradation Kinetics of Epoxy Nanocomposites in the Presence of Clay Nanoparticles, *Polymerization (Persian)*, 11, 65-76, 2021.
- Karami M.H. and Kalaee M.R., Review of Curing Kinetics of Epoxy Nanocomposites in the Presence of Iron Oxide Nanoparticles, *Polymerization (Persian)*, 11, 34-43, 2021.
- Karami M.H. and Kalaee M.R., Investigation of the Effect of Carbon Nanotubes on Modeling of Curing Kinetics of Epoxy Resin, J. Sci. Eng. Elites (Persian), 6, 162-175, 2021.
- Wang Q., Su S.H., and Wang D.Y., Carbon Nanotube/Epoxy Composites for Improved Fire Safety, *ACS Appl. Nano Mater.*, 3, 4253–4264, 2020.
- Ali F., Ishfaq N., Said A., Nawaz Z., Ali Z., Ali N., Afzal A., and Muhammad Bilal M., Fabrication, Characterization, Morphological and Thermal Investigations of Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes Reinforced Epoxy Nanocomposites, *Prog. Org. Coat*, **150**, 105962, 2021.
- 40. Abdul Kudus M.H., Zakaria M.R., Omar M.F., Hafi Othman M.B., Md. Akil H., Nabiałek M., Jeż B., and Al Bakri Abdullah M.M., Nonisothermal Kinetic Degradation of Hybrid CNT/ Alumina Epoxy Nanocomposites, *Metals*, **11**, 657, 2021.
- 41. Karami M.H., Kalaee M.R., Khajavi R., Moradi O., and Zaarei D., Effect of Vulcanized Elastomeric Nanoparticles on Thermal Stability and the Maximum Decomposition Temperatures of Epoxy Resin, *Proceeding of the 17th National Chemical Engineering Congress & Exhibition (IChEC 2021)*, Ferdowsi University of Mashhad, 9-11 November, 2021.
- 42. Karami M.H., Kalaee M.R., Khajavi R., Moradi O., and Zaaei D., Viscosity Modeling of epoxy Nanocomposites/Elastomeric Nanoparticles, *Proceeding of the 17th National Chemical Engineering Congress & Exhibition (IChEC 2021)*, Ferdowsi University of Mashhad, 9-11 November, 2021.
- Karami M.H., Kalaee M.R., Khajavi R., Moradi O., and Zaaei D., Thermal Stability and Thermal Degradation of Epoxy Nanocomposite in the Presence of Full Vulcanized Elastomeric Nanoparticles, *Adv. Mater. Novel Coat. (Persian)*, 10, 2758-2770, 2021.

مطالعه سينتيك تخريب گرمايي كامپوزيتهاي اپوكسي