Review Article

Polymerization
Quarterly, 2021
Volume 11, Number 3
Pages 34-43
ISSN: 2252-0449

Review on Curing Kinetics of Epoxy Nanocomposites in the Presence of Iron Oxide Nanoparticles

Mohammad Hossein Karami[1] and Mohammad Reza Kalaee[1,2*]

1. Department of Polymer Engineering, 2. Nanotechnology Research Center;
South Tehran Branch, Islamic Azad University, Postal Code 17776-13651, Tehran, Iran

Received: 15 December 2020, Accepted: 20 February 2021

Abstract

Thermoset nanocomposites, due to their strength and special physical and mechanical properties compared to metal materials, are widely used in the manufacture of household appliances, electrical appliances, coatings and sports equipment, and sanitary wares. The thermal properties of epoxy nanocomposites depend on the adhesion between the nanoparticles and matrix. Also, designing high quality and efficient epoxy nanocomposites with suitable physical and mechanical properties requires understanding the phenomena that occur during the curing reaction. The reaction of epoxy resin and curing agent as well as the study of curing kinetics play an important role in controlling the deformation of the structure and physical and mechanical properties of the composites. Investigating the dispersion of nanoparticles and selecting the appropriate mixing method can improve the curing reaction or crosslinking of epoxy nanocomposites. It can also prevent the agglomeration of nanoparticles, that affect thermal reactions. Modified iron oxide nanoparticles reduce the reaction activation energy and the curing time. Reaction time and temperature are two important factors for evaluating chemical curing reactions. Modeling analysis of curing kinetics of epoxy nanocomposites is a solution to overcome the problems of thermal reactions that occur during the curing reactions. In this paper, the curing kinetics modeling of epoxy nanocomposites and the effect of adding modified and unmodified iron oxide nanoparticles on the amount of activation energy, curing index, and rheological, mechanical and thermal properties are introduced.

Key Words

**nanoparticles,
iron oxide,
epoxy resin,
curing kinetics,
modeling**

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

مقاله مروری

بسپارش
فصلنامه علمی
سال یازدهم، شماره ۳،
صفحه ۴۳-۳۴، ۱۴۰۰
ISSN: 2252-0449

مروری بر سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در مجاورت نانوذرات آهن اکسید

محمدحسین کرمی[۱]، محمدرضا کلایی[۱و۲*]

۱- تهران، دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، ۲- مرکز تحقیقات فناوری نانو؛
واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، کد پستی ۱۷۷۷۶-۱۳۶۵۱

دریافت: ۱۳۹۹/۹/۲۵، پذیرش: ۱۳۹۹/۱۲/۲

چکیده

نانوکامپوزیت‌های گرماسخت، به‌دلیل استحکام و خواص فیزیکی و مکانیکی ویژه در مقایسه با مواد فلزی، کاربرد بسیاری در ساخت وسایل خانگی، الکتریکی، پوشش‌ها و وسایل ورزشی و بهداشتی دارند. خواص گرمایی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی به چسبندگی بین نانوذرات و ماتریس بستگی دارد. همچنین، طراحی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی با کیفیت و بازده زیاد و خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب نیازمند فهم و داشتن دانش پدیده‌هایی است که در زمان واکنش پخت انجام می‌شوند. واکنش رزین اپوکسی و عامل پخت و نیز بررسی سینتیک پخت نقش مهمی در کنترل تغییر شکل ساختار و خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت‌ها دارد. بررسی و مطالعه پراکنش نانوذرات و انتخاب روش اختلاط مناسب، می‌تواند موجب بهبود واکنش پخت یا شبکه‌ای‌شدن نانوکامپوزیت‌های اپوکسی شود. همچنین، این کار می‌تواند از کلوخگی نانوذرات جلوگیری کند که بر واکنش‌های گرمایی اثرگذارند. نانوذرات آهن اکسید اصلاح‌شده باعث کاهش انرژی فعال‌سازی واکنش می‌شود و زمان واکنش پخت را کاهش می‌دهد. زمان و دمای واکنش، دو عامل مهم برای ارزیابی واکنش‌های شیمیایی پخت هستند. تحلیل مدل‌سازی سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی، راه‌حلی برای غلبه بر مشکلات واکنش‌های گرمایی است که طی واکنش‌های پخت روی می‌دهند. در این مقاله، مدل‌سازی سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی و اثر افزودن نانوذرات آهن اکسید اصلاح‌شده و نشده بر مقدار انرژی فعال‌سازی، شاخص پخت، خواص رئولوژیکی، مکانیکی و گرمایی معرفی می‌شوند.



محمدحسین کرمی



محمدرضا کلایی

واژگان کلیدی

نانوذرات،
آهن اکسید،
رزین اپوکسی،
سینتیک پخت،
مدل‌سازی

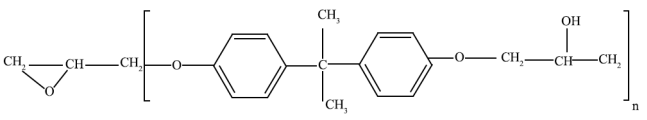
* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
mr_kalaee@azad.ac.ir

مقدمه

رزین‌های اپوکسی، ماتریس‌های گرماسخت پرکاربردی در کامپوزیت‌های پلیمری هستند که دلیل آن به خواص مکانیکی زیاد، انقباض کم، مقاومت به مواد شیمیایی و خوردگی درخور توجه و چسبندگی خوب بازمی‌گردد [۳-۱]. رزین‌های اپوکسی در طول فرایند پخت از حالت خطی به شبکه گرماسخت سه‌بعدی تبدیل می‌شوند. خواص فیزیکی پخت رزین‌های اپوکسی به ساختار، درجه پخت، شرایط پخت و زمان و دمای پخت وابسته است. بدین دلیل، به‌دست آوردن رزینی با کاربری و کارایی زیاد، نیازمند آگاهی از ارتباط ساختار با شبکه‌ای‌شدن و خواص نهایی است. خواص کامپوزیت‌ها بیشتر به اندازه ذرات پرکننده، غلظت آن‌ها و همچنین نوع واکنش با ماتریس پلیمر بستگی دارد. از این رو، به‌کارگیری نانوپرکننده‌های مختلف مانند نانوذرات معدنی، نانولوله‌های کربن و مواد آلی در ماتریس پلیمر، رویکرد مؤثری برای تقویت خواص مکانیکی و گرمایی پلیمر به‌شمار می‌رود [۹-٤].

تاکنون مطالعات بسیاری درباره سینتیک پخت رزین اپوکسی و نانوذرات انجام شده است [۱۳-۱۰]. در مطالعات انجام‌شده با رئومتری و گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)، درجه پخت، سرعت واکنش پخت و پارامترهای m و n به‌وسیله معادلات سینتیک پخت بررسی و تعیین می‌شوند. کاربردهای نانوذرات آهن اکسید عبارت از لوح مغناطیسی ترابیت، فروکافت، حسگرها، آسایش‌سنجی ابرپارامغناطیسی (superparamagnetic relaxometry, SPMR) و تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI) برای تشخیص پزشکی و درمان هستند. این کاربردها نیازمند پوشش‌دهی نانوذرات با عواملی مانند اسیدهای چرب زنجیربلند، آمین‌ها و دی‌ال جانشین‌شده با آلکیل هستند. آن‌ها در فرمول‌بندی‌ها به‌عنوان مکمل استفاده می‌شوند [۱٤،۱۵]. رزین‌های اپوکسی از واکنش اپی‌کلروهیدرین و بیس‌فنول A، تولید می‌شوند. خواص آن‌ها به ترکیب خاص نوع رزین‌های اپوکسی و عوامل پخت استفاده‌شده بستگی دارد. در شکل ۱، ساختار رزین اپوکسی نمایش داده شده است [۱٦].

رزین اپوکسی نسبت به گرمانرم‌ها، دارای مقاومت گرمایی و شیمیایی بیشتری در برابر حملات شیمیایی است. ولی با وجود تمام این ویژگی‌ها، از معایبی نیز برخوردار است. عیب اصلی رزین‌های اپوکسی، تردی آن‌هاست. به‌عنوان مثال، در دمای محیط شکننده



شکل ۱- ساختار رزین اپوکسی [۱٦].

بوده و دارای چقرمگی شکست کمی هستند. این معایب می‌توانند بسیاری از کاربردهای رزین‌های اپوکسی را محدود کنند. برای غلبه بر آن‌ها، باید از نانوذرات پلیمری استفاده کرد [۱۷]. در ادامه به معرفی مدل‌سازی سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی و اثر افزودن نانوذرات آهن اکسید اصلاح‌شده و نشده بر مقدار انرژی فعال‌سازی، شاخص پخت، گران‌روی و ضریب اتلاف نمونه‌های رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در مجاورت نانوذرات آهن اکسید پرداخته می‌شود.

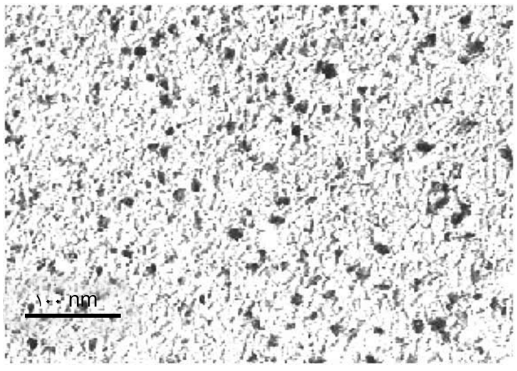
شکل‌شناسی نانوذرات Fe_2O_3

سنتز آهن اکسید در مقیاس نانو با اندازه یکنواخت، از مهم‌ترین مباحث پژوهشی حاضر برای درک ویژگی‌های اساسی نانومواد است. از این رو، مسیرهای شیمیایی متنوعی برای تهیه نانوذرات آهن اکسید ارائه شده است. از جمله روش‌های سنتز نانوذرات آهن اکسید واکنش‌های هیدروگرمایی و سل-ژل و رسوب‌دهی شیمیایی است. با این حال، یکنواختی اندازه ذرات این نانوذرات نسبتاً ضعیف است [۱۷]. همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است، اندازه نانوذرات آهن اکسید nm ۱۷ تا nm ۲۰ مشاهده می‌شود. اندازه متوسط این ذرات nm ۱٦/۷ تخمین زده شده است [۱۸].

اساس نظری مدل‌های سینتیک پخت

رزین‌های گرماسخت به‌طور گسترده در صنعت استفاده می‌شوند و معادلات سینتیک پخت برای ارزیابی و بهینه‌سازی واکنش تولید استفاده می‌شوند. واکنش‌های پیچیده زیادی در زمان واکنش پخت رزین اپوکسی وجود دارد، بنابراین برای تعیین خواص نهایی رزین‌های پلیمری، مطالعه سینتیک پخت می‌تواند کیفیت محصول نهایی را افزایش دهد [۱۹،۲۰].

تعاریف زیر به‌طور ثابت در مدل‌های ارائه‌شده استفاده می‌شود:



شکل ۲- تصویر TEM نانوذرات Fe_2O_3 [۱۸].

α درجه پخت، t زمان واکنش، Q شار گرمایی ویژه، T دما، Ea انرژی فعال‌سازی و m و n پارامترهای سینتیک پخت هستند. سرعت واکنش پخت (dα/dt) متناسب با شار گرمایی ویژه است:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\mathbb{Q}}{\Delta H} \qquad (۱)$$

که در آن، ΔH گرمای واکنش پخت است. درجه پخت (α) به آسانی از انتگرال جزئی منحنی هم‌دما یا ناهم‌دما به‌دست می‌آید. سرعت واکنش پخت به‌شکل زیر بیان می‌شود:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T).f(\alpha) \qquad (۲)$$

ثابت سرعت واکنش پخت وابسته به دما بوده و f(α) تابع مدل سینتیکی است. ثابت سرعت در معادله (۲) به‌شکل معادله آرنیوس نوشته می‌شود:

$$k(T) = A.\exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \qquad (۳)$$

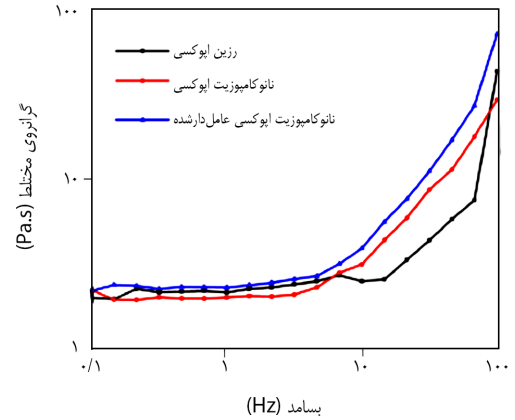
A ضریب پیش‌نمایی و انرژی فعال‌سازی بوده که Ea پارامترهای سینتیکی مستقل از دما و درجه پخت هستند. انرژی فعال‌سازی به‌کمک روش هم‌تبدیلی با استفاده از شکل لگاریتمی معادله سینتیکی (۲) به‌دست می‌آید:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \left(\frac{Ea}{RT}\right) \qquad (٤)$$

انرژی فعال‌سازی از شیب خط نمودار $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ برحسب T^{-1} برای درجه پخت یکسان، به‌دست می‌آید[۱۹]. مدل‌های تجربی بسیاری برای

جدول ۱- مدل‌های سینتیک پخت [۲۳-۲۱].

نام مدل	معادله
Simon–Gillham	$K_1(1-\alpha)^2 + K_2\alpha(1-\alpha)^2$
Kissinger	$Ln\frac{B}{T_p^2} = C' + \left(\frac{-Ea}{RT_p}\right)$
Ozawa	$LnB = C'' + \left(\frac{-Ea}{RT}\right)$



شکل ۳- نمودار گرانروی کمپلکس برحسب بسامد برای نمونه اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی در مجاورت نانوذرات آهن اکسید عامل‌دارشده و نشده [۲٤].

توصیف مدل‌سازی سینتیک پخت رزین‌های گرماسخت بررسی شده‌اند که مهم‌ترین آن‌ها مدل‌های درجه nام، Kamal و Sestak-Berggren هستند که به‌ترتیب در معادله‌های (۵) تا (۷) آمده‌اند:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k.(1-\alpha)^n \qquad (۵)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m.(1-\alpha)^n \qquad (٦)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m).(1-\alpha)^n \qquad (۷)$$

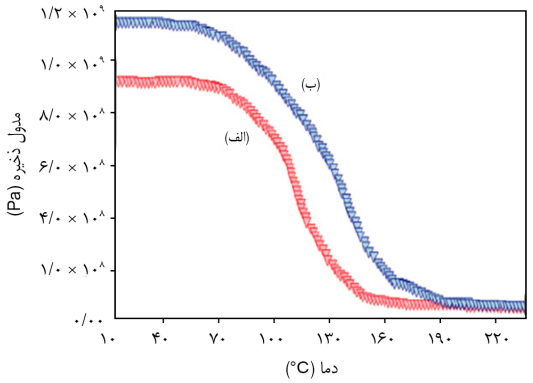
در این معادلات، α درجه پخت، K_1 و K_2 ثابت‌های سرعت واکنش و پارامترهای m و n نماهای واکنش پخت هستند. همچنین، برای ارزیابی سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی مدل‌های دیگری در جدول ۱، نشان داده شده است [۲۳-۲۱].

اثر نانوذرات آهن اکسید اصلاح‌شده و نشده

خواص رئولوژیکی و مکانیکی

صائب و همکاران در سال ۲۰۱۷ سینتیک پخت رزین اپوکسی و اثر افزودن نانوذرات اصلاح‌شده و نشده Fe_2O_3 را بر گرانروی مختلط بررسی کردند. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، نانوذرات اصلاح‌شده به‌وسیله عامل‌دارشدن با β-cyclodextrin گرانروی مختلط بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد که علت آن برهم‌کنش قوی میان نانوذرات اصلاح‌شده آهن اکسید و رزین اپوکسی است [۲٤].

در شکل ٤، ضریب اتلاف برحسب دما برای نمونه‌های رزین

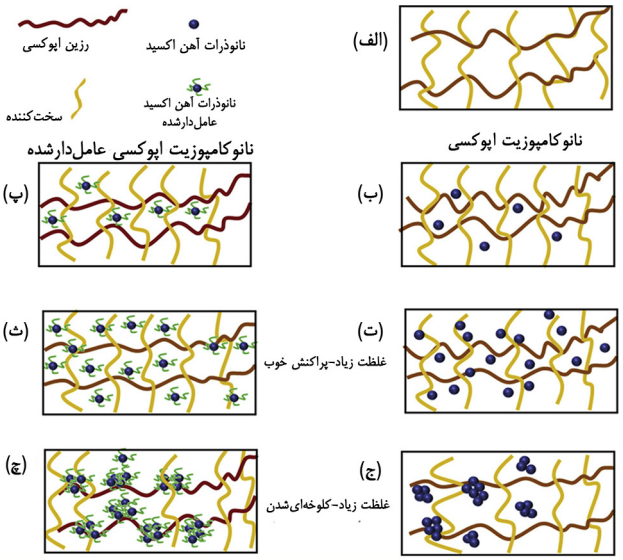


شکل ٤- نمودار مدول ذخیره در برابر دما برای: (الف) سامانه اپوکسی خالص و (ب) نانوکامپوزیت اپوکسی [۲۵].

اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی تقویت‌شده با ٪۱۰ نانوذرات Fe_2O_3 نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزودن ٪۱۰ نانوذرات آهن اکسید، دمای انتقال شیشه‌ای به‌سمت دمای بیشتر جابه‌جا می‌شود. درنتیجه، باعث خواص مکانیکی و میرایی بهتری می‌شود. همچنین، با افزودن ٪۱۰ نانوذرات آهن اکسید، پهنای نمودار تغییری نمی‌کند که به معنی پراکنش خوب و همگن نانوذرات در ماتریس رزین اپوکسی است [۲۵].

رفتار گرمایی

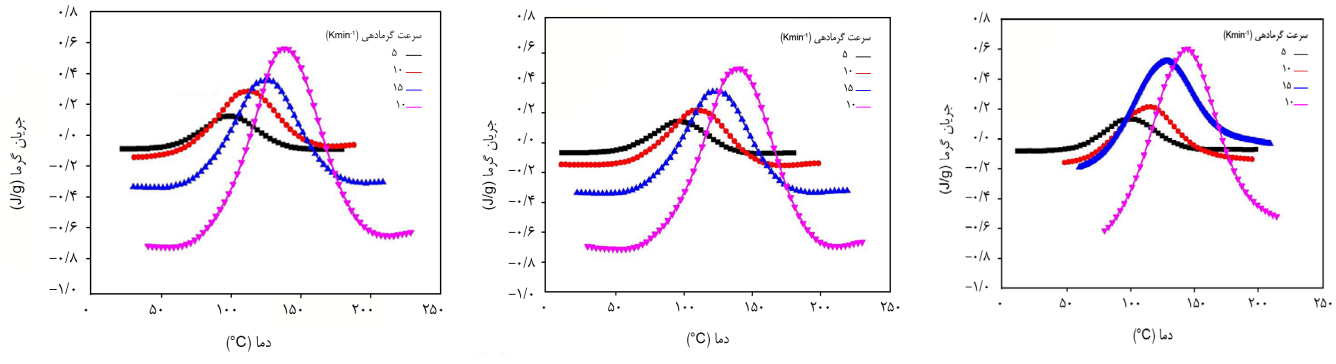
اثر نانوذرات Fe_2O_3 بر رزین اپوکسی در شکل ۵ نشان داده شده است. در غلظت کم، با افزودن نانوذرات آهن اکسید احتمال کلوخگی نانوذرات نزدیک به صفر است که به‌علت سطح زیاد نانوذرات نسبت به حجم آن‌هاست (شکل ۵-ب). افزون بر این، اصلاح سطح نانوذرات Fe_2O_3 اثر معنی‌داری بر واکنش پراکندگی اپوکسی در غلظت کم دارد که به‌دلیل مشارکت مؤثر گروه‌های عاملی



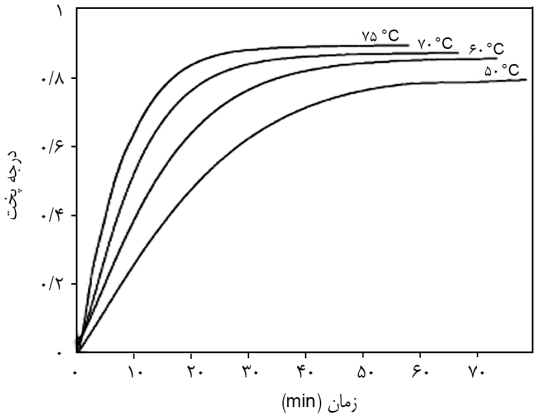
شکل ۵- اثر نانوذرات Fe_3O_4 و آهن اکسید عامل‌دارشده بر واکنش پخت رزین اپوکسی [۲۶].

متصل به سطح نانوذرات Fe_2O_3 در واکنش‌های پیوندزنی عرضی است (شکل ۵-پ). وجود مؤثر این نانوذرات در ماتریس رزین اپوکسی به ایجاد شبکه‌ای متراکم‌تر منجر می‌شود. در غلظت‌های زیاد نانوذرات Fe_2O_3، دست‌یابی به شبکه‌ای که به‌خوبی پخت شده باشد، به وضعیت پراکنش نانوذرات در سراسر رزین اپوکسی بستگی دارد. با انتخاب روش اختلاط مناسب، نانوذرات خالص حتی در غلظت‌های زیاد، پراکنش خوبی پیدا می‌کنند (شکل‌های ۵-ت و ث). با این حال، معمولاً احتمال کلوخگی نانوذرات در غلظت‌های زیاد بیشتر است که سبب جلوگیری از شبکه‌ای‌شدن می‌شود (شکل‌های ۵-ج و چ) [۲۶].

اثر تغییرات دما و جریان گرمایی نمونه‌های رزین اپوکسی، نانوکامپوزیت‌های اپوکسی و اپوکسی اصلاح‌شده با کیتوسان



شکل ٦- نمودارهای گرمایی: (الف) رزین اپوکسی خالص، (ب) رزین اپوکسی و آهن اکسید و (پ) رزین اپوکسی-آهن اکسید اصلاح‌شده با کیتوسان [۲۷].



شکل ۷- نمودار درجه پخت نانوکامپوزیت اپوکسی در مجاورت نانوذرات آهن اکسید Fe_2O_3 در دماهای متفاوت ۵۰، ۶۰، ۷۰ و ۷۵ °C [۲۸].

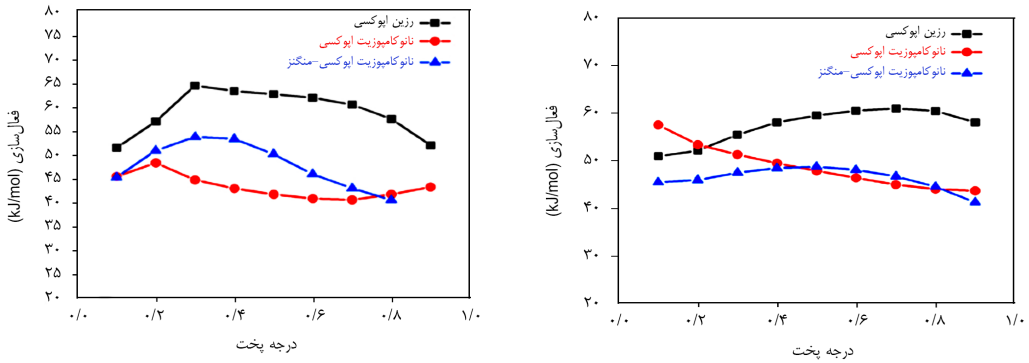
بررسی شد. همان‌طور که در شکل ٦ مشاهده می‌شود، جریان گرمایی در چهار سرعت گرمادهی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ $Kmin^{-1}$ به‌دست آمد. با افزایش سرعت گرمادهی، جریان گرمایی افزایش می‌یابد، ولی افزودن نانوذرات آهن اکسید اصلاح‌شده و نشده در مجاورت کیتوسان اثری بر مرحله واکنش نگذاشته است. سینتیک پخت سازوکار تک‌مرحله‌ای را نشان می‌دهد و در هر سرعت گرمادهی نیز یک قله یا پیک مشاهده می‌شود [۲۷].

اثر افزودن نانوذرات مغناطیسی Fe_2O_3 بر درجه پخت رزین اپوکسی در مجاورت عامل پخت ایزوفورون دی‌آمین (IPDI) بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد، درجه پخت به‌سرعت در مراحل اول واکنش با زمان افزایش می‌یابد و درنهایت به‌مقدار ثابتی می‌رسد (شکل ۷). به‌عنوان مثال، افزایش دما از ۵۰ °C به ۷۵ °C به افزایش درجه پخت از ٪۷۹ به ٪۹۰ منجر می‌شود. این افزایش به‌علت واکنش‌های پی‌درپی کشیده‌شدن زنجیر پلیمری، شبکه‌ای‌شدن و شاخه‌دارشدن طی فرایند پلیمرشدن است [۲۸].

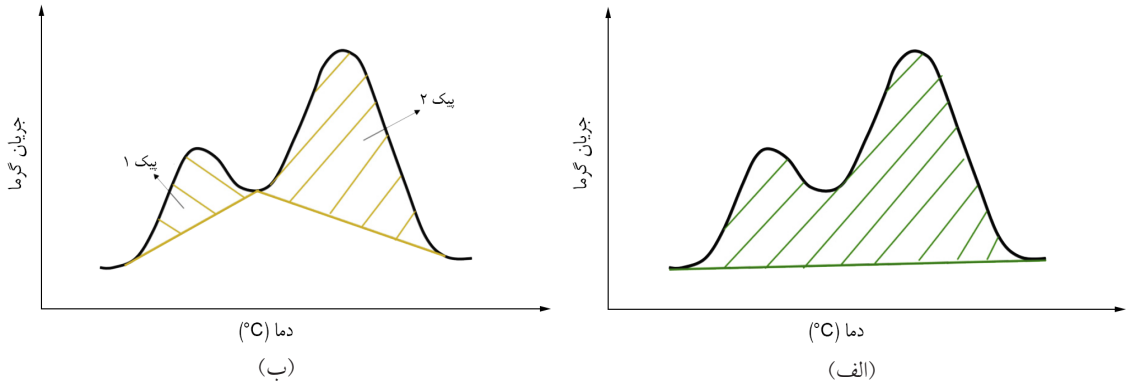
همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، تغییرات انرژی فعال‌سازی و درجه پخت برای سه نمونه رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی تقویت‌شده با ٪۱ نانوذرات Fe_2O_3 و نانوکامپوزیت اپوکسی در مجاورت نانوذرات $Mn_xFe_{3-x}O_4$ نشان داده شده است. تغییرات انرژی فعال‌سازی با درجه پخت برای مدل‌های Kissinger و Friedman بین ۰/۱ تا ۰/۹ است. همچنین، تغییرات انرژی فعال‌سازی با درجه پخت به پیچیده‌بودن فرایند پخت اشاره دارد که به معنی پیچیدگی سینتیک پخت است. در هر دو مدل، انرژی فعال‌سازی در مراحل آخر پخت اپوکسی با سخت‌کننده آمینی کاهش می‌یابد [۲۹].

محاسبه آنتالپی نمونه‌های تجزیه و تحلیل‌شده با روش نمودار گرماسنجی که دو قله دارند، مانند شکل ۹ انجام می‌شود. همان‌طور که در شکل ۹-الف مشاهده می‌شود، در محاسبه سطح زیر منحنی و محاسبه شاخص پخت به‌علت داشتن گرمانگاشت دوقله‌ای مشکل ایجاد می‌شود. پیک کوچک‌تر به واکنش پخت رزین اپوکسی با گروه آمین و آهن اکسید و پیک بزرگ‌تر برای رزین اپوکسی با دی‌آمینوزانتون (DAX) است. برای حل این مشکل و محاسبه آنتالپی از شکل ۹-ب استفاده می‌شود. بدین‌ترتیب که برای محاسبه آنتالپی هر واکنش، باید سطح زیر منحنی آن را از هر یک از پیک‌ها جداگانه حساب کرد. این موضوع باید پذیرفته شود که پیک کوچک‌تر در دمای کمتر مربوط به واکنش پخت نانوذرات آهن اکسید با رزین اپوکسی و گروه آمینی است، اما واکنش پخت رزین اپوکسی و دی‌آمینوزانتون در دمای بیشتر اتفاق می‌افتد [۲۶].

در جدول ۲ شاخص پخت نمونه‌های رزین اپوکسی، رزین



شکل ۸- نمودارهای انرژی فعال‌سازی نمونه‌های رزین اپوکس خالص، نانوکامپوزیت اپوکسی تقویت‌شده با ٪۱ نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت اپوکسی در مجاورت نانوذرات $Mn_xFe_{3-x}O_4$: (الف) مدل Friedman و (ب) مدل Kissinger [۲۹].



شکل ۹- نمودارهای جریان گرمای رزین اپوکسی و آهن اکسید (Fe_3O_4) و DAX برای محاسبه آنتالپی از منحنی دوقله‌ای [۲۶].

اپوکسی با ۰/۱٪ نانوذرات آهن اکسید و رزین اپوکسی و $Mn_xFe_{3-x}O_4$ نشان داده شده است. برای ارزیابی شاخص پخت، آن را به سه حالت پخت عالی، خوب و ضعیف تقسیم‌بندی می‌کنند. نتایج پژوهش‌ها نشان داد، افزودن Mn^{2+} می‌تواند در واکنش نقش کاتالیزگر را داشته باشد و باعث بهترشدن واکنش گرمایی پخت رزین اپوکسی و عامل پخت آمینی شود. همچنین، باعث کاهش زمان پخت می‌شود که بدان معناست، شاخص پخت از نوع عالی است.

نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد، با افزودن نانوذرات اکسید آهن به رزین اپوکسی در سرعت گرمادهی ثابت، دمای قله‌ای‌شدن تغییر چشمگیری نمی‌کند و با افزودن Mn^{2+} به رزین اپوکسی مقدار شاخص پخت تغییر می‌کند [۳۰].

انرژی فعال‌سازی و معادلات سرعت واکنش

در جدول ۳، مقادیر انرژی فعال‌سازی رزین اپوکسی و دی‌آمینوزانتون (DAX) و نانوکامپوزیت اپوکسی در مجاورت ۱۰٪ Fe_3O_4 با استفاده از معادلات Kissinger و Ozawa آمده است. نتایج نشان داد، با افزودن نانوذرات آهن اکسید انرژی فعال‌سازی افزایش می‌یابد.

جدول ۲- شاخص پخت نمونه‌های رزین اپوکسی و رزین اپوکسی با ۰/۱٪ نانوذرات آهن اکسید و نمونه رزین اپوکسی و $Mn_xFe_{3-x}O_4$ [۳۰].

نمونه	سرعت گرمادهی (°C/min)	دمای پیک (°C)	شاخص پخت
رزین اپوکسی	۵	۹۰/۷	n.a[۱]
	۱۰	۹۸/٤	n.a
	۱۵	۱۰۷/۹	n.a
	۲۰	۱۱۳/۵	n.a
رزین اپوکسی–نانوذرات آهن اکسید	۵	۹۰/۳	۰/٤۵
	۱۰	۹۹/۱	۰/۹۰
	۱۵	۱۱۳/۰	۰/۲۸
	۲۰	۱۱۸/۰	۰/٤۰
رزین اپوکسی–نانوذرات آهن منگنز اکسید	۵	۸۹/۷	۱/۰۱
	۱۰	۱۰۲/۵	۱/۲۳
	۱۵	۱۱۰/۷	۰/۸۹
	۲۰	۱۱٤/٤	۰/۹۲

[۱] اجراشدنی نیست.

جدول ۳- مقادیر انرژی فعال‌سازی سامانه‌های اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت اپوکسی در مجاورت نانوذرات Fe_3O_4 [۳۱].

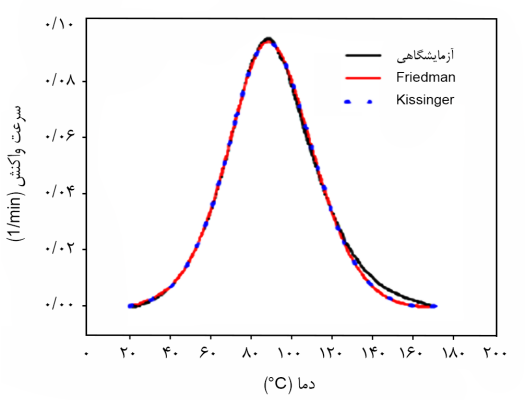
سامانه پخت	انرژی فعال‌سازی (kJ/mol)	
	روش Ozawa	روش Kissinger
رزین اپوکسی-عامل پخت دی‌آمینوزانتون	۶۱/۶۳	۶۵/۵۶
رزین اپوکسی-عامل پخت-۱۰٪ نانوذرات آهن اکسید	۷۷/۱۷	۷۳/۹۷

این افزایش به‌علت واکنش رزین اپوکسی و آهن اکسید است که باعث افزایش اولیگومرهایی با وزن مولکولی بیشتر و کاهش تحرک مولکولی می‌شود. همچنین، واکنش بعدی میان گروه‌های عاملی رزین اپوکسی و آمین دشوارتر می‌شود [۳۱].

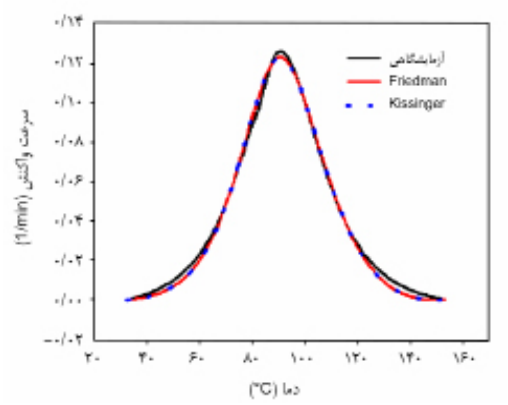
اثر افزودن نانوذرات آهن اکسید Fe_3O_4 بر رزین اپوکسی-پلی‌وینیل پیرولیدون و رزین اپوکسی-پلی‌وینیل پیرولیدون روی و رزین اپوکسی-پلی‌وینیل پیرولیدون منگنز در شکل ۱۰ بررسی شد. نتایج نشان داد، داده‌های تجربی نمونه‌های معرفی‌شده با معادلات Kissinger و Friedman توافق خوبی دارند و فقط در مراحل اول و آخر واکنش پخت کمی انحراف نشان می‌دهند که مقدار آن ناچیز است [۳۲].

معادله سرعت واکنش از مدل Sestak-Berggren برای رزین اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت اپوکسی در مجاورت ۱۰٪ Fe_3O_4 در چهار سرعت گرمادهی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ $^{\circ}Cmin^{-1}$ به‌دست آمد. نتایج نشان داد، میانگین مقادیر m و n به‌ترتیب برابر با ۰/۴۱ و ۰/۸۲ است. همچنین، مقادیر تجربی با مدل ارائه‌شده توافق بسیار خوبی دارد. معادله (۸) بیانگر معادله سرعت واکنش پخت رزین اپوکسی با ۱۰٪ نانوذرات آهن اکسید است [۳۳].

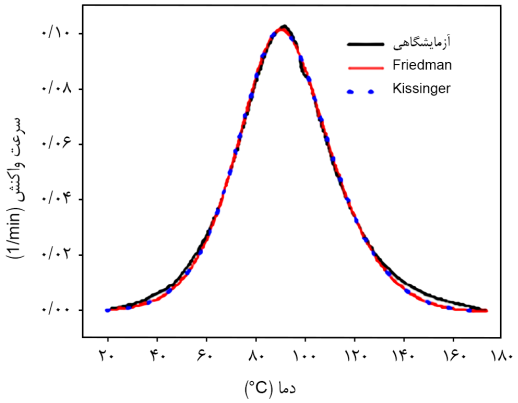
$$\frac{d\alpha}{dt} = 7.1 * 10^{9} \exp\left(\frac{57.230}{RT}\right)(1-\alpha)^{0.82}\,\alpha^{0.41} \qquad (۸)$$



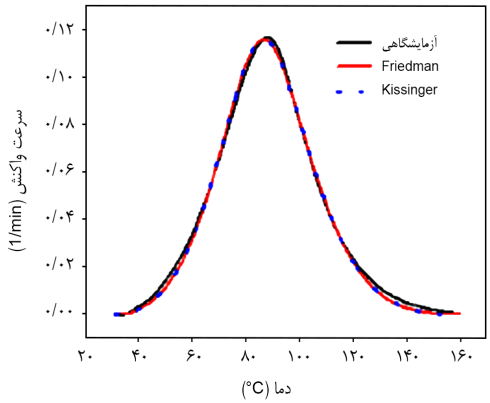
(ب)



(الف)



(ت)



(پ)

شکل ۱۰- نمودارهای سرعت پخت برحسب درجه پخت برای: (الف) نمونه‌های رزین اپوکسی خالص، (ب) رزین اپوکسی-پلی‌وینیل پیرولیدون، (پ) رزین اپوکسی-پلی‌وینیل پیرولیدون منگنز و (ت) رزین اپوکسی-پلی‌وینیل پیرولیدون روی [۳۲].

نتیجه‌گیری

در این مقاله، اثر وجود نانوذرات آهن اکسید بر سینتیک پخت رزین اپوکسی با دو نوع نانوذرات آهن اکسید اصلاح‌شده و نشده بررسی شده است. هر چند تحلیل‌های متفاوتی برای اثرگذاری نانوذرات آهن اکسید بر سینتیک پخت رزین اپوکسی وجود دارد، اما به‌طور کلی در اغلب موارد وجود نانوذرات آهن اکسید باعث کاهش انرژی فعال‌سازی و کوتاه‌ترشدن زمان پخت شده است. کلوخگی نانوذرات می‌تواند مانع شبکه‌ای‌شدن نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در مجاورت نانوذرات آهن اکسید شود. همچنین بررسی ضریب اتلاف نشان داد، عدم تغییر پهنای نمودار نشانگر پراکنش خوب نانوذرات در ماتریس می‌شود. گرانروی مختلط نمونه نانوکامپوزیت اصلاح‌شده افزایش یافته است. افزودن نانوذرات آهن اکسید اصلاح‌شده با کیتوسان اثری بر مرحله واکنش نگذاشته است و سینتیک پخت سازوکار تک‌مرحله‌ای را نشان می‌دهد. مدل‌های متفاوتی برای مدل‌سازی پخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی ارائه شده است. مطالعات در این باره نشان می‌دهد، در صورت استفاده از این مدل‌ها و به‌دست‌آوردن ضریب تصحیح زیاد، افزودن نانوذرات در بیشتر موارد باعث آسان‌شدن واکنش‌های گرمایی می‌شود. در صورت مدل‌نشدن واکنش‌های پخت نمی‌توان اطلاعات دقیقی از واکنش‌های گرمایی به‌دست آورد. همچنین، مدل‌سازی سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی، نقش مهمی در تعیین کیفیت نهایی محصول، خواص فیزیکی و مکانیکی و شبکه‌ای‌شدن رزین‌های اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی دارد.

مراجع

1. Kinjo N., Ogata M.K., and NishiKaneda A., Epoxy Molding Compounds as Encapsulation Materials for Microelectronic Devices, *Adv. Polym. Sci.*, **88**, 1-48, 1989.
2. Messersmith P.B. and Giannelis E.P., Synthesis and Characterization of Layered Silicate-Epoxy Nanocomposites, *Chem. Mater.*, **6**, 1719-1725, 1994.
3. Roşu D., Cascaval C.N., Mustăţă F., and Ciobanu C., Cure Kinetics of Epoxy Resins Studied by Nonisothermal DSC Data, *Thermochim. Acta*, **383**, 119-127, 2002.
4. Rozenberg B.A. and Tenne R., Polymer-Assisted Fabrication of Nanoparticles and Nanocomposites, *Prog Polym. Sci.*, **33**, 112-125, 2008.
5. Zabihi O., Mostafavi S.M., Ravari F., Khodabandeh A., Hooshafza A., and Zare K., The Effect of Zinc Oxide Nanoparticles on Thermo-physical Properties of Diglycidyl Ether of Bisphenol/2,20-Diamino-1,10-Binaphthalene Nanocomposites, *Thermochim. Acta*, **521**, 49-56, 2011.
6. Zanetti M., Lomakin S., and Camino G., Polymer Layered Silicate Nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.*, **279**, 1-9, 2000.
7. Manfredi L.B., De Santis H., and Vázquez A., Influence of the Addition of Montmorillonite to the Matrix of Unidirectional Glass Fibre/Epoxy Composites on their Mechanical and Water Absorption Properties, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **39**, 172-183, 2008.
8. Kathi J., Rhee K.Y., and Lee J.H., Effect of Chemical Functionalization of Multi-walled Carbon Nanotubes With 3-Aminopropyltriethoxysilane on Mechanical and Morphological Properties of Epoxy Nanocomposites, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **40**, 80-95, 2009.
9. Gerson A.L., Bruck HA., Hopkins AR., and Segal KN., Curing Effects of Single-Wall Carbon Nanotube Reinforcement on Mechanical Properties of Filled Epoxy Adhesives, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **41**, 72-94, 2010.
10. Ngo T.D., Ton M.T., That T.S.V., Ho A., and Cole K.C., Curing Kinetics and Mechanical Properties of Epoxy Nanocomposites Based on Different Organoclays, *Polym. Eng. Sci.*, **58**, 72-94, 2010.
11. 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.
12. Rosso P. and Ye L., Epoxy/Silica Nanocomposites, Nanoparticle-Induced Cure Kinetics and Microstructure, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 121-126, 2007.
13. Heo G.Y. and Park S.J., Rheological and Thermal Properties of Epoxy Nanocomposites Reinforced with Alkylated Multi-Walled Carbon Nanotubes, *J. Soc. Chem. Ind.*, **61,** 1371-1375, 2012.
14. Mijovic J., Cure Kinetics of Neat Versus Reinforced Epoxies, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1177-1187, 1986.
15. Kalaee M.R., Famili1 M.H.N., and Mahdavi H., Cure Kinetic of Poly(alkyltetrasulfide) Using a Rheological Method, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **48**, 627-632, 2009.
16. 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.
17. Giri S., Samanta S., Maji S., Ganguli S., and Bhaumik A., Magnetic Properties of α-Fe_2O_3 Nanoparticle Synthesized by A New Hydrothermal Method, *J. Magn. Magn. Mater.*, **285**, 296-302, 2005.
18. 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.
19. Montserrat S. and Málek J., A Kinetic Analysis of the Curing Reaction of an Epoxy Resin, *Thermochim. Acta*, **228**, 47-60, 1993.
20. Málek J., A Computer Program for Kinetic Analysis of Non-isothermal Thermo Analytical Data, *Thermochim. Acta*, **138**, 337-346, 1989.
21. Málek J., The Kinetic Analysis of Non-Isothermal Data, *Thermochim. Acta*, **200**, 257-269, 1992.
22. Rena D.R., Xiong X., Maa X., Liu S., Wang J, Chen P., and Zeng Y., Isothermal Curing Kinetics and Mechanism of DGEBA Epoxy Resin with Phthalide-Containing Aromatic Diamine, *Thermochim. Acta*, **623**, 15-21, 2016.
23. Vyazovkin S., Burnham A., 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.
24. Saeb M.R., Rastin H., Shabanian M., Ghaffari M., and Bahlakeh G.H., Cure Kinetics of Epoxy/β-Cyclodextrin-Functionalized Fe_3O_4 Nanocomposites: Experimental Analysis, Mathematical Modeling, and Molecular Dynamics Simulation, *Prog. Org. Coat*., **110**, 172–181, 2017.
25. Zabihi O., Hooshafza A., Moztarzadeh F., Payravand P., Afshar A., and Alizadeh R., Isothermal Curing Behavior and Thermo-Physical Properties of Epoxy-Based Thermoset Nanocomposites Reinforced with Fe_2O_3 Nanoparticles, *Thermochim. Acta*, **527**, 190-198, 2012.
26. Jouyandeh M., Rahmati N., Movahedifard E., Hadavand B.S.H., Karami Z., Ghaffari M., Taheri M. et al., Properties of Nano-Fe_3O_4 Incorporated Epoxy Coatings from Cure Index Perspective, *Prog. Org. Coat.*, **133**, 220-228, 2019.
27. Saeb M.R., Nonahal M., Rastin H., Shabanian M., Ghaffari M., Bahlakeh G.H., Ghiyasi S. et al., Calorimetric Analysis and Molecular Dynamics Simulation of Cure Kinetics of Epoxy/Chitosan-Modified Fe_3O_4 Nanocomposites, *Prog. Org. Coat.*, **112**, 176-186, 2017.
28. Zabihi O., Aghaie M., Aghaie H., Zare K., and Saghapour Y., Description of Phenomenological Process During Thermal Formation of an Epoxy System in Presence of Metal Nanoparticles Using Advanced Kinetics Analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **117**, 53-61, 2014.
29. Jouyandeh M., Paran S.M.R., Mousavi S.S., Mohammad K.H., Ganjali.R., Akbari V., Vahabi H., and Saeb M.R., Nonisothermal Cure Kinetics of Epoxy/$Mn_xFe_{3-x}O_4$ Nanocomposites, *Prog. Org. Coat.*, **140**, 105505, 2020.
30. Jouyandeh M., Ganjali M.R., Jagar A., Aghazadeh M., Stadler F.J., and Saeb M.R., Curing Epoxy with Electrochemically Synthesized $Mn_xFe_{3-x}O_4$ Magnetic Nanoparticles, *Prog. Org. Coat.*, **136**, 105199, 2019.
31. Lakouraj M.M., Rahpaima G., and Zare E.N., Effect of Functionalized Magnetite Nanoparticles and Diaminoxanthone on the Curing, Thermal Degradation Kinetic and Corrosion Property of Diglycidyl Ether of Bisphenol A-Based Epoxy Resin, *Chinese J. Polym. Sci.*, **32**, 1489-1499, 2014.
32. Jouyandeh M., Ganjali M.R., Seidi F., Xiao H., and Saeb M.R., Nonisothermal Cure Kinetics of Epoxy/Polyvinylpyrrolidone Functionalized Superparamagnetic Nano-Fe_3O_4 Composites: Effect of Zn and Mn Doping, *Compos. Sci.*, **4**, 55, 2020.
33. Zabihi O., Khodabandeh A., and Ghasemlou S., Investigation of Mechanical Properties and Cure Behavior of DGEBA/Nano-Fe_2O_3 with Polyamine Dendrimer, *Polym. Degrad. Stab.*, **97**, 190-198, 2012.