

## بررسی رفتار شبکه‌ای شدن نانوچندسازه‌های بر پایه اپوکسی حاوی نانوذره‌های سیلیکا اصلاح شده با گروه‌های پرشاخه آمین

زهرا حاتمی‌رامشه<sup>۱\*</sup>، خدیجه دیده‌بان<sup>۲\*</sup> و محمدرضا صائب<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی دکتری گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

۲. استاد تمام گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

۳. استاد تمام گروه رزین و افزودنی‌ها، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران.

### چکیده

این مطالعه به بررسی تاثیر افزایش نانوذره‌های سیلیکای عامل دار شده بر رفتار پخت نانوچندسازه‌های اپوکسی می‌پردازد. نانوسیلیکا ابتدا با روش استوبر تهیه، و سپس از راه پیوند گروه‌های هیدروکسیل سطح به سیلان، اصلاح شد. در ادامه آزمایش‌ها، گلو تاردی‌آلدئید به گروه‌های سیلان سطح نانوذره‌های اصلاح شده متصل شد. در مرحله بعدی گروه‌های عاملی پلی‌اتیلن‌ایمین پرشاخه به سطح نانوذره‌ها متصل شد. نانوذره‌های به دست آمده با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مشخصه‌یابی و پیوند گروه‌های عاملی با سطح با طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و نیز تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) بررسی شد. نتیجه‌ها نشان‌دهنده اصلاح موفقیت‌آمیز سطح نانوذره‌ها و نیز تولید نانوذره‌های سیلیکا با ابعاد حدود ۵۰ و ۷۰ نانومتر در حالت خالص و اصلاح شده بوده است. همچنین، افزایش قابل توجهی در گرمای واکنش پخت با افزودن نانوسیلیکا اصلاح شده با پلی‌اتیلن‌ایمین مشاهده شد که نشان داد گروه‌های آمین و هیدروکسیل در سیلیکای اصلاح شده، به صورت موثر در واکنش پخت شرکت کرده و موجب آسانی پخت اپوکسی/آمین شدند. افزودن ۱٪ درصد وزنی نانوسیلیکا خالص و اصلاح سطح شده، موجب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای اپوکسی شد. این افزایش برای سامانه اپوکسی حاوی نانوذره‌های سیلیکا اصلاح شده با پلی‌اتیلن‌ایمین (PEI) از ۸۲ به ۸۴٫۷ درجه سلسیوس بوده است. این مطالعه نشان می‌دهد که نانوذره‌های سیلیکا اصلاح شده می‌توانند بهبود قابل توجهی در ویژگی گرمایی و مکانیکی نانوچندسازه‌های اپوکسی ارائه دهند. این یافته‌ها بهبود فرایندهای پخت و افزایش کارایی مواد نانوچندسازه‌ای را نشان می‌دهند.

**واژه‌های کلیدی:** اپوکسی، نانوسیلیکا، شبکه‌ای شدن، اصلاح سطح، نانوچندسازه.

نانوچندسازه‌های اپوکسی به دلیل ویژگی فیزیکی و شیمیایی بی‌همتا، در صنایع متفاوتی مانند هوافضا، نظامی و خودروسازی کاربرد دارند. رزین‌های اپوکسی به دلیل استحکام مکانیکی بالا، مقاومت به خوردگی و پایداری گرمایی، به عنوان بستر مناسبی برای نانوچندسازه‌ها استفاده می‌شوند [۱]. چالش اصلی، دستیابی به توزیع یکنواخت نانوذرها در بستر اپوکسی است. نانوذرهای سیلیکا به دلیل سطح ویژه بالا و قابلیت اصلاح سطح، به عنوان پرکننده‌های موثر در بهبود ویژگی نانوچندسازه‌های اپوکسی استفاده می‌شوند [۲]. اصلاح سطح نانوذرهای سیلیکا با گروه‌های آلی مناسب، پراکنش و توزیع این نانوذرها را در بستر اپوکسی بهبود می‌بخشد و ویژگی مکانیکی و گرمایی را افزایش می‌دهد [۳].

چندسازه‌های بسیار گرماسخت در صنایع نظامی و هوافضا کاربرد دارند. رزین‌های اپوکسی با ویژگی فیزیکی و شیمیایی مناسب، به عنوان ماده اصلی این سامانه‌ها استفاده می‌شوند [۴]. نوع، شکل هندسی، مقدار و توزیع پرکننده در بستر بسیار بر ویژگی چندسازه نهایی تاثیر زیادی دارد. روش‌های گرماسنجی مانند گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC<sup>۱</sup>) برای مطالعه رفتار شبکه‌ای شدن سامانه‌ها استفاده می‌شود [۵ و ۶]. نانوذرهای سیلیکا به دلیل قیمت مناسب و سطح ویژه بالا، ویژگی مکانیکی و پایداری رزین‌های اپوکسی را افزایش می‌دهند [۷]. برپایه مطالعه‌های پژوهشگران، استفاده از نانوذرهای کلوییدی سیلیکا به عنوان پرکننده نانوچندسازه‌های اپوکسی موجب بهبود فرایند حلقه‌گشایی بین رزین و سیلیکا می‌شود. در این حالت بررسی‌های تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA<sup>۲</sup>) و گرماسنجی روبشی تفاضلی نشان داده است که افزودن نانوسیلیکا تا یک مقدار مشخص موجب بهبود ویژگی می‌شود و پس از آن ویژگی مدنظر روند کاهشی پیدا می‌کند [۵].

افزودن نانوسیلیکا به نانوچندسازه‌های اپوکسی، فرایند حلقه‌گشایی بین رزین و سیلیکا را بهبود می‌بخشد. بررسی‌های وزن‌سنجی گرمایی و گرماسنجی روبشی تفاضلی نشان می‌دهند که افزودن نانوسیلیکا تا مقدار مشخص، ویژگی را بهبود می‌بخشد، ولی پس از آن ویژگی کاهش می‌یابد [۵]. افزودن نانوسیلیکا تا مقادیر مشخص، استحکام کششی، خمشی و چقرمگی را بهبود می‌دهد [۸]. برای مثال، بررسی افزایش چسبندگی و مقاومت در برابر خوردگی فولاد کربنی با پوشش‌های متفاوت از جمله اپوکسی-نانوسیلیکا در درصد‌های وزنی متفاوت، نشان داد که مقدار چسبندگی و مقاومت در برابر خوردگی، به یکدیگر وابسته هستند و توزیع و پراکنش یکنواخت نانوسیلیکا با مقدار بارگذاری بالاتر، کاهش می‌یابد. آزمون گرمایی DSC نیز بیانگر تفاوت فرایند پخت در پوشش‌های اپوکسی/نانوسیلیکا در مقایسه با اپوکسی خالص بود، به گونه‌ای که هم‌زمان با افزایش بارگذاری نانوسیلیکا، سینتیک پخت رزین اپوکسی نیز دچار تغییر شد [۸]. وجود نانوذرهای سیلیکا، سرعت واکنش در مراحل اولیه پخت را افزایش می‌دهد [۹]. در این پژوهش، نانوذرهای سیلیکا با گروه‌های عاملی مناسب سطح اصلاح و به رزین اپوکسی افزوده شدند. واکنش پخت و رفتار شبکه‌ای شدن سامانه‌ها با آزمون گرمایی DSC بررسی و در مورد تغییرهای دمای اولیه و دمای اوج نمودارهای گرمازا و گرمای واکنش در نمونه‌های متفاوت بحث شد.

1. Differential scanning calorimetry (DSC)  
2. Thermogravimetric analysis (TGA)

## بخش تجربی

مواد

تترائیل اورتوسیلیکات (TEOS<sup>۱</sup>)، آمینوسیلان<sup>۲</sup>، گلوئاریدی آلدئید<sup>۳</sup> از شرکت مرک خریداری شد. رزین اپوکسی<sup>۴</sup> با قابلیت عملکرد در دمای بالا و مقاوم در برابر مواد شیمیایی و عامل پخت تری اتیل تترآمین<sup>۵</sup> هر دو از هگزایون آمریکا و دی متیل فرم آمید (DMF<sup>۶</sup>) به عنوان حلال از مرک آلمان خریداری شد. پلی اتیلن ایمین (PEI<sup>۷</sup>) پرشاخه با وزن مولکولی ۶۰۰۰۰ گرم بر مول از شرکت سیگما آلد ریچ تهیه شد.

### تولید و بررسی نانوذرها

مرحله اول: در ابتدا نانوذره های سیلیکا با روش استوهر سنتز شدند [۸]. در این روش ابتدا اتانول (۲۵ میلی لیتر) و محلول ۳۲ درصد آمونیاک (۱/۵ میلی لیتر) به مدت ۱۰ دقیقه مخلوط شدند. سپس، TEOS (۲ میلی لیتر) به مخلوط افزوده و ترکیب به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق با همزن مغناطیسی همزده شد. پودر سفید رنگ به دست آمده با اندازه ذره ها در مقیاس نانو با گریزانه (۶۰۰۰ دور در دقیقه و طی ۱۰ دقیقه) جمع آوری و چهار مرتبه با اتانول شسته شد. سپس نانوذره های سیلیکا به دست آمده به مدت ۵ ساعت در آن خلاء در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک شدند.

مرحله دوم: یک گرم از نانوپودر سیلیکا با ۵۰ میلی لیتر DMF مخلوط و به مدت ۵ دقیقه با همزن فراصوت همگن شد. سپس ۲ میلی لیتر آمینوسیلان به تدریج به مخلوط افزوده شد. مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس بازروانی و سپس فراورده تشکیل شده با گریزانه از محیط واکنش جدا شد. برای حذف مواد اولیه واکنش نداده از سطح ذره های تشکیل شده، فراورده با اتانول و آب یون زدوده شسته شد و به مدت ۳۵ ثانیه و دوباره از صافی عبور داده شد. در پایان، فراورده به مدت سه الی چهار ساعت در آن با دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد. نمونه SiO<sub>2</sub>-S برای شناسایی و ارزیابی روند اصلاح سطح نانوذره های سیلیکا با طیف سنجی فرورسرخ تبدیل فوریه و گرماسنجی روبشی تفاضلی، آماده شد. پس از انجام این مراحل حدود ۰/۵ گرم از ماده جامد پودری را برداشته (برای بررسی TGA) و باقی مانده آن را که حدود ۱/۹۳ گرم بود، داخل یک بشر ریخته و به آن ۱۰۰ میلی لیتر DMF افزوده شد. سپس، مخلوط به دست آمده به مدت پنج دقیقه با همزن فراصوت همزده شد. پس از آن، چهار میلی لیتر گلوئاریدی آلدئید (۵۰ درصد محلول در آب) در زیر هود به آن افزوده شد. ماده به دست آمده در دمای محیط با همزن مغناطیسی همزده شد تا مخلوط یکنواخت شود. پس از ۲۴ ساعت، مخلوط به دست آمده با گریزانه جدا شد. سپس، با اتانول و آب یون زدوده شسته و با کمک گریزانه دوباره جداسازی انجام شد. ماده جامد قهوه ای رنگ جدا شده در داخل آن با دمای ۷۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس خشک شد. سپس، مقدار کمی از ماده جامد خشک شده به عنوان SiO<sub>2</sub>-A برای بررسی پیوند گروه های آلی به سطح ذره ها تهیه شد.

1. Tetraethyl orthosilicate (TEOS)
2. Trimethoxy Silane (3- Aminopropyl)
3. Glutardialdehyde
4. EPON 828
5. Triethylenetetramine (TETA)
6. Dimethylformamide (DMF)
7. Polyethyleneimine (PEI)

مرحله سوم: ۱/۵ گرم از نانوذره‌های آماده شده در مرحله پیشین به ۵۰ میلی‌لیتر DMF و ۱/۵ گرم PEI افزوده و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. ماده به دست آمده با گریزانه جدا شد. سپس، فراورده با DMF شسته و دوباره به مدت پنج دقیقه گریزانه شد. برای جداسازی ناخالصی‌ها، ماده به دست آمده با اتانول شسته و با گریزانه جدا و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در آون خشک شد. ریخت‌شناسی نانوذره‌ها با میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شد. برای این کار، نانوذره‌ها در اتانول حدود ۱۵ تا ۳۰ دقیقه با فراصوت پراکنده شدند و سپس یک قطره از تعلیق به دست آمده روی یک شبکه پوشش داده شده با گرافیت قرار داده شد. نمونه‌های به دست آمده با تبخیر حلال خشک و با میکروسکوپ مدل Philips CM100 ساخت هلند در دمای اتاق تحت ولتاژ ۱۰۰ کیلوولت بررسی شدند. برای بررسی پیوندهای سطح با FTIR، یک درصد وزنی از نمونه‌های پودری به KBr خشک افزوده و تحت فشار به یک قرص با ضخامت ۱/۵ تا ۲ میلی‌متر و قطر ۱۵ میلی‌متر تبدیل شد. سپس، آزمون با طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه ساخت شرکت PerkinElmer کشور آمریکا مدل Spectrum One در گستره عدد موجی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰  $\text{cm}^{-1}$  با وضوح  $4 \text{ cm}^{-1}$  انجام شد. آزمون گرما وزن‌سنجی TGA برای بررسی رفتار گرمایی-وزنی نانوذره‌های سیلیکا خالص و اصلاح سطح شده و مقدار گروه‌های عاملی جفت شده با سطح و پایداری گرمایی نانوذره‌های سیلیکا با دستگاه PerkinElmer STA 6000 انجام شد. در این آزمون، نمونه‌ها با وزن تقریبی ۵ میلی‌گرم از ۳۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس با نرخ گرمایی ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه و تحت جریان نیتروژن با سرعت جریان ۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه گرما داده شدند.

#### تولید و بررسی نانوذره‌سازه

نانوذره‌سازه‌های اپوکسی شامل نانوذره‌های سیلیکا، سیلیکا اصلاح شده با سیلان ( $\text{SiO}_2\text{-S}$ ) و نانوذره‌های سیلیکا اصلاح شده با PEI ( $\text{SiO}_2\text{-PEI}$ ) بر پایه روش پیش رو تهیه شد. ۰/۱ درصد وزنی از نانوذره‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در اتانول با دستگاه فراصوت توزیع شد. مخلوط به دست آمده در همان شرایط به مدت ۱۵ دقیقه با مخلوط رزین اپوکسی ترکیب شد. سپس، برای اطمینان از اختلاط مناسب، مخلوط به دست آمده با همزن مکانیکی با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه ترکیب شد. برای خارج کردن حلال و حباب‌های هوای محبوس در ترکیب، نانوذره‌سازه به دست آمده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس و به مدت یک ساعت در آون خلاء قرار داده شد. کد نمونه‌های نانوذره‌سازه اپوکسی تهیه شده در جدول ۱ نشان داده شده‌اند.

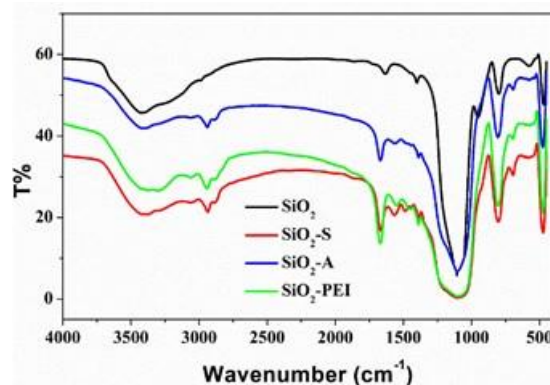
جدول ۱ که، نوع نانوذره‌ها و مقدار آن‌ها در تهیه نانوذره‌سازه‌های اپوکسی

کد نمونه	مقدار نانوذره (درصد وزنی)	نوع نانوذره
EP	۰/۱	-
EP-SiO <sub>2</sub>	۰/۱	نانوذره‌های سیلیکا
EP-SiO <sub>2</sub> -S	۰/۱	نانوذره‌های سیلیکا اصلاح شده با سیلان
EP-SiO <sub>2</sub> -A	۰/۱	نانوذره‌های سیلیکا اصلاح شده با گلو تاردی آلدهید
EP-SiO <sub>2</sub> -PEI	۰/۱	نانوذره‌های سیلیکا اصلاح شده با پلی اتیلن ایمین

نانوچندسازه‌های اپوکسی فرآورده و عامل پخت آمینی TETA با نسبت استوکیومتری در دمای اتاق مخلوط شدند. پس‌از آن، آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی با دستگاه مدل DSC4000 PerkinElmer برای بررسی تاثیر نانوذره‌های سیلیکا خالص و اصلاح‌شده بر رفتار پخت رزین اپوکسی/عامل پخت در شرایط غیرهم‌دما انجام شد. برای این منظور، رزین و عامل پخت در دمای اتاق و با نسبت وزنی ۱۰۰:۳۸ مخلوط شدند. مخلوط به‌دست‌آمده با وزن ۱۲ میلی‌گرم در پن آلومینیمی قرار داده شد و نیتروژن با جریان ۲۰ میلی‌لیتر بر دقیقه و در گستره دمایی ۱۵-۲۵۰ درجه سلسیوس به سامانه اعمال شد. نتیجه‌ها در حالت غیرهم‌دما برای تحلیل و مدل‌سازی پخت در چهار حالت با نرخ گرمایی متفاوت ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه سلسیوس بر دقیقه برای نمونه‌های اپوکسی، اپوکسی-نانوسیلیکا و نانوسیلیکا اصلاح‌شده بررسی شد. برای اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای<sup>۱</sup>، آزمون گرماسنجی با نرخ گرمایی ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه در سه مرحله انجام گرفت. مرحله اول شامل گرمایش نمونه تا ۲۵۰ درجه سلسیوس، مرحله دوم سرمایش تا ۲۰ درجه سلسیوس و مرحله آخر گرمایش دوباره تا دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس بود.

## نتیجه‌ها و بحث

طیف‌های FTIR نانوذره‌های سیلیکا خالص و اصلاح‌شده در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. نوارهای جذبی ناشی از ارتعاش نامتقارن Si-O ( $1095 \text{ cm}^{-1}$ )، ارتعاش نامتقارن Si-OH ( $952 \text{ cm}^{-1}$ ) و ارتعاش متقارن Si-O ( $799 \text{ cm}^{-1}$ ) نیز در جدول ۲ آورده شده‌اند. نوار پهن در گستره ۳۳۰۰ تا  $3500 \text{ cm}^{-1}$  می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (O-H) باشد. افزون‌براین، نوار مشاهده‌شده در ناحیه  $1632 \text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده ارتعاش خمشی مولکول‌های آب است. در مورد نانوذره‌های سیلیکا اصلاح‌شده، نوار دیده‌شده در  $1470 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی C-H مربوط می‌شود و ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن C-H آلیفاتیک به ترتیب در  $2842$  و  $2945 \text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است. افزون بر این، در مقایسه با نانو ذره‌های سیلیکا اصلاح‌نشده، شدت نوار مربوط به ارتعاش N-H در حدود  $1700 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد که به‌صورت چشم‌گیری افزایش یافته است. این باندها می‌توانند نشان‌دهنده پیوند بین نانوذره‌های سیلیکا و بسپار پرشاخه پلی‌اتیلن ایمین باشند. در طیف‌های نمونه‌های SiO<sub>2</sub>-S، SiO<sub>2</sub>-A و SiO<sub>2</sub>-PEI، پیدایش نوارهای جدیدی به ترتیب در ۱۵۹۵، ۱۷۲۵ و  $1775 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی N-H است. همچنین، نوارهای کششی متقارن و نامتقارن C-H آلیفاتیک به ترتیب در  $2956$  و  $3008 \text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است [۹ و ۱۰].

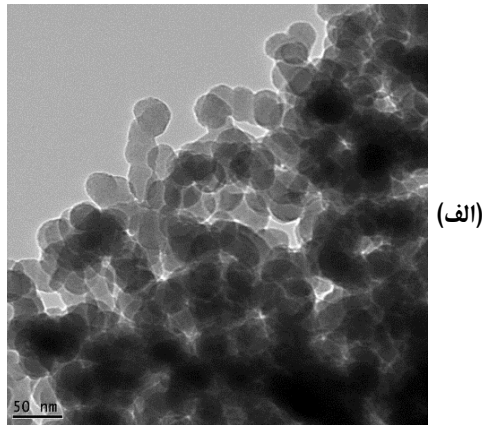


شکل ۱ طیف‌های FTIR نانوذره‌های سیلیکا و سیلیکا اصلاح‌شده

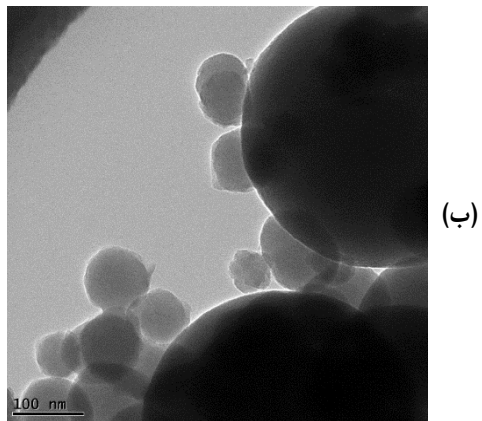
جدول ۲ نوارهای مربوط به ارتعاش‌های موجود در طیف‌های FTIR نانوذره‌های خالص سنتز و اصلاح‌شده و ارتعاش‌های مربوط [۹ و ۱۰]

نانوسیلیکا	
عدد موج (cm <sup>-1</sup> )	ارتعاش
۱۰۹۵	ارتعاش نامتقارن Si-O
۹۵۲	ارتعاش نامتقارن Si-OH
۷۹۹	ارتعاش متقارن Si-O
۳۳۰۰-۳۵۰۰	ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (O-H)
۱۶۳۲	ارتعاش خمشی مولکول‌های آب
نانوسیلیکا اصلاح‌شده	
۱۴۷۰	به ارتعاش کششی C-H
۲۸۴۲	ارتعاش کششی متقارن C-H آلیفاتیک
۲۹۴۵	ارتعاش کششی نامتقارن C-H آلیفاتیک
۱۵۹۵-۱۷۷۵	ارتعاش‌های پیوند N-H

تصویرهای TEM نانوذره‌های سیلیکا خالص و اصلاح‌شده با PEI در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. برپایه تصویرهای TEM نمونه‌ها (شکل ۲)، قطر ذره‌های سیلیکا در حدود ۵۰ نانومتر و برای نمونه سیلیکا اصلاح‌شده در حدود ۷۰ نانومتر به دست آمد که نشان‌دهنده تشکیل یک پوسته در اثر اصلاح سطح است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، شکل‌گیری چنین لایه‌ای در اطراف نانوذره‌ها یکنواخت نیست که نتیجه بزرگ و پرشاخه بودن مولکول‌های پلی‌اتیلن‌ایمین است. از سوی دیگر، مولکول‌های پلی‌اتیلن‌ایمین با غلظت نیتروژن بالا توانایی برقراری پیوند بین زنجیرها را نیز دارد. پیوند بین زنجیرها می‌تواند منجر به تغییر ضخامت لایه درشت‌مولکولی پلی‌اتیلن‌ایمین بر روی نانوذره‌های سیلیکا شود.



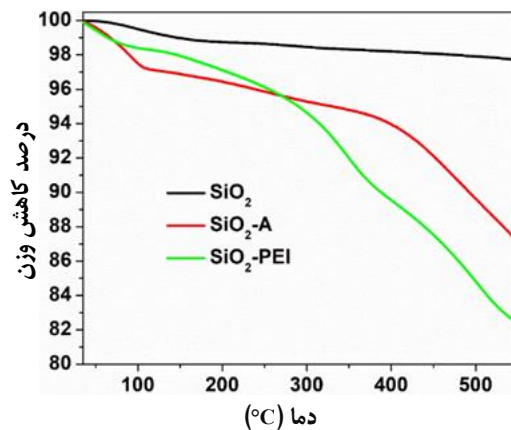
(الف)



(ب)

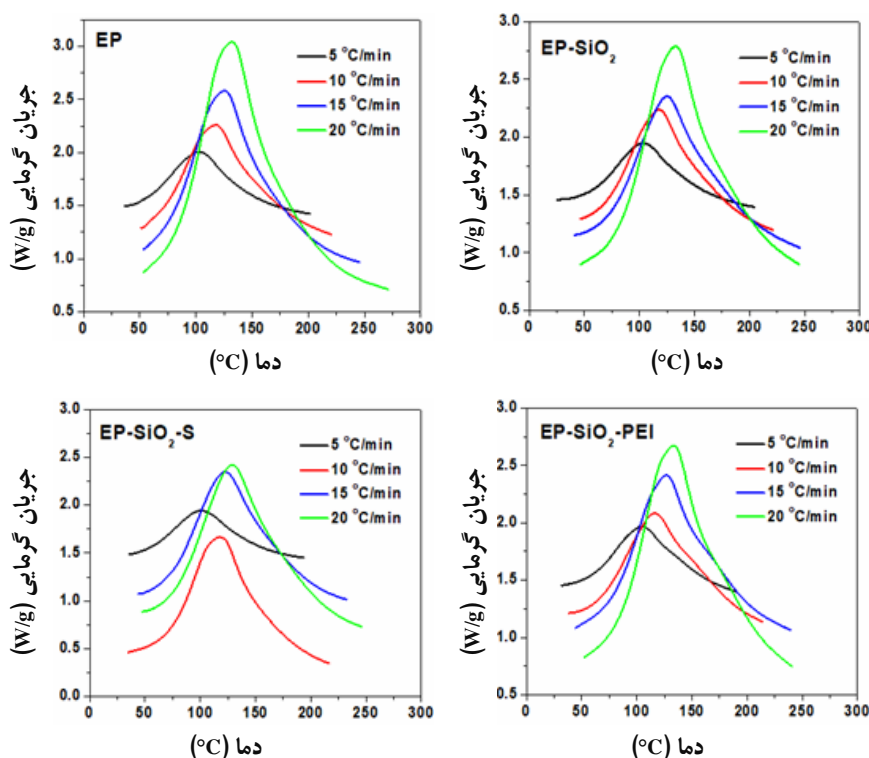
شکل ۲ تصویرهای TEM نانوسیلیکا (الف) و نانوسیلیکا اصلاح شده با PEI (ب)

رفتار گرمایی نانوذره‌های سیلیکا در حالت خالص و اصلاح شده با PEI در شکل ۳ نشان داده شده است. آزمون TGA تا ۶۰۰ درجه سلسیوس ادامه یافت و برپایه نتیجه‌های به دست آمده وزن نانوذره‌ها در انتهای آزمون ۲/۵ درصد کاهش پیدا کرد. در مقایسه با سیلیکا خالص، نانوذره‌های سیلیکا اصلاح شده به صورت  $\text{SiO}_2\text{-S}$ ، ۱۳ درصد و نانوذره‌های اصلاح شده  $\text{SiO}_2\text{-PEI}$ ، ۱۸ درصد کاهش وزن نشان دادند. مشاهده چنین تفاوتی در کاهش وزن را می‌توان به پیوند گروه‌های آلی بر سطح نانوذره‌ها نسبت داد [۱۰].



شکل ۳ نمودار تجزیه وزن سنجی گرمایی نمونه‌های سیلیکا، و نانوذره‌های سیلیکا اصلاح شده

DSC یک آزمون مناسب برای بررسی رفتار پخت یا شبکه‌ای شدن نمونه‌ها در شرایط گرمایشی متفاوت است. بنابراین، اثر افزودن نانوسیلیکا خالص و اصلاح‌شده بر فرایند پخت سامانه اپوکسی/آمین با آزمون غیرهمدمای DSC بررسی شد. برپایه گزارش‌های پژوهشگران، واکنش پخت در سامانه‌های حاوی اپوکسی/آمین قابلیت آن را دارد که به صورت خود-کاتالیستی پیشرفت کند. این امر حتی در حضور نانوذره‌ها نیز محتمل است که دلیل آن را می‌توان به آسان شدن فرایند حلقه‌گشایی اپوکسی با کمک گروه‌های O-H تولیدشده در جریان پخت نسبت داد [۱۱ و ۱۲]. نتیجه‌های آزمون DSC غیرهم‌دما برای بررسی نمونه‌های موردنظر در این مطالعه در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. بر پایه این شکل، همه نمونه‌ها در همه نرخ‌های گرمایی، تنها یک نمودار گرمازا با یک اوج نشان داده‌اند. بنابراین، می‌توان گفت واکنش پخت در همه نمونه‌ها از شرایط خودتسریع‌شونده گذشته است [۳ و ۱۰]. افزون بر آن، در همه نمونه‌ها می‌توان مشاهده کرد که با افزایش نرخ گرمادهی، همه اوج‌ها به دماهای بالاتر تمایل پیدا کرده‌اند که می‌تواند به مقدار بالاتری از انرژی سامانه و تحرک مولکولی بیشتر اشاره داشته باشد. بر این پایه، می‌توان روند تغییرهای ساختاری رزین اپوکسی طی فرایند تولید نانوجنس‌سازه (فعالیت گروه‌های واکنشگر موجود و نیز میزان تحرک مولکولی) را با تنظیم نرخ گرمایی مطالعه کرد [۳]. همان‌گونه که در نمودار گرمازای EP و EP-SiO<sub>2</sub> مشاهده شد، یک نوار در هر نمودار دمایی وجود دارد که با افزودن نانوذره‌های سیلیکا به سامانه اپوکسی/آمین دچار تغییر نشده است. بنابراین، می‌توان گفت چنین افزایشی موجب تغییر فرایند پخت نمی‌شود و باز شدن حلقه اپوکسی واکنش غالب است. داده‌های کمی آزمون DSC در جدول ۳ گزارش شده‌اند.



شکل ۴ نمودارهای DSC غیر هم‌دمای اپوکسی خالص و نانوجنس‌سازه‌های اپوکسی حاوی نانوذره‌های سیلیکا و سیلیکا اصلاح‌شده در نرخ‌های گرمادهی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه سلسیوس بر دقیقه



جدول ۳ ویژگی‌های پخت چندسازه‌های اپوکسی تهیه‌شده حاوی نانوذره‌های سیلیکا خالص و اصلاح‌شده طی آزمون DSC غیرهم‌دما

نمونه	نرخ گرمایی (°C/min)	دمای شروع (°C)	دمای اوج (°C)	دمای پایانی (°C)	بازه دمایی (°C)	گرمای پخت (J/g)
EP	۵	۳۲	۱۰۵	۱۹۰	۱۵۹	۴۲۶٫۲
	۱۰	۳۸	۱۱۶	۲۱۴	۱۷۶	۳۹۳٫۰
	۱۵	۴۵	۱۲۷	۲۳۹	۱۹۵	۴۰۹٫۰
	۲۰	۵۳	۱۳۴	۲۴۱	۱۸۸	۴۲۱٫۱
EP-SiO <sub>2</sub>	۵	۲۵	۱۰۳	۲۰۴	۱۷۹	۴۲۵٫۴
	۱۰	۴۷	۱۱۸	۲۲۱	۱۷۵	۴۱۲٫۸
	۱۵	۴۱	۱۲۵	۲۴۶	۲۰۵	۳۸۷٫۶
	۲۰	۴۷	۱۳۳	۲۴۵	۱۹۸	۴۲۶٫۳
EP-SiO <sub>2</sub> -S	۵	۳۶	۱۰۱	۱۹۳	۱۵۸	۳۷۱٫۰
	۱۰	۳۵	۱۱۷	۲۱۷	۱۸۲	۵۱۸٫۱
	۱۵	۴۴	۱۲۲	۲۳۲	۱۸۹	۳۸۲٫۴
	۲۰	۴۸	۱۲۹	۲۴۶	۱۹۸	۳۶۶٫۹
EP-SiO <sub>2</sub> -PEI	۵	۳۶	۱۰۳	۲۰۲	۱۶۶	۴۱۹٫۳
	۱۰	۵۱	۱۱۸	۲۲۱	۱۶۹	۴۱۷٫۱
	۱۵	۵۴	۱۲۶	۲۴۶	۱۹۲	۴۴۸٫۴
	۲۰	۵۳	۱۳۲	۲۷۱	۲۱۸	۵۰۲٫۷

نتیجه‌ها بیانگر آن است که دمای شروع و دمای اوج نیز با بالارفتن نرخ گرمادهی افزایش می‌یابند. دلیل این پدیده را می‌توان به افزایش انرژی جنبشی مولکول‌ها در نرخ‌های گرمایی بالاتر نسبت داد. همچنین، چون در نرخ‌های گرمایی بالا زمان کافی برای واکنش پخت اپوکسی/آمین وجود ندارد، برای جبران بازه زمانی محدود واکنش، قله‌های موجود در نمودار به دماهای بالاتر انتقال می‌یابند. به عبارت دیگر در نرخ‌های گرمایی پایین زمان بیشتری برای واکنش پخت وجود دارد. همچنین، با افزایش نانوذره‌های سیلیکا اصلاح‌شده با PEI، دمای شروع و دمای اوج نیز افزایش یافته‌اند. این افزایش در سامانه‌های اپوکسی/نانوسیلیکا و چندسازه اپوکسی/SiO<sub>2</sub>-PEI نشان می‌دهد که واکنش پخت آن‌ها به تأخیر افتاده است که به نقش کندکننده ناشی از ممانعت فضایی نانوذره‌ها در واکنش پخت رزین اپوکسی با آمین اشاره دارد [۱۴]. با مقایسه دماهای شروع و پایان در سامانه‌های EP-SiO<sub>2</sub>-PEI درمی‌یابیم که اصلاح سطح نانوسیلیکا با PEI موجب بالارفتن تفاضل دمایی، به‌ویژه در نرخ‌های گرمایی بالاتر شد. در این حالت می‌توان گفت که بیشترین تأثیر در ایجاد شبکه اپوکسی در مراحل پایانی تولید نانوجندسازه با درشت‌مولکول‌های متصل به سطح نانوسیلیکا رخ داده است. این روند می‌تواند حتی پس از شیشه‌ای شدن و واپایش‌گری فرایند نفوذ در واکنش پخت نیز انجام گیرد. با افزودن SiO<sub>2</sub>-PEI در سامانه، این ماده که دارای مقدارهای زیادی گروه N است، گرمای پخت را نسبت به اپوکسی و اپوکسی-نانوسیلیکا افزایش می‌دهد. این روند را می‌توان به واکنش غیراستوکیومتریک اپوکسی/آمین در حضور نانوذره‌های غنی از نیتروژن نسبت داد که درجه پیوندهای شبکه‌ای را در نرخ‌های گرمایی بالا، افزایش می‌دهند [۱۴]. دمای انتقال شیشه‌ای سامانه از اندازه‌گیری DSC با نرخ ۱۰ درجه‌سلسیوس در دقیقه در طول اسکن سوم به‌دست‌آمده است. برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده، همه

نانوچندسازه‌های تقویت‌شده با نانوسیلیکا، دمای انتقال شیشه‌ای بالاتری را در مقایسه با اپوکسی خالص پخت‌شده نشان می‌دهند. از آنجائی که دمای انتقال شیشه‌ای بسیار به تحرک زنجیره‌های بسیار بستگی دارد، می‌توان گفت افزایش دمای انتقال شیشه‌ای به پراکندگی یکنواخت نانوذرها در بستر اپوکسی و نیز برهم‌کنش گروه‌های عاملی بر سطح نانوذرها و بسیار اشاره دارد. از این‌رو، افزودن ۰/۱ درصد وزنی نانوسیلیکا اصلاح‌شده با PEI به سامانه، موجب افزایش به‌طور تقریبی دو درجه سلسیوس دمای انتقال شیشه‌ای در مقایسه با اپوکسی خالص می‌شود. چنین افزایشی به افزایش سطح تماس بین نانوسیلیکا و زنجیره‌های بسیار و در نتیجه تراکم بیشتر پیوندهای عرضی در حضور نانوسیلیکا غنی از نیتروژن فعال، نسبت داده می‌شود [۱۵].

## نتیجه‌گیری

هدف اصلی این پژوهش بررسی تاثیر ویژگی سطح نانوسیلیکا بر رفتار پخت رزین اپوکسی بود. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان‌دهنده تولید نانوذره‌های سیلیکا خالص و اصلاح‌شده با ابعاد حدود ۵۰ و ۷۰ نانومتر بود. نتیجه‌های آزمون DSC نشان‌دهنده تاثیر بسزای نرخ گرمایش اعمال‌شده بر پیشرفت واکنش پخت و شبکه‌ای‌شدن بود. در این حالت دمای شروع پخت در سامانه‌های اپوکسی حاوی نانوسیلیکا اصلاح‌شده با پلی‌اتیلن‌ایمین به دماهایی بالاتر منتقل شد که نشان‌دهنده ایجاد تاخیر در واکنش پخت است. افزایش قابل‌توجهی در گرمای واکنش با افزودن نانوسیلیکا اصلاح‌شده با پلی‌اتیلن‌ایمین مشاهده شد که نشان می‌دهد گروه‌های آمین و هیدروکسیل در سیلیکا اصلاح‌شده می‌توانند به‌صورت موثر در واکنش پخت شرکت کنند و موجب تسهیل پخت اپوکسی/آمین شوند. همچنین، برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده، افزودن نانوسیلیکا اصلاح‌شده موجب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای (حدود دو درجه سلسیوس) نسبت به بستر اپوکسی شد که می‌تواند بیانگر توزیع و برهم‌کنش مناسب و نیز تراکم بیشتر پیوندهای عرضی گروه‌های عاملی در سامانه باشد.

این پژوهش نشان داد که نانوذره‌های سیلیکا اصلاح‌شده با گروه‌های آمین و پلی‌اتیلن‌ایمین می‌توانند تاثیر بسزایی در بهبود ویژگی گرمایی و مکانیکی نانوچندسازه‌های اپوکسی داشته باشند. اصلاح سطح نانوذره‌های سیلیکا، پراکنش یکنواخت‌تر آن‌ها در بستر اپوکسی را تسهیل کرده و موجب افزایش گرمای واکنش پخت و دمای انتقال شیشه‌ای اپوکسی شد.

## مراجع

- [1] Ogrodowska K, Urbański M. Nanosilica modification of epoxy matrix in hybrid basalt - carbon FRP bars - impact on microstructure and mechanical properties. *Materials*. 2023;16(5):1912. doi: [org/10.3390/ma16051912](https://doi.org/10.3390/ma16051912)
- [2] Sprenger S. Nanosilica-toughened epoxy resins. *Polymers*. 2020;12(8):1777. doi: [org/10.3390/polym12081777](https://doi.org/10.3390/polym12081777)
- [3] Li ZX, Xiang YS, Ran Y. Well-dispersed silica nanoparticle-reinforced epoxy vitrimer composites prepared by dynamic crosslinking. *Journal of Materials Science*. 2023;58:17470-82. doi: [org/10.1007/s10853-023-09126-7](https://doi.org/10.1007/s10853-023-09126-7)
- [4] Rudra M, et al. Existence of nearest-neighbor and variable range hopping in Pr<sub>2</sub>ZnMnO<sub>6</sub> oxygen-intercalated pseudocapacitor electrode. *Materials Chemistry and Physics*. 2021;258:123907. doi: [org/10.1016/j.matchemphys.2020.123907](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123907)

- [5] Sethi SM, Singh G, Sharma R, Kaith BS, Sharma N, et al. Fluorescent hydrogel of chitosan and gelatin cross-linked with maleic acid for optical detection of heavy metals. *Journal of Applied Polymer Science*. 2022;139(15):51941. doi: **10.1002/app.51941**
- [6] Imran M, Mahendran M. Fire behaviour of CFRP strengthened short SHS steel columns with and without insulation. *Composites Part B: Engineering*. 2020;193:108016. doi:**10.1016/j.compositesb.2020.108016**
- [7] Rosso P, Ye L. Epoxy/Silica Nanocomposites: Nanoparticle-Induced Cure Kinetics and Microstructure. *Macromolecular Rapid Communications*. 2007;28(1):121-6. doi: **org/10.1002/marc.200600588**
- [8] Yang CF, Wang LF, Wu SM, Su CC. Characterization and curing kinetics of epoxy/silica nano-hybrids. *Materials*. 2015;8:7032-40. doi:**org/10.3390/ma8105357**
- [9] Beganskiene A, Sirutkaitis V, Kurtinaitiene M, Juskenas R, Kareiva A. FTIR, TEM and NMR investigations of Stöber silica nanoparticles. *Materials Science*. 2004;10:287-90.
- [10] Tari F, Zarrinpashne S, Ruzbehani A, Shekarriz M. Modified and systematic synthesis of zinc oxide-silica composite nanoparticles with optimum surface area as a proper H<sub>2</sub>S sorbent. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2016;95:737-43. doi: **org/10.1002/cjce.22697**
- [11] Jouyandeh M, Ganjali MR, Seidi F, Xiao H, Saeb MR. Nonisothermal cure kinetics of epoxy/polyvinylpyrrolidone functionalized superparamagnetic nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites: Effect of Zn and Mn doping. *Journal of Composites Science*. 2020;4(2):55. doi: **10.3390/jcs4020055**
- [12] Saeb MR, Najafi F, Bakhshandeh E, Khonakdar HA, Mostafaiyan M, Simon F, et al. Scheffler C. Highly curable epoxy/MWCNTs nanocomposites: An effective approach to functionalization of carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*. 2015;259:117-25. doi: **org/10.1016/j.cej.2014.07.116**
- [13] Saeb MR, Rastin H, Nonahal M, Ghaffari M, Jannesari A, Formela K. Cure kinetics of epoxy/MWCNTs nanocomposites: Nonisothermal calorimetric and rheokinetic techniques. *Journal of Applied Polymer Science*. 2017;134:45221-31. doi: **org/10.1002/app.45221**
- [14] Pramanik M, Fowler EW, Rawlins JW. Cure kinetics of several epoxy-amine systems at ambient and high temperatures. *Journal of Coating Technology Research*. 2014;11:143-57. doi.org/10.1007/s11998-013-9565-4
- [15] Atousa A, Shojaei A, Bagheri R. Cure kinetics of nanodiamond-filled epoxy resin: Influence of nanodiamond surface functionality. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015;54(36):8954-8962. doi: **10.1021/acs.iecr.5b01858**

# Assessing the crosslinking behavior of epoxy-based nanocomposites containing silica nanoparticles modified by highly-branched amine groups

Z. Hatami Ramsheh<sup>1,\*</sup>, K. Didehban<sup>2,\*</sup>, M.R. Saeb<sup>3</sup>

1. PhD Student of Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran.

2. Professor of Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran.

3. Professor of Department of Resin and Additives, Institute for Paint Science and Technology, Tehran, Iran.

**Abstract:** The aim of this research was to study the effect of incorporation of functionalized silica nanoparticles on the curing behavior of the epoxy-based nanocomposites. Thus, first nanosilica was prepared by using Stober method and then modified by attaching surface hydroxyl groups to silane. Glutardialdehyde was also attached as well. It was followed by attachment of highly branched polyethyleneimine (PEI) to the surface of the nanoparticles. The resulting structures were characterized using transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that spherical silica nanoparticles with size of 50 (bare) and 70 nm (surface-modified) were successfully synthesized. The amine and hydroxyl groups in modified silica structures actively participated in curing process and facilitated the curing mechanism of epoxy/amine system. Addition of silane-modified nanoparticles increased the activation energy, while application of PEI-modified nanosilica improved the density of the epoxy network. Due to the increase of viscosity of the system, the activation energy of epoxy system was also increased. Addition of 0.1 wt.% pure and surface-modified nanosilica also increased the glass transition temperature values from 82 to 84.7 °C for PEI-modified silica nanoparticles. This study showed that modified silica nanoparticles could provide significant improvement in thermal and mechanical properties of epoxy nanocomposites. These findings showed the improvement of the baking processes and increase the efficiency of nanocomposite materials.

**Keywords:** Epoxy, Nanosilica, Crosslinking, Surface modification, Nanocomposite.

\* Corresponding author Email: kh\_didehban@pnu.ac.ir & m.hatami6215@gmail.com