


بررسی رفتار شبکه‌ای شدن نانوچندسازه‌های برپایه اپوکسی حاوی نانوذره‌های سیلیکا اصلاح شده با گروه‌های پرشاخه آمین

زهرا حاتمی رامشه^{۱*}، خدیجه دیده‌بان^{۲*} و محمدرضا صائب^۳

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.

دریافت: اردیبهشت ۱۴۰۲ بازنگری: آذر ۱۴۰۲ پذیرش: آذر ۱۴۰۲

 <https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1044830>

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 تاردی آلدئید 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 طیف-سنجی 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 ۰/۱ 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.

مقدمه

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 نانوذره‌های سیلیکا، سرعت واکنش در مراحل اولیه پخت را افزایش می‌دهد [۹]. در این پژوهش، نانوذره‌های سیلیکا با گروه‌های عاملی مناسب سطح اصلاح و به رزین اپوکسی افزوده شدند. واکنش پخت و رفتار شبکه‌ای‌شدن سامانه‌ها با آزمون گرمایی DSC بررسی و در مورد تغییرهای دمای اولیه و دمای اوج نمودارهای گرمای و گرمای واکنش در نمونه‌های متفاوت بحث شد.

بخش تجربی

مواد

تترااتیل‌اورتوسیلیکات (TEOS^۳)، آمینوسیلان^۴، گلوئاردی‌آلدهید^۵ از شرکت مرک خریداری شد. رزین اپوکسی^۶ با قابلیت عملکرد در دمای بالا و مقاوم در برابر مواد شیمیایی و

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 نانوذره‌ها در بستر اپوکسی است. نانوذره‌های سیلیکا به دلیل سطح ویژه بالا و قابلیت اصلاح سطح، به عنوان پرکننده‌های موثر در بهبود ویژگی نانوچندسازه‌های اپوکسی استفاده می‌شوند [۲]. اصلاح سطح نانوذره‌های سیلیکا با گروه‌های آلی مناسب، پراکنش و توزیع این نانوذره‌ها 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^۱) برای مطالعه رفتار شبکه‌ای‌شدن سامانه‌ها استفاده می‌شود [۵ و ۶]. نانوذره‌های سیلیکا به دلیل قیمت مناسب و سطح ویژه بالا، ویژگی مکانیکی و پایداری رزین‌های اپوکسی را افزایش می‌دهند [۷]. برپایه مطالعه‌های پژوهشگران، استفاده از نانوذره‌های کلوییدی سیلیکا به عنوان پرکننده نانوچندسازه‌های اپوکسی موجب بهبود فرایند حلقه‌گشایی بین رزین و سیلیکا می‌شود. در این حالت بررسی‌های تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA^۲) 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].

^۱ Differential scanning calorimetry (DSC)

^۳ Tetraethyl orthosilicate (TEOS)

^۵ Glutardialdehyde

^۲ Thermogravimetric analysis (TGA)

^۴ Trimethoxy Silane (3- Aminopropyl)

^۶ EPON 828

بررسی رفتار شبکه‌ای شدن نانو چند سازه‌های بر پایه اپوکسی ...

عامل پخت تری‌اتیل‌تتراآمین^۱ هر دو از هگزایون آمریکا و دی‌متیل‌فرم‌آمید (DMF^۲) به‌عنوان حلال از مرک آلمان خریداری شد. پلی‌اتیلن‌ایمین (PEI^۳) پرشاخه با وزن مولکولی ۶۰۰۰۰ گرم بر مول از شرکت سیگما آلد ریچ تهیه شد.

تولید و بررسی نانوذره‌ها

مرحله اول: در ابتدا نانوذره‌های سیلیکا با روش استویر سنتز شدند [۸]. در این روش ابتدا اتانول (۲۵ میلی‌لیتر) و محلول ۳۲ درصد آمونیاک (۱/۵ میلی‌لیتر) به مدت ۱۰ دقیقه مخلوط شدند. سپس، TEOS (۲ میلی‌لیتر) به مخلوط افزوده و ترکیب به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق با همزن مغناطیسی - هم‌زده شد. پودر سفید رنگ به‌دست‌آمده با اندازه ذره‌ها در مقیاس نانو با گریزانه (۶۰۰۰ دور در دقیقه و طی ۱۰ دقیقه) جمع‌آوری و چهار مرتبه با اتانول شسته شد. سپس نانوذره‌های سیلیکا به‌دست‌آمده به مدت ۵ ساعت در آن خلاء در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک شدند.

مرحله دوم: یک گرم از نانو پودر سیلیکا با ۵۰ میلی‌لیتر DMF مخلوط و به مدت ۵ دقیقه با همزن فراصوت همگن شد. سپس ۲ میلی‌لیتر 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 ذره‌های تشکیل شده، فراورده با اتانول و آب یون‌زدوده 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 SiO₂-S برای شناسایی و ارزیابی روند اصلاح سطح نانوذره‌های سیلیکا با طیف‌سنجی فرسرخ 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 باقی‌مانده آن را که حدود ۱/۹۳ گرم بود، داخل

یک بشر ریخته و به آن ۱۰۰ میلی‌لیتر DMF افزوده شد. سپس، مخلوط به‌دست‌آمده به مدت پنج دقیقه با همزن فراصوت هم‌زده شد. پس از آن، چهار میلی‌لیتر گلو تاردی آلدهید (۵۰ درصد محلول در آب) در زیر هود به آن افزوده شد. ماده به‌دست‌آمده در دمای محیط با همزن مغناطیسی هم‌زده شد تا مخلوط یکنواخت شود. پس از ۲۴ ساعت، مخلوط به‌دست‌آمده با گریزانه جدا شد. سپس، با اتانول و آب یون‌زدوده شسته و با کمک گریزانه دوباره جداسازی انجام شد. ماده جامد قهوه‌ای رنگ جدا شده در داخل آن با دمای ۷۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس خشک شد. سپس، مقدار کمی از ماده جامد خشک‌شده به‌عنوان SiO₂-A برای بررسی پیوند گروه‌های آلی به سطح ذره‌ها تهیه شد.

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 به‌دست‌آمده با گریزانه جدا شد. سپس، فراورده با DMF شسته و دوباره به مدت پنج دقیقه گریزانه شد. برای جداسازی ناخالصی‌ها، ماده به‌دست‌آمده با اتانول شسته و با گریزانه جدا و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در آن 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 - دست‌آمده روی یک شبکه پوشش داده‌شده با گرافیت قرار داده شد. نمونه‌های به‌دست‌آمده 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 فرسرخ تبدیل فوریه ساخت شرکت PerkinElmer کشور آمریکا مدل Spectrum One در

^۱. Triethylenetetramine (TETA)

^۲. Dimethylformamide (DMF)

^۳. Polyethyleneimine (PEI)

نانوچندسازه‌های اپوکسی فراورده و عامل پخت آمینی TETA با نسبت استوکیومتری در دمای اتاق مخلوط شدند. پس‌از آن، آزمون گرماسنجی روشی 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^۱، 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 cm^{-1})، ارتعاش نامتقارن Si-OH (cm^{-1})^۱ (۹۵۲) و ارتعاش متقارن Si-O (799 cm^{-1}) نیز در جدول ۲ آورده شده‌اند. نوار پهن در گستره ۳۳۰۰ تا 3500 cm^{-1} می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (O-H) باشد. افزون‌براین، نوار مشاهده‌شده در ناحیه 1633 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش خمشی مولکول‌های آب است. در مورد نانوذره‌های سیلیکا اصلاح‌شده، نوار دیده‌شده در 1470 cm^{-1} به ارتعاش کششی C-H مربوط می‌شود و ارتعاش‌های کششی متقارن و

گستره عدد موجی ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} با وضوح 4 cm^{-1} انجام شد. آزمون گرما وزن‌سنجی TGA برای بررسی رفتار گرمایی-وزنی نانوذره‌های سیلیکا خالص و اصلاح‌شده و مقدار گروه‌های عاملی جفت‌شده با سطح و پایداری گرمایی نانوذره-های 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 نانوچندسازه

نانوچندسازه‌های اپوکسی شامل نانوذره‌های سیلیکا، سیلیکا اصلاح‌شده با سیلان (SiO₂-S) و نانوذره‌های سیلیکا اصلاح‌شده با PEI (SiO₂-PE) برپایه روش پیش رو تهیه شد. ۰/۱ درصد وزنی از نانوذره‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در اتانول با دستگاه فراصوت توزیع شد. مخلوط به‌دست‌آمده در همان شرایط به مدت ۱۵ دقیقه با مخلوط رزین اپوکسی ترکیب شد. سپس، برای اطمینان از اختلاط مناسب، مخلوط به‌دست‌آمده 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، نانوچندسازه به‌دست‌آمده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس و به مدت یک ساعت در آون خلاء قرار داده شد. کد نمونه‌های نانوچندسازه اپوکسی تهیه‌شده در جدول ۱ نشان داده شده‌اند.

جدول ۱ کد، نوع نانوذره‌ها و مقدار آن‌ها در تهیه نانوچندسازه‌های اپوکسی

| نوع نانوذره | مقدار نانوذره (درصد وزنی) | کد نمونه |
|--|---------------------------|--------------------------|
| - | ۰/۸ | EP |
| نانوذره‌های سیلیکا | ۰/۸ | EP-SiO ₂ |
| نانوذره‌های سیلیکا اصلاح‌شده با سیلان | ۰/۸ | EP-SiO ₂ -S |
| نانوذره‌های سیلیکا اصلاح‌شده با گلو تاردی‌آلدهید | ۰/۸ | EP-SiO ₂ -A |
| نانوذره‌های سیلیکا اصلاح‌شده با پلی‌اتیلن‌ایمین | ۰/۸ | EP-SiO ₂ -PEI |

¹ Glass transition temperature

بررسی رفتار شبکه‌ای شدن نانو چند سازه‌های بر پایه اپوکسی ...

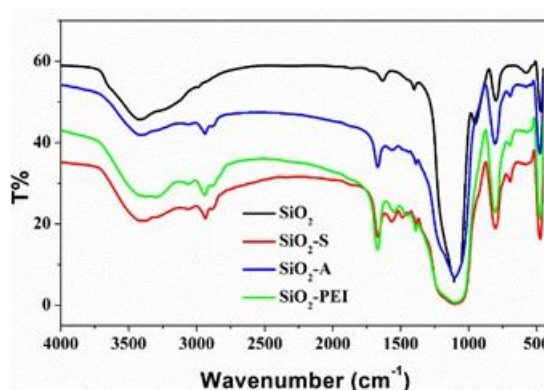
می‌تواند منجر به تغییر ضخامت لایه درشت‌مولکولی پلی‌اتیلن-ایمین بر روی نانوذره‌های سیلیکا شود.

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 ⁻¹) | 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 |

رفتار گرمایی نانوذره‌های سیلیکا در حالت خالص و اصلاح‌شده با PEI در شکل ۳ نشان داده شده است. آزمون TGA تا ۶۰۰ درجه سلسیوس ادامه یافت و برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده وزن نانوذره‌ها در انتهای آزمون ۲٫۵ درصد کاهش پیدا کرد. درمقایسه با سیلیکا خالص، نانوذره‌های سیلیکا اصلاح‌شده به‌صورت SiO₂-S، ۱۳ درصد و نانوذره‌های اصلاح‌شده SiO₂-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].

نامتقارن C-H آلیفاتیک به‌ترتیب در ۲۸۴۲ و ۲۹۴۵ cm⁻¹ قابل مشاهده است. افزون بر این، در مقایسه با نانو ذره‌های سیلیکا اصلاح‌نشده، شدت نوار مربوط به ارتعاش N-H در حدود ۱۷۰۰ cm⁻¹ مشاهده شد که به‌صورت چشم‌گیری افزایش یافته است. این باندها می‌توانند نشان‌دهنده پیوند بین نانوذره‌های سیلیکا و بسیار پرشاخه پلی‌اتیلن‌ایمین باشند. در طیف‌های نمونه‌های SiO₂-S، SiO₂-A، SiO₂-PEI و SiO₂-PEI، پیدایش نوارهای جدیدی به‌ترتیب در ۱۷۲۵، ۱۵۹۵، ۱۷۷۵ و ۱۷۷۵ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش خمشی N-H است. همچنین، نوارهای کششی متقارن و نامتقارن C-H آلیفاتیک به‌ترتیب در ۲۹۵۶ و ۳۰۰۸ cm⁻¹ قابل مشاهده است [۱۰].

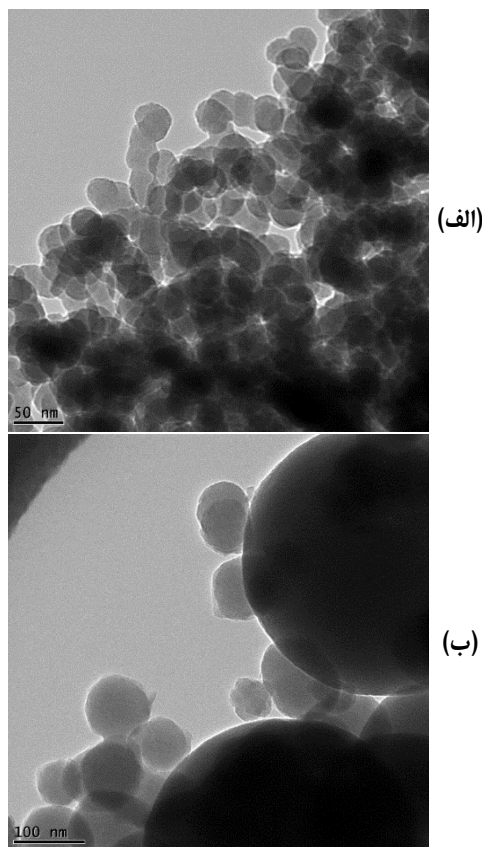


شکل ۱ طیف‌های FTIR نانوذره‌های سیلیکا و سیلیکا اصلاح‌شده

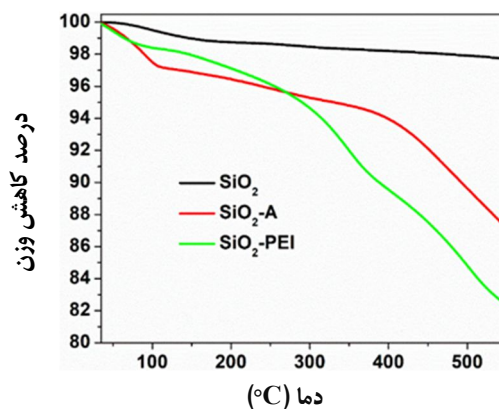
تصویرهای TEM نانوذره‌های سیلیکا خالص و اصلاح‌شده با PEI در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. برپایه تصویرهای TEM نمونه‌ها (شکل ۲)، قطر ذره‌های سیلیکا در حدود ۵۰ نانومتر و برای نمونه سیلیکا اصلاح‌شده در حدود ۷۰ نانومتر به‌دست‌آمد که نشان‌دهنده تشکیل یک پوسته در اثر اصلاح سطح است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود،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

بررسی فرایند پخت

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]. افزون‌برآن، 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 نانوچندسازه (فعالیت گروه‌های واکنشگر موجود و نیز میزان تحرک مولکولی) را با تنظیم نرخ گرمایی مطالعه کرد [۳]. همان‌گونه که در نمودار گرمازای EP و $EP-SiO_2$ 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.

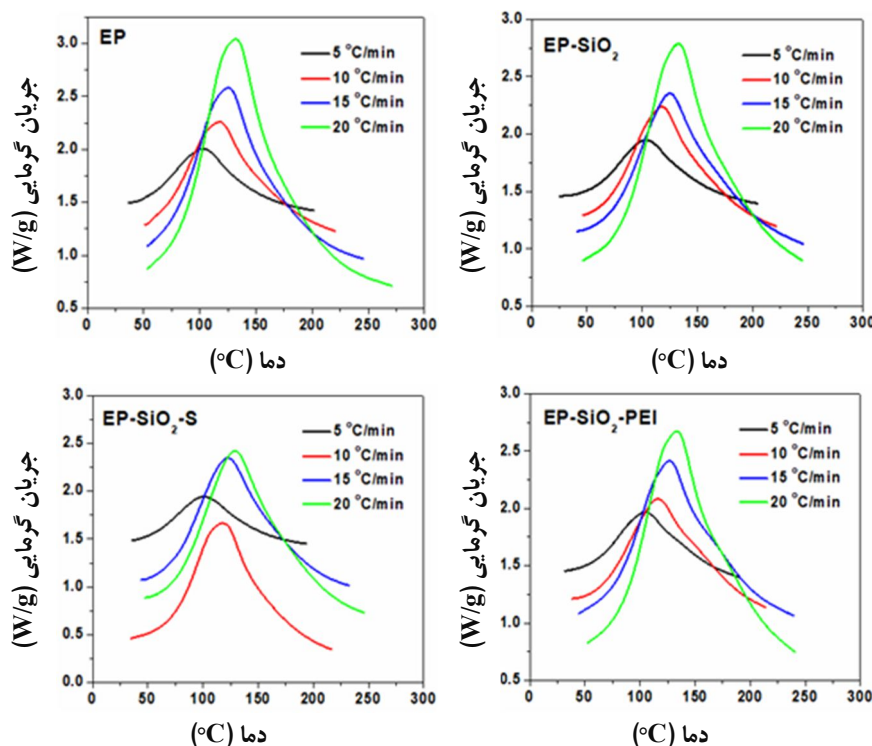


ادامه شکل ۲ تصویرهای TEM نانوسیلیکا (الف) و نانوسیلیکا اصلاح‌شده با PEI (ب)



شکل ۳ نمودار تجزیه وزن‌سنجی گرمایی نمونه‌های سیلیکا، و نانوذره‌های سیلیکا اصلاح‌شده

بررسی رفتار شبکه‌ای شدن نانو چند سازه‌های بر پایه اپوکسی ...



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

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-SiO₂-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 تاثیر در ایجاد شبکه اپوکسی در مراحل پایانی تولید نانوچندسازه 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 SiO₂-PEI در سامانه، این ماده که دارای مقادیر زیادی گروه N است، گرمای پخت را نسبت به اپوکسی و اپوکسی-نانوسیلیکا افزایش می‌دهد. این روند را

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. به‌عبارت 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-SiO₂-PEI نشان می‌دهد که واکنش پخت آن‌ها به تاخیر افتاده است

می‌توان گفت افزایش دمای انتقال شیشه‌ای به پراکندگی یکنواخت نانوذره‌ها در بستر اپوکسی و نیز برهم‌کنش گروه‌های عاملی بر سطح نانوذره‌ها و بسیار اشاره دارد. از این رو، 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].

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 درجه سلسیوس در دقیقه در طول اسکن سوم به‌دست آمده است. برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده، همه نانوجنسازهای تقویت‌شده با نانوسیلیکا، دمای انتقال شیشه‌ای بالاتری را در مقایسه با اپوکسی خالص پخت‌شده نشان می‌دهند. از آنجائی‌که دمای انتقال شیشه‌ای بسیار به تحرک زنجیره‌های بسیار بستگی دارد،

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 ₂ | 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 ₂ -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 ₂ -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 |

بررسی رفتار شبکه‌ای شدن نانو چند سازه‌های بر پایه اپوکسی ...

نتیجه‌گیری

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 نانوجندسازه‌های 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.

هدف اصلی این پژوهش بررسی تاثیر ویژگی سطح نانوسیلیکا بر رفتار پخت رزین اپوکسی بود. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان‌دهنده تولید نانوذره‌های سیلیکا خالص و اصلاح-سطح‌شده 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 پلی‌اتیلن-ایمین مشاهده شد که نشان می‌دهد گروه‌های آمین و هیدروکسیل در سیلیکا اصلاح‌شده می‌توانند به‌صورت مؤثر در

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 Pr₂ZnMnO₆ 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](https://doi.org/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](https://doi.org/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](https://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](https://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 H₂S sorbent. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2016;95:737-43. doi: [org/10.1002/cjce.22697](https://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-Fe₃O₄ 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