

## مقاله پژوهشی

## مدلسازی تجربی و نظری سینتیک پخت نانو کامپوزیت های اپوکسی/نانوذرات الاستومری

محمدحسین کرمی<sup>۱</sup>، محمدرضا کلایی\*<sup>۲،۱</sup>، رامین خواجهی<sup>۱</sup>، امید مرادی<sup>۳</sup> و داود زارعی<sup>۱</sup>

۱- گروه مهندسی پلیمر، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی ۴۶۶-۱۹۵۸۵

۲- مرکز تحقیقات نانو، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی ۴۶۶-۱۹۵۸۵

۳- گروه شیمی، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی، شهر قدس، ایران، صندوق پستی ۳۷۴-۳۷۵۱۵

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۹/۲۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۱۱/۲۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۲/۲۰

### چکیده

در این پژوهش، به بررسی اثر مقادیر متفاوت (۱/۵، ۱، ۰/۵، ۰ درصد وزنی) از نانوذرات الاستومری بر مدلسازی سینتیک پخت رزین اپوکسی پرداخته شده است. در ابتدا برای بررسی پراکنش نانوذرات در رزین اپوکسی از آزمون SEM استفاده شد. برای برهمکنش احتمالی از FTIR استفاده شد و همچنین برای بررسی ویسکوزیته کمپلکس از آزمون رئومتر (Rheometry) در شرایط همدمای ۶۵، ۷۰ و ۷۵ °C استفاده شد. از آزمون DSC برای ارزیابی خواص حرارتی و مدلسازی سینتیک پخت در سه دمای متفاوت ۶۵، ۷۰ و ۷۵ °C در شرایط همدمای استفاده شد. بررسی ریخت‌شناسی نانو کامپوزیت‌های اپوکسی نشان داد که ظاهر نانوذرات الاستومری به صورت شکل کروی بوده و اندازه ذرات بین ۴۰ تا ۷۰ nm می‌باشد. نتایج طیف سنج مادون قرمز فوریه نشان داد که با ایجاد نانو کامپوزیت اپوکسی، طول موج گروه هیدروکسیل (O-H) افزایش می‌یابد که نشان از پیوند هیدروژنی بین رزین اپوکسی و نانوذرات الاستومری می‌باشد. نتایج آزمون رئومتر نشان داد که در دمای ۷۰ °C، ویسکوزیته کمپلکس نانو کامپوزیت ۱ و ۱/۵ درصد رفتار مشابه یکدیگر را دارند و در این دما ویسکوزیته کمپلکس نانو کامپوزیت‌های اپوکسی در مقایسه با دیگر دماها، کاهش پیدا کرده است. مدلسازی سینتیک پخت نانو کامپوزیت‌های اپوکسی بوسیله مدل‌های درج nام، کمال، و هوری مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج نشان داد که مدل درجه nام توافق بهتری با داده‌های آزمایشگاهی دارد و همچنین حضور ۰/۵ و ۱ درصد وزنی از نانوذرات الاستومری در رزین اپوکسی اثری فعال‌سازی رزین اپوکسی را کاهش می‌دهد.

**واژه‌های کلیدی:** رزین اپوکسی، نانوذرات الاستومری، DSC، رئومتر، FTIR، سینتیک پخت، مدل درجه nام.

### ۱- مقدمه

شده گفته می‌شود که اندازه نانوذرات کم تر از ۱۰۰ nm و دارای توزیع باریک می‌باشد. استفاده از این نوع نانوذرات در اختلاط با مواد دیگر، پراکنش را بهبود می‌بخشد و باعث افزایش خواص فیزیکی و مکانیکی می‌شود که به دلیل

نانوذرات الاستومری کامل شبکه‌ای شده به پودرهای لاتکس حاوی اندازه ذرات ریز که به صورت کامل پخت

\* عهده‌دار مکاتبات: محمدرضا کلایی

نشانی: دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، صندوق پستی ۴۶۶-۱۹۵۸۵

تلفن: ۰۲۱-۸۸۸۳۳۱۰۴، دورنگار: ۰۲۱-۸۸۸۳۰۰۱۲، پست الکترونیکی: mr\_kalae@azad.ac.ir

پیوندهای عرضی و درجه شبکه‌ای شدن این نوع نانوذرات می‌باشد [۱]. رزین‌های گرماسخت اپوکسی به دلیل مقاومت ضعیف در مقابل رشد ترک، نیازمند اضافه کردن مواد پلیمری دیگری به مانند نانوذرات آلی و معدنی برای افزایش چقرمگی می‌باشند و برای افزایش خاصیت ضدضربه‌سازی رزین‌های اپوکسی می‌توان از نانوذرات الاستومری، پلیمرهای گرمانرم و تقویت‌کننده‌های لاستیکی استفاده کرد [۱،۲]. بررسی افزودن نانوذرات الاستومری بر ساختارهای رزین‌های فنولیک، پلی‌لاکتیک اسید، پلی‌وینیل کلراید، و پلی‌پروپیلن نشان داد که چقرمگی، بهبود یافته و نانوذرات الاستومری به عنوان یک عامل تقویت‌کننده باعث افزایش خواص فیزیکی و مکانیکی نانو کامپوزیت‌های پلیمری می‌شود. استفاده از نانوذرات رایج باعث افزایش چقرمگی می‌شود ولی مقاومت گرمایی را کاهش می‌دهد که این اثرگذاری، مناسب طراحی نانو کامپوزیت‌ها نمی‌باشد ولی نانوذرات الاستومری می‌تواند دو عامل مهم، پراکنش مناسب و افزایش مقاومت گرمایی را هم‌زمان داشته باشد [۲-۴]. سینتیک پخت رزین فنولیک در حضور نانوذرات الاستومری بررسی شد و نتایج نشان داد که با افزودن ۵ درصد وزنی از نانوذرات الاستومری دارای گروه کربوکسیل، انرژی فعال‌سازی نانو کامپوزیت افزایش می‌یابد و درجه شبکه‌ای شدن کاهش می‌یابد [۵-۲]. در این راستا اثر پراکنش یک نوع نانوذره الاستومری تحت عنوان اتیل آکریلات بر پلیمر گرمانرم پلی‌لاکتیک اسید بررسی شد و نتایج نشان داد که با اضافه کردن مقادیر ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی از نانوذره الاستومری پراکنش خوبی بین این نوع نانوذرات و پلیمر گرمانرم صورت می‌پذیرد که دلیل آن چسبندگی خوب بین سطحی این دو ماده است اما ترکیب این دو ماده باعث کلوخه‌ای شدن نانوذرات با اندازه ۲۰۰ نانومتر می‌شود که به صورت یکسان پخش می‌شوند [۶،۷]. خواص فیزیکی و مکانیکی پلی‌پروپیلن با حضور نانوذرات الاستومری بررسی شد و نتایج نشان داد که در آزمون آنالیز مکانیکی دینامیکی (DMA)، با افزایش نانوذرات

الاستومری در درصدهای وزنی ۱۴ و ۲۲ درصد، نمودار فاکتور اتلاف پیک‌های دو قله‌ای دارد و با افزودن مقدار بیشتر نانوذرات الاستومری، پیک‌ها تمایل دارند به هم نزدیک‌تر شوند. این بدان معناست که نانوذرات الاستومری سازگاری خوبی با پلی‌پروپیلن دارند [۳]. خواص فیزیکی و مکانیکی نانو کامپوزیت پلی‌استایرن در حضور نانوذرات الاستومری از نوع SBR بررسی شده و نتایج نشان داد که با افزودن مقدار ۰/۱ تا ۰/۵ درصد وزنی از نانوذرات الاستومری، خواص مکانیکی و فصل مشترک دو ماده به علت افزایش چسبندگی فی‌مابین ماتریس و فیلر بهتر شده و افت خواص در اثر فرآیند کشش و حضور فیلر بهبود پیدا می‌کند [۸]. اثر نانوذرات پلیمری به مانند نانوذرات رس، نانو اکسید آهن، نانوسیلیکا و نانوگرافن اکساید بر سینتیک پخت رزین اپوکسی در بیشتر مطالعات منجر با توجه به نوع سخت‌کننده و گرید نانوذرات، باعث کاهش انرژی فعال‌سازی و افزایش سرعت واکنش پخت رزین اپوکسی شده است [۹-۱۴]. مدل‌سازی سینتیک پخت به دو روش، مدل‌دار (model fitting)، بدون مدل (model free) تقسیم‌بندی می‌شوند. در روش مدل‌دار مدل‌های متفاوتی بر داده‌های حاصل از آنالیز حرارتی برازش (curve fitting) می‌شوند، مدلی که بالاترین مجموع مربعات خطا ( $R^2$ ) را داشته باشد به عنوان بهترین مدل انتخاب می‌شود، و در این روش انرژی اکتیواسیون و درجه واکنش بدست می‌آید. در روش بدون مدل، فقط انرژی اکتیواسیون از شیب نمودار بدست می‌آید [۹]. بررسی سینتیک پخت آمیزه رزین اپوکسی/پلی‌استر در حضور نانوذرات کربنات کلسیم نشان داد که افزودن ۵ درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم به این آمیزه، باعث کاهش انرژی فعال‌سازی می‌شود [۱۰]. در پژوهشی دیگر، مطالعه سینتیک پخت نانو کامپوزیت‌های اپوکسی در حضور نانوذرات دو لایه هیدروکسی (LDH) نشان داد که حضور نانوذرات، آنتالپی کل ( $\Delta H_T$ ) واکنش را افزایش می‌دهد [۱۱]. بررسی سینتیک پخت نانو کامپوزیت‌های اپوکسی در حضور نانوالیاف کربن

نانوذرات بسیار شبکه‌ای (full vulcanized)، می‌باشند و خواص مطلوبی در رزین اپوکسی داشته است، بنابراین بررسی مدل‌های گوناگون سینتیک پخت می‌تواند ابزاری مفید برای تحلیل و توصیف و ارزیابی واکنش‌های احتمالی پخت باشد. با توجه پژوهش قبلی، که در مورد خواص فیزیکی و مکانیکی و پایداری گرمایی و سینتیک تخریب گرمایی نانو کامپوزیت‌های اپوکسی در حضور نانوذرات الاستومری شبکه‌ای شده بوده است و مورد ارزیابی قرار گرفته است و همچنین بیان این مسئله که در صورتی که نانو کامپوزیت‌های اپوکسی پخت نامناسبی داشته باشند، خواص فیزیکی و مکانیکی دچار افت خواهد شد و این موضوع نشان‌دهنده اهمیت بررسی سینتیک پخت نانو کامپوزیت‌های اپوکسی می‌باشد. بنابراین، در ادامه این پژوهش به بررسی ریخت‌شناسی، برهمکنش‌های احتمالی، ویسکوزیته کمپلکس، خواص حرارتی و مدلسازی سینتیک پخت نانو کامپوزیت‌های اپوکسی پرداخته می‌شود.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

رزین اپوکسی ML-505 که بر پایه رزین اپوکسی بیس فنول A و سخت کننده HA-86 که پلی آمینی می‌باشد، از شرکت مهندسی مکرر تهیه شد. در ساختار این رزین از نوعی آلیفاتیک اپوکسی استفاده گردیده که ذاتا موجب افزایش چقرمگی و انعطاف پذیری محصول می‌گردد. در فرآیند تولید این نوع رزین اپوکسی از حلال‌ها و رقیق کننده‌های غیرواکنش گرا، استفاده نگردیده که موجب می‌شود که ساختار پلیمری محصول پایدار باقی بماند و دچار هیچگونه تغییرات حجمی و وزنی نگردد. نانوذرات الاستومری فوق شبکه‌ای UFNBRP مورد مصرف از نوع NBR از پژوهشگاه تحقیقاتی SINOPEC Beijing تهیه شد و اندازه سایز نانوذرات کمتر از ۱۰۰ nm با توزیع باریک بوده است. آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مدل Vegall ساخت شرکت Tescan جمهوری چک و با ولتاژ ۲۰ kV و بزرگنمایی‌های ۴۰۰۰۰ و ۷۵۰۰۰ گرفته شد. برای بررسی

بررسی شده و نتایج نشان داد که با اضافه کردن نانوالیاف سرعت واکنش پخت افزایش می‌یابد و در مراحل شروع واکنش، انرژی فعال‌سازی نانو کامپوزیت نسبت به نمونه رزین اپوکسی کاهش می‌یابد و سرعت واکنش پخت کاهش می‌یابد [۱۲]. مطالعه سینتیک پخت نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانوذرات رس و دی آمینو دی فنیل متان، بررسی شد و نتایج نشان داد که حضور نانوذرات اثر قابل توجهی بر انرژی فعال‌سازی در طول فرآیند پخت داشته باشد [۱۳]. آگاهی از رفتار پخت رزین‌های اپوکسی برای دستیابی به هر پیشرفتی در کیفیت پخت آن‌ها، ضروری است. از آنجا که گرمای واکنش پخت وابسته به سرعت تبدیل است، بررسی دقیق سینتیک پخت، راه‌حلی برای غلبه بر مشکلات گرمایی و شیمیایی است که طی واکنش پخت رخ می‌دهد از این رو داشتن درکی درست از زمان مورد نیاز برای پخت کامل یا درصدی از پخت در دمایی خاص برای دستیابی به خواص مطلوب بسیار مفید خواهد بود [۱۴-۱۷]. کلایی و همکارانش در مطالعات قبلی به بررسی اثر خواص فیزیکی، مکانیکی و حرارتی پوشش‌های اپوکسی در حضور نانوذرات الاستومری پرداختند. نتایج تحقیق نشان داد که با افزایش درصد نانوذرات الاستومری، خواص ساختاری و خواص مکانیکی مانند استحکام ضربه و استحکام کشش بهبود قابل توجهی یافته‌اند [۱۸]. در پژوهشی دیگر، بررسی پایداری گرمایی و تخریب گرمایی نانو کامپوزیت‌های اپوکسی در حضور نانوذرات الاستومری نشان داد که این نوع نانوذرات باعث افزایش دمای بیشینه تخریب گرمایی رزین‌های اپوکسی می‌شوند [۳]. در این پژوهش به بررسی مطالعه خواص حرارتی، ویسکوزیته کمپلکس و مدلسازی سینتیک پخت نانو کامپوزیت‌های اپوکسی در حضور مقادیر مختلف (۱/۵، ۱، ۰/۵، ۰ درصد وزنی) از نانوذرات الاستومری به روش DTA پرداخته شده است. تاکنون سینتیک پخت نانو کامپوزیت‌های اپوکسی در حضور نانوذرات الاستومری شبکه‌ای شده بررسی نشده، و این مطلب که این نوع

مطالعه سینتیک پخت می تواند کیفیت محصول نهایی را افزایش دهد [۱۹،۲۰].

تعاریف زیر به صورت ثابت در مدل های ارائه شده استفاده می شود،  $\alpha$  (درجه پخت)،  $t$  (زمان واکنش) و  $Q$  (شار گرمایی ویژه) و  $T$  (دما) و  $E_a$  (انرژی فعال سازی) و  $n, m$  پارامترهای سینتیک پخت می باشند.

در معادله شماره (۱)، سرعت واکنش پخت  $\frac{d\alpha}{dt}$  متناسب با شار گرمایی مخصوص ( $Q$ ) است.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{Q}{\Delta H} \quad (1)$$

که در آن  $\Delta H$  گرمای واکنش پخت است و درجه پخت ( $\alpha$ ) به آسانی از انتگرال جزیی منحنی هم دما یا غیر هم دما بدست می آید. در معادله شماره (۲)، سرعت واکنش پخت به شکل زیر بیان می شود:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T).f(\alpha) \quad (2)$$

ثابت سرعت واکنش پخت و وابسته به دما و  $f(\alpha)$  تابع مدل سینتیکی است. ثابت سرعت در معادله شماره ۳ به شکل معادله آرنیوس نوشته می شود:

$$k(T) = A. \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

که  $A$  ضریب پیشنمایی و  $E_a$  پارامترهای سینتیکی مستقل از دما و درجه پخت هستند.

مدل های تجربی بسیاری برای توصیف مدلسازی سینتیک پخت رزین های گرماسخت بررسی شده اند که مهمترین آن ها در جدول ۱، نشان داده شده است. در این معادلات  $\alpha$  درجه پخت،  $K_1$  و  $K_2$  ثابت های سرعت واکنش و پارامترهای  $m$  و  $n$  نماهای واکنش پخت هستند و همچنین  $T_p$ ، دمای بیشینه پخت و  $R$  ثابت جهانی گازها می باشند [۱۲-۱۷،۳].

برهمکنش های احتمالی از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز مدل BRUKER مدل 27 Tensor در محدوده طول موج  $3500$  تا  $5000 \text{ cm}^{-1}$  استفاده شد. برای بررسی مطالعات رئولوژیکی از دستگاه رئومتر مدل MCR300، شرکت Anton Paar ساخت کشور اتریش استفاده شد و آزمون ها در دماهای متفاوت  $65$ ،  $70$ ،  $75^\circ \text{C}$  در شرایط هم دما صورت گرفت. برای مطالعه فرآیند پخت با استفاده از دستگاه گرماسنج رویی تفاضلی (DSC) مدل 200F-3 ساخت شرکت Netzsch آلمان استفاده شد. همچنین آزمون های حرارتی در دماهای  $65$ ،  $70$  و  $75^\circ \text{C}$  در شرایط هم دما انجام شد. برای هر آزمون  $2/5$  میلی گرم از نمونه در پن های آلومینیومی با درپوش سوراخ دار، تحت گاز نیتروژن با دبی  $50 \text{ ml/min}$  مورد آزمون قرار گرفت و اطلاعات مهمی از قبیل زمان آغاز پخت، زمان اوج منحنی گرمازا و نیز میزان گرمای واکنش از این آزمون استخراج گردید.

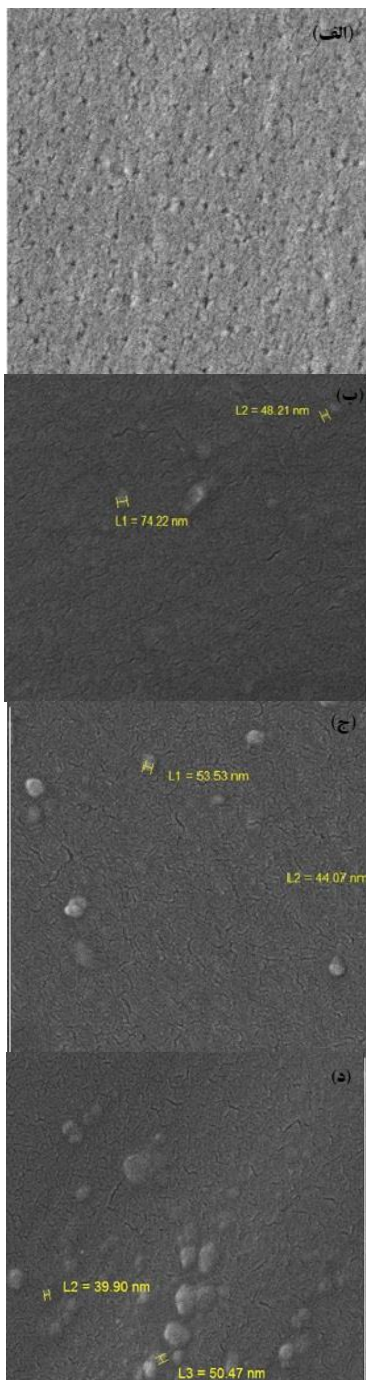
با توجه به ترکیب مورد نظر، مقدار معینی ( $1/5$ ،  $1$ ،  $0/5$ ، درصد وزنی) از نانوذرات الاستومری نوع NBR توسط ترازو وزن گردید. در ابتدا حدود  $20$  دقیقه، توسط همزن با سرعت  $2000$  دور/دقیقه با رزین اپوکسی پیش مخلوط شد، و مخلوط حاصل در حمام اولتراسونیک قرار داده شد و مجدد  $20$  دقیقه با هموژنایزر با سرعت چرخشی  $10000$  دور/دقیقه مخلوط و بعد از اضافه کردن سخت کننده به مدت  $2$  دقیقه با سرعت  $2000$  دور/دقیقه مخلوط شد. از آنجایی که نمونه ها باید گاززدایی شوند، در مرحله اول (قبل از اضافه شدن سخت کننده) از آن خلا به مدت  $1$  ساعت و در مرحله دوم  $2$  ساعت در دمای  $80^\circ \text{C}$  قرار گرفتند.

### ۳- نتایج و بحث

رزین های گرماسخت بطور گسترده ای در صنعت مورد استفاده قرار می گیرد و معادلات سینتیک پخت برای ارزیابی و بهبود فرآیند تولید استفاده می شود. واکنش های پیچیده زیادی در زمان فرآیند پخت رزین اپوکسی وجود دارد، بنابراین برای تعیین خواص نهایی رزین های پلیمری،

جدول ۱: مدل‌های سینتیک پخت [۱۰-۱۵].

معادله	نام مدل
$K_1(1-\alpha)^2 + K_2\alpha(1-\alpha)^2$ (۴)	سیمون-گیلهام
$Ln \frac{B}{T_p^2} = C' + \left(\frac{-E\alpha}{RT_p}\right)$ (۵)	کسینجر
$LnB = C'' + \left(\frac{-E\alpha}{RT}\right)$ (۶)	اوزاوا
$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1-\alpha)^n$ (۷)	مرتبه nام
$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m \cdot (1-\alpha)^n$ (۸)	سیستاک برگرن
$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m) \cdot (1-\alpha)^n$ (۹)	کمال
$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha) \cdot (1-\alpha)^n$ (۱۰)	هوری



شکل ۱: تصاویر SEM، رزین اپوکسی، (ب) ۰/۵ درصد نانوکامپوزیت، (ج) ۱٪ نانوکامپوزیت و (د) ۱/۵ نانوکامپوزیت.

در ابتدا برای بررسی پراکنش نانوذرات الاستومری شبکه‌ای شده در ماتریس رزین اپوکسی از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. نتایج در شکل ۱، نشان داد که شکل ظاهری نانوذرات الاستومری به صورت کروی می‌باشد و نمونه ۰/۵ و ۱درصد نانوکامپوزیت، پخش نسبتاً مناسبی را در رزین اپوکسی دارند و برای نانوکامپوزیت ۱ و ۱/۵ درصد مقداری کلوخه‌ای شدن دیده می‌شود (شکل ج و د). اندازه نانوذرات الاستومری بین ۴۰ تا ۷۰ nm در رزین اپوکسی می‌باشد که این اندازه ذرات دلیلی بر ساخت نمونه نانوکامپوزیت می‌باشد. کلوخه‌ای شدن باعث افت خواص فیزیکی، مکانیکی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی و مانع شبکه‌ای شدن می‌شود و در نتیجه بر سینتیک پخت نانوکامپوزیت تاثیرگذار است و باعث عدم پخت مناسب می‌شود و با افزایش درصد وزنی از مقدار ۱ به ۱/۵، کلوخه‌ای شدن نانوکامپوزیت‌های اپوکسی به صورت ناچیزی افزایش می‌یابد [۱۲-۱۵].

در ابتدا ویسکوزیته کمپلکس ثابت است و سریع افزایش می‌یابد که به معنی شروع فرآیند شبکه‌ای شدن نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در حضور نانوذرات الاستومری می‌باشد و همچنین حضور نانوذرات الاستومری باعث تسریع فرآیند پخت و شبکه‌ای شدن و نقطه ژل‌شدگی شده است [۷]. در شکل ۴، نمودارهای جریان گرمایی نمونه رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی بررسی شده است. نتایج نشان داد با افزودن نانوذرات الاستومری در دمای ۶۵ و ۷۰ °C، جریان گرمایی افزایش پیدا می‌کند و در ابتدای واکنش، جریان گرمایی افزایش پیدا می‌کند و بعد رسیدن به یک نقطه بیشینه، کاهش پیدا می‌کند. رفتار جریان گرمایی را به دو بخش می‌توان تقسیم‌بندی کرد. در بخش اول که افزایشی است، نشان‌دهنده رفتار اتوکاتالیک یا خود کاتالایز می‌باشد و در بخش دوم که کاهشی است نشان‌دهنده رفتار درجه  $n$  می‌باشد، بنابراین احتمال دارد که مدل انتخابی برای ارزیابی مدلسازی سینتیک پخت می‌تواند از مدل چند مرحله‌ای (multi step kinetic model) تبعیت کند و همچنین رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی، تنها یک نقطه اوج در منحنی جریان گرمایی دارند [۲۶-۲۴]. با توجه همپوشانی نمودارها و شبکه‌ای شدن نانوکامپوزیت‌های اپوکسی به علت حضور نانوذرات شبکه‌ای شده، اثر دما بر جریان گرمایی نمونه‌ها در بیشترین دما (۷۵ °C) بررسی شد، نتایج نشان داد که نمونه نانوکامپوزیت ۱/۵ درصد بیشترین جریان گرمایی را در مقایسه با دیگر نمونه‌ها دارد.

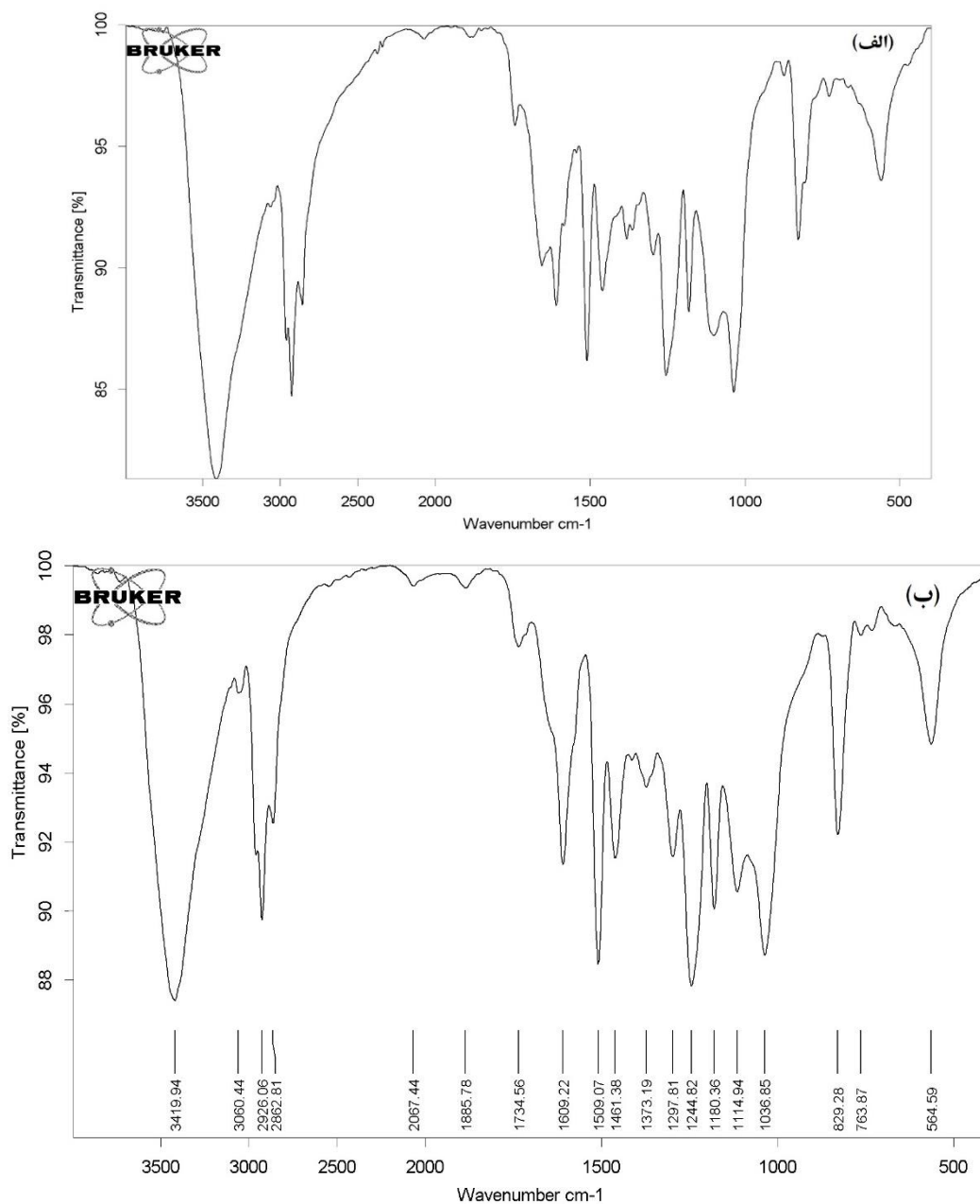
سرعت واکنش  $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  متناسب است با سرعت تولید گرما  $\left(\frac{dH}{dt}\right)$  به صورت معادله شماره ۱۱ نمایش داده می‌شود:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H_p} \frac{dH}{dt} \quad (11)$$

همچنین درجه پخت به صورت معادله شماره ۱۲، محاسبه می‌شود:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_p} \quad (12)$$

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز-تبدیل فوریه اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت اپوکسی، در شکل ۲ آورده شده است. در این راستا طیف وسیع در اطراف طول موج  $3400 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل (O-H) می‌باشد. طول موج‌های تقریبی  $2870 \text{ cm}^{-1}$  و  $2930 \text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده ارتعاش کششی (C-H) مربوط به پیوندهای  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$  می‌باشد. طول موج‌های تقریبی  $1724$  و  $1248 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب در محدوده ارتعاش کششی مربوط به گروه‌های کربونیل (C=O)، کربوکسیل (C-OH)، و اپوکساید (C-O) قرار دارند. نتایج شکل ۲، نشان می‌دهد که با ایجاد نانوکامپوزیت اپوکسی، طول موج گروه هیدروکسیل (O-H) افزایش می‌یابد که نشان از پیوند هیدروژنی و برهمکنش قوی بین رزین اپوکسی و نانوذرات الاستومری می‌باشد. همچنین با افزودن نانوذرات الاستومری، پیک با طول موج تقریبی  $1600$  تا  $1650 \text{ cm}^{-1}$  (گروه  $\text{NH}_2$ ) نمونه رزین اپوکسی حذف می‌شود. مقایسه طیف‌سنجی مادون قرمز-تبدیل فوریه اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی نشان می‌دهد که موقعیت پیک مربوط به ارتعاش کششی OH- در نانوکامپوزیت اپوکسی به سمت طول موج‌های بیشتر تغییر یافته است که نشان‌دهنده شرکت گروه عاملی هیدروکسیل در ایجاد اتصال بین زمینه رزین اپوکسی و نانوذرات الاستومری و یا به عبارتی در نانوکامپوزیت‌ها می‌باشد [۱۵-۱۰]. در شکل ۳، نمودارهای ویسکوزیته کمپلکس رزین اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در سه دمای ۶۵، ۷۰ و ۷۵ درجه سانتیگراد نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزودن نانوذرات الاستومری به رزین اپوکسی در یک دمای ثابت، ویسکوزیته کمپلکس به زمان‌های کمتر انتقال پیدا می‌کند که به علت واکنش بین رزین اپوکسی و نانوذرات الاستومری می‌باشد [۶]. در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد ویسکوزیته کمپلکس نمونه‌های ۱ و ۱/۵ درصد نانوکامپوزیت رفتار مشابه یکدیگر را دارند و در این دما ویسکوزیته کمپلکس نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در مقایسه با دیگر دماها، کاهش پیدا کرده است. در هر سه دما،

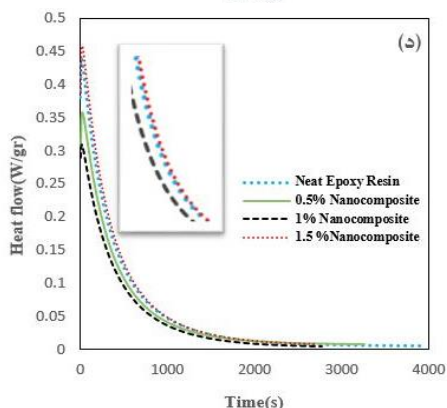
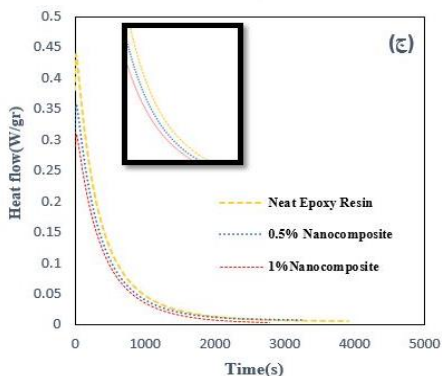
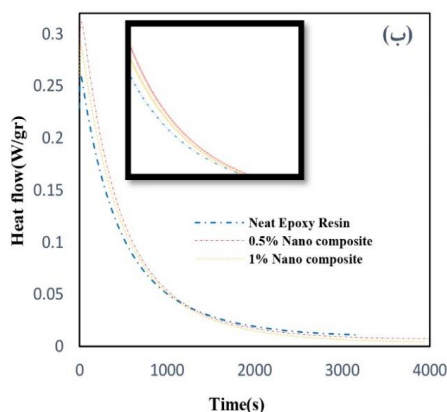
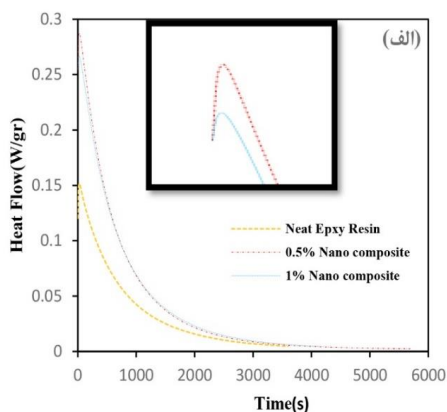


شکل ۲: طیف سنج مادون قرمز فوریه، (الف) رزین اپوکسی خالص و (ب) نانو کامپوزیت ۵٪ درصد.

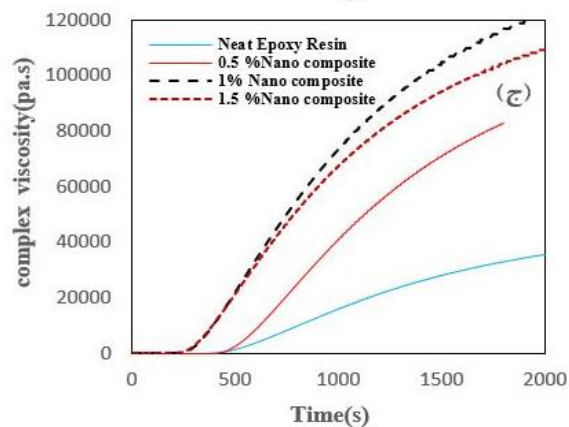
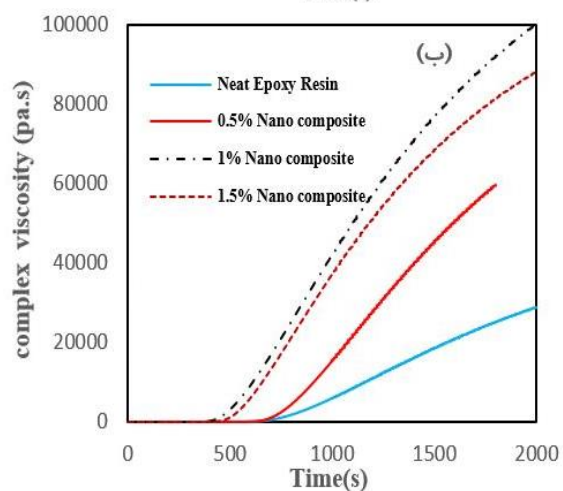
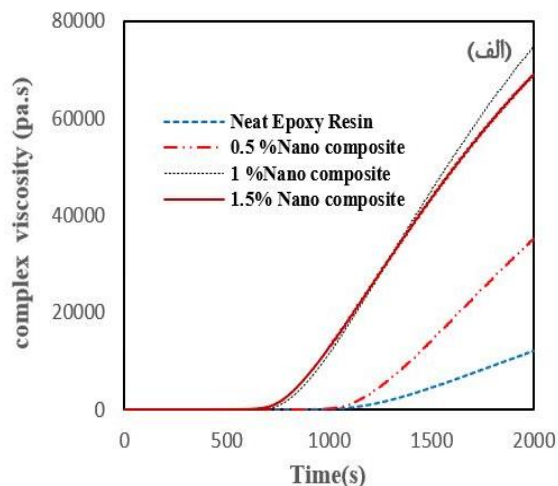
شکل ۵، اثر دما بر درجه پخت رزین اپوکسی و نانوذرات الاستومری بر حسب زمان را نشان می‌دهد. نتایج این شکل نشان می‌دهد که با افزایش دما، درجه پخت افزایش پیدا کرده است.

که در فرمول شماره ۱۲،  $\alpha$  نشان‌دهنده درجه پخت و  $\Delta H_p$  به ترتیب نشان‌دهنده گرمای واکنش در هر لحظه و گرمای واکنش کل می‌باشند که گرمای واکنش کل برابر با سطح زیر نمودار می‌باشد.





شکل ۴: نمودارهای جریان گرمایی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در دماهای متفاوت، الف) ۶۵ °C، ب) ۷۰ °C، ج) ۷۵ °C و د) رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت ۱/۵٪ در دمای ۷۵ °C.



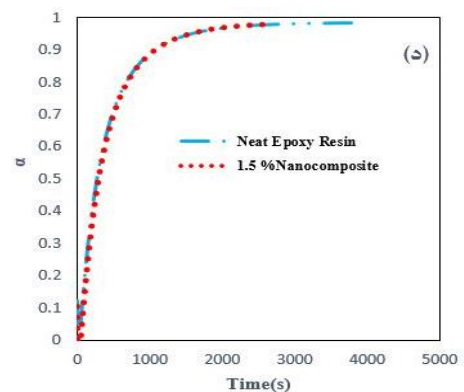
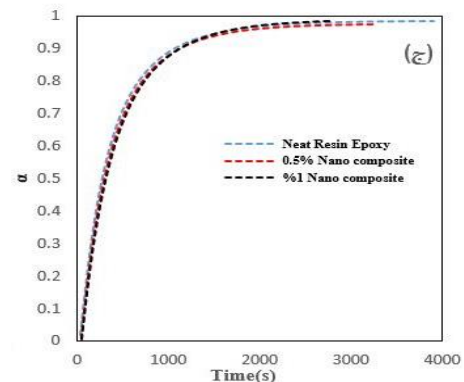
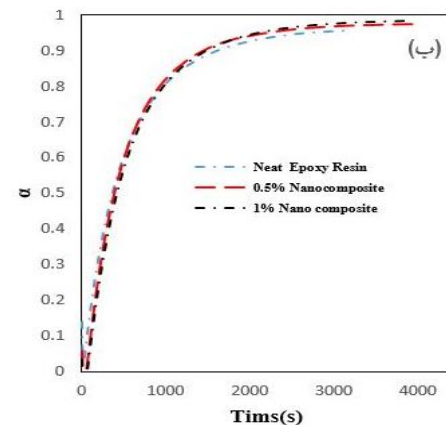
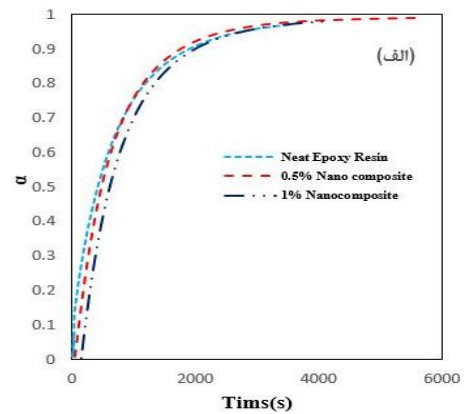
شکل ۳: نمودارهای ویسکوزیته کمپلکس رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی الف) ۶۵ °C، ب) ۷۰ °C و ج) ۷۵ °C.

با توجه به منابع و مراجع موجود، در محاسبات مربوط به سینتیک پخت بر اساس محاسبات آنالیز گرمایی، پروفایل سرعت پخت یا منحنی سینتیک به نوع ۳ Accelerating، Autocatalytic و Decelerating تقسیم‌بندی می‌شود.

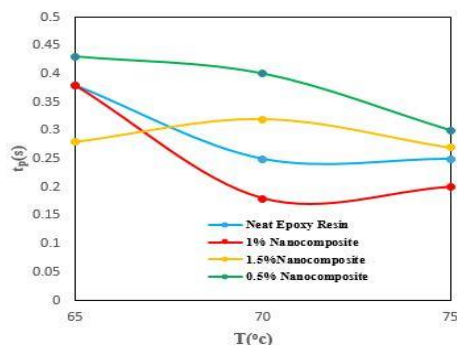


برای توصیف درجه پخت ( $\alpha$ ) یا سرعت پخت ( $\frac{d\alpha}{dt}$ ) با زمان و یا دما منحنی سینتیک پخت مورد بررسی قرار می‌گیرد. نوع Accelerating، در ابتدای واکنش مقدار درجه پخت ثابت می‌باشد و آهسته با گذشت زمان، واکنش پخت افزایش می‌یابد تا واکنش پخت به اتمام می‌رسد و مدل مناسب برای این منحنی، مدل پاورلا  $\frac{d\alpha}{dt} = n\alpha^{(n-1)/n}$  می‌باشد. نمودار شکل ۳، از نوع Decelerating می‌باشد که از ابتدای واکنش درجه پخت افزایش می‌یابد تا به یک مقدار بیشینه می‌رسد و پس از رسیدن به یک مقدار درجه پخت ثابت و طی نمودن زمان پخت، واکنش پخت نانو کامپوزیت اپوکسی به اتمام می‌رسد و مدل مناسب برای این نوع منحنی مدل درجه نام  $\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha)^n$  می‌باشد و اما نوع Sigmoidal، که رفتار درجه پخت از نوع خود کاتالیزوری (Autocatalytic) را نشان می‌دهد و در ابتدای واکنش درجه پخت به مقدار کمی ثابت است و بعد افزایش می‌یابد. درجه پخت در دمای ۶۵ و ۷۰ °C با حضور نانوذرات الاستومری، به ترتیب از مقدار ۰/۹۷ به ۰/۹۹ و ۰/۹۵ به ۰/۹۸ افزایش می‌یابد. در دمای ۶۵ و ۷۰ °C با توجه به حضور نانوذرات الاستومری و به شدت شبکه‌ای شدن نانو کامپوزیت‌های اپوکسی، برای رسیدن به درجه پخت کامل، نیاز به زمان واکنش پخت بیشتری می‌باشد. در دمای ۷۵ °C با افزایش دما و حضور نانوذرات الاستومری، واکنش پخت نانو کامپوزیت‌های اپوکسی به زمان‌های کمتر انتقال پیدا می‌کند و درجه پخت تغییر زیادی ندارد. بررسی اثر دمای ۷۵ °C برای نمونه نانو کامپوزیت ۱/۵ درصد نشان داد که این نمونه به زمان پخت کمتری نسبت به نمونه رزین اپوکسی خالص دارد [۲۷-۲۹].

با ارزیابی دمای اوج و میزان گرمای آزاد شده اپوکسی خالص و نانو کامپوزیت‌های اپوکسی، توانایی تحرک ملکولی و میزان فعالیت نمونه‌ها بررسی می‌شود. نمودار آنتالپی کل واکنش در شکل ۶، نشان داده شده است. نتایج نشان داد که آنتالپی کل واکنش در دمای ۶۵ و ۷۰ °C با افزودن نانوذرات الاستومری، افزایش می‌یابد که باعث بهبود

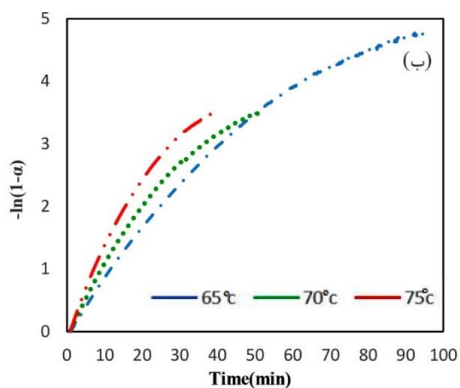
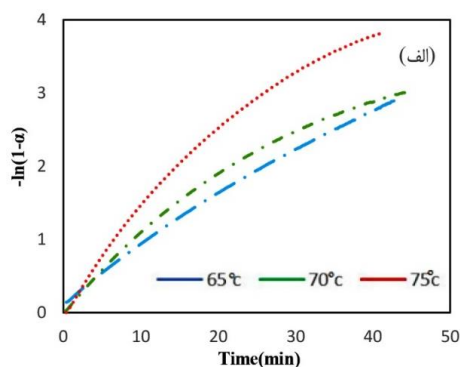


شکل ۵: نمودارهای درجه پخت بر حسب زمان رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت‌های اپوکسی در دماهای متفاوت الف) ۶۵ °C، ب) ۷۰ °C، ج) ۷۵ °C و د) رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت ۱/۵٪ در دمای ۷۵ °C.



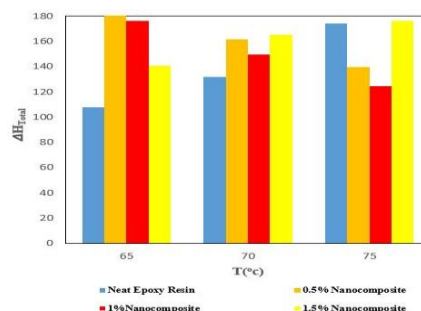
شکل ۷: نمودار زمان اوج اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی.

برای پیدا کردن مدل مناسب رزین اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت اپوکسی نمودارهای  $\ln(1 - \alpha)$  بر حسب زمان ترسیم شد (شکل ۸). در این راستا، سه نوع متفاوت از مدل‌های سینتیک پخت پیشنهاد می‌شود که عبارتند از مدل حجمی (contracting volume)، مدل درجه نام (nth order)، و مدل نفوذ (increasing diffusion resistance) و همچنین برای پیدا کردن مدل مناسب نمونه‌های رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی نمودارهای  $\ln(1 - \alpha)$  بر حسب زمان ترسیم شد [۳۵].



شکل ۸: نمودارهای انتخاب مدل برای سینتیک پخت، الف) رزین اپوکسی و ب) نانوکامپوزیت اپوکسی در حضور ۰/۵٪ نانوذرات الاستومری.

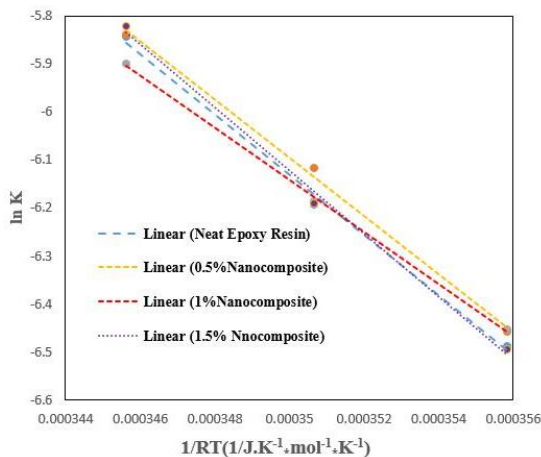
واکنش پخت می‌شود و اتصالات عرضی در واحد حجم نمونه افزایش می‌یابد.



شکل ۹: نمودارهای آنتالپی کل واکنش رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی.

در دمای  $75^\circ\text{C}$ ، آنتالپی کل نانوکامپوزیت ۰/۵ و ۱ درصد کاهش می‌یابد که باعث کم شدن تحرک ملکولی می‌شود. تغییرات آنتالپی کل بیانگر این مطلب است که نانوذرات الاستومری بر واکنش پخت اپوکسی اثر چشمگیری دارد و همچنین نانوکامپوزیت اپوکسی ۰/۵ و ۱/۵ در دماهای ۶۵ و  $75^\circ\text{C}$  بیشترین افزایش را در مقدار آنتالپی کل دارند [۳۲-۳۰].

شکل ۷، نمودار زمان اوج اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که افزودن مقدار ۰/۵ درصد نانوذرات الاستومری به اپوکسی خالص، زمان اوج نانوکامپوزیت را افزایش می‌دهد که بدان معناست که رفتار خود کاتالایز از خود نشان نمی‌دهد و همچنین نمونه ۱/۵ درصد نانوکامپوزیت با توجه به آنکه در ابتدا زمان اوج نانوکامپوزیت کاهش می‌یابد و بعد افزایش می‌یابد نمی‌تواند رفتار خود کاتالایز داشته باشد. حضور مقدار ۱ درصد نانوذرات الاستومری در اپوکسی، زمان اوج نتایج نشان داد که در ابتدا و در میانه واکنش شیب خط بدست آمده مقدار  $R^2$  نزدیک به عدد یک دارد که نشان‌دهنده رفتار خطی می‌باشد و همچنین که به علت افزایش سرعت واکنش مقداری انحراف در آخر واکنش دیده می‌شود. را به مقدار جزئی کاهش می‌دهد که نشان‌دهنده این است که مقدار ۱ درصد نانوذرات الاستومری می‌تواند موجب ایجاد رفتار خود کاتالایز شود [۳۴، ۳۳].



شکل ۹: ارتباط بین ثابت سرعت واکنش و دما برای بدست آوردن انرژی فعال سازی در درصد‌های مختلف نانو ذرات الاستومری.

تغییرات زیادی نداشته است. همچنین با افزودن نانو ذرات الاستومری انرژی فعال سازی کاهش یافته است که به منزله نشان دادن رفتار کاتالیزوری نانو ذرات الاستومری و برهمکنش قوی با رزین اپوکسی است. مقدار ضریب تصحیح ( $R^2$ )، برای مدلسازی سینتیک پخت نمونه‌های رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت اپوکسی بین ۰/۹۵-۰/۹۹ می‌باشد و همچنین برای انرژی فعال سازی این مقدار ۰/۹۹ می‌باشد که نشان از دقت بالای نتایج حاصل از مدلسازی دارد.

برای بدست آوردن مقدار انرژی فعال سازی از فرمول شماره ۳، استفاده می‌کنیم که با فرمول عکس دما با ثابت سرعت واکنش به صورت رابطه زیر بدست می‌آید (شکل ۹) [۱۹]:

$$\ln K = \ln A - \left( \frac{E_a}{RT} \right) \quad (13)$$

که در این فرمول K ثابت سرعت واکنش، R ثابت جهانی گاز و T دما بر حسب کلون است.

بنابراین برای مدلسازی سینتیک پخت رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت اپوکسی می‌توان از مدل درجه nام استفاده کرد. با توجه به آنکه نمودارها برای انتخاب مدل پیشنهادی برای نمونه رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت ۰/۵ درصد ترسیم و محاسبه شده‌اند و انتظار می‌رود که مقدار ۱ و ۱/۵ درصد هم از مدل درجه nام پیروی کند که با توجه به جدول شماره ۲، نشان داده شده است که این ادعا درست است [۳۵]. همچنین باریک بودن پیک منحنی جریان گرمایی و افزایش زمان اوج منحنی نمونه ۰/۵ و ۱/۵ درصد نانو کامپوزیت، و اینکه یک نمونه همزمان نمی‌تواند در چند دمای متفاوت از دو مدل تبعیت کند (مثلاً دمای ۶۵ °C از مدل درجه nام و دمای ۷۰ °C از مدل کمال) ولی می‌تواند با چند مدل بطور جداگانه و کلی مورد ارزیابی قرار گیرد و همچنین مدل کمال با توجه آنکه  $R^2$  مناسبی گزارش نکرد، نمی‌تواند مدل مناسبی برای رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت‌های اپوکسی باشد. بنابراین احتمال انتخاب مدل سینتیک پخت چند مرحله‌ای غیر قابل قبول است و جهت مدلسازی سینتیک پخت می‌توان از مدل درجه nام استفاده کرد. نتایج بدست آمده از مدلسازی سینتیک پخت رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت‌های اپوکسی با استفاده از معادله شماره ۵، گزارش شده است. برای نامگذاری نمونه‌ها عدد سمت چپ بیانگر مقدار نانو ذرات الاستومری است و عدد سمت راست دمای بررسی شده است به عنوان مثال ۶۵-۰/۵ به معنی نمونه نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور ۰/۵ درصد نانو ذرات الاستومری در دمای ۶۵ °C است [۳۶-۳۹].

نتایج بدست آمده در جدول ۲، نشان می‌دهد که با افزایش دما و مقدار نانو ذرات الاستومری به رزین اپوکسی، پارامتر n

جدول ۲: نتایج مدلسازی سینتیک پخت رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در دماهای ۷۰، ۷۵ و ۸۰ °C.

نمونه	n	K(S <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)& R <sup>2</sup>	
۰-۶۵	۱/۲۰	۰/۰۰۱۵۲۱	۰/۹۵	۶۲/۹۲	R <sup>2</sup> =۰/۹۹
۰-۷۰	۱/۲۵	۰/۰۰۲۰۴۴	۰/۹۶		
۰-۷۵	۱/۲۰	۰/۰۰۲۸۹۵	۰/۹۹		
۰/۵-۶۵	۱/۰۹	۰/۰۰۱۵۶۶	۰/۹۷	۶۰/۶۸	R <sup>2</sup> = ۰/۹۹
۰/۵-۷۰	۱/۲۲	۰/۰۰۲۲۰۳	۰/۹۹		
۰/۵-۷۵	۱/۲۴	۰/۰۰۲۹۱۲	۰/۹۹		
۱-۶۵	۱/۱۹	۰/۰۰۱۵۷۳	۰/۹۹	۵۴/۲۲	R <sup>2</sup> = ۰/۹۹
۱-۷۰	۱/۱۹	۰/۰۰۲۰۵۸	۰/۹۹		
۱-۷۵	۱/۲۰	۰/۰۰۲۷۳۹	۰/۹۹		
۱/۵-۶۵	۱/۱۶	۰/۰۰۱۵۱	۰/۹۸	۶۵/۸۵	R <sup>2</sup> = ۰/۹۹
۱/۵-۷۰	۱/۱۳	۰/۰۰۲۰۴۸	۰/۹۶		
۱/۵-۷۵	۱/۲۱	۰/۰۰۲۹۶۲	۰/۹۹		

جدول ۳: نتایج مدلسازی سینتیک پخت رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در دماهای ۷۰، ۷۵ و ۸۰ °C.

sample	n	K <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)& R <sup>2</sup>	
۰-۶۵	۰/۱۶	۰/۰۰۱۵۱۷	۰/۹۵	۵۵/۶۵	R <sup>2</sup> =۱
۰-۷۰	۱/۲۶	۰/۰۰۲۰۲۱	۰/۹۶		
۰-۷۵	۱/۴۹	۰/۰۰۲۶۸	۰/۹۹		
۰/۵-۶۵	۰/۰۶	۰/۰۰۱۵۵۹	۰/۹۷	۵۷/۶۸	R <sup>2</sup> = ۰/۹۸
۰/۵-۷۰	۱/۱۸	۰/۰۰۲۲۵۵	۰/۹۹		
۰/۵-۷۵	۱/۴۴	۰/۰۰۲۸۱	۰/۹۹		
۱-۶۵	۰/۲۲	۰/۰۰۱۵۳۳	۰/۹۹	۵۵/۶۱	R <sup>2</sup> = ۰/۹۹
۱-۷۰	۱/۳۵	۰/۰۰۱۹۹۱	۰/۹۹		
۱-۷۵	۱/۲۹	۰/۰۰۲۷۰۸	۰/۹۹		
۱/۵-۶۵	۰/۹۹	۰/۰۰۱۵۴۹	۰/۹۸	۶۲/۱۲	R <sup>2</sup> = ۰/۹۸
۱/۵-۷۰	۰/۹۰	۰/۰۰۱۹۸۵	۰/۹۶		
۱/۵-۷۵	۰/۱۵	۰/۰۰۲۹۲۶	۰/۹۹		

همچنین در جدول ۱، با مدل شماره ۱۰، که به نام مدل هوری (Horie) شناخته می‌شود به بررسی سینتیک پخت رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی پرداخته شد. نتایج در جدول ۳، نشان داد با مدل درجه n رفتار متفاوتی دارد. با توجه به مقدار آنتالپی کل، زمان اوج منحنی و نمودار جریان گرمایی نمونه ۱ درصد نانوکامپوزیت که احتمال دو مرحله‌ای شدن مدل واکنش پخت را نشان می‌دهد (نشان از رفتار خود کاتالیزوری)، و مدل هوری (دو مرحله‌ای) که مقدار R2 بالایی را نشان می‌دهد، می‌توان گفت که نانوذرات الاستومری تمایل به استفاده از دو مرحله‌ای شدن مدل واکنش پخت و رفتار خود کاتالیزوری را دارند.

ولی با توجه، افزایش زمان اوج منحنی و کم بودن پیک منحنی، مدل هوری (دو مرحله‌ای) نمی‌تواند به درستی واکنش پخت را توصیف کند همچنین یک نمونه نانوکامپوزیت در دماهای گوناگون جهت مدل‌سازی سینتیک پخت، فقط باید از یک مدل تبعیت کند (یعنی نمونه نانوکامپوزیت برای بدست آوردن انرژی اکتیواسیون، نمی‌تواند در دمای ۶۵ °C از مدل درجه n تبعیت کند و در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد از مدل هوری تبعیت کند و باید یک مدل برای تغییرات دما با توجه به مقدار R2 مناسب انتخاب شود ولی می‌تواند با مدل دیگر بطور جداگانه، با تغییرات دما مورد ارزیابی قرار گیرد مثل مدل هوری).

آزمایشگاهی و مدل ارائه شده در انتهای واکنش پدید نفوذ مشاهده نشد [۱۵] و واکنش از نوع کنترل سینتیکی و شیمیایی یا (chemical kinetics) می‌باشد [۱۶-۱۴]. در جدول ۴، معادلات بدست آمده از مدلسازی سینتیک پخت رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی نشان داده شده است.

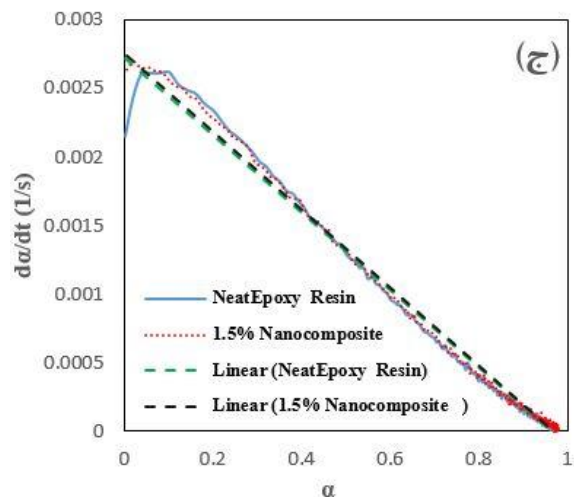
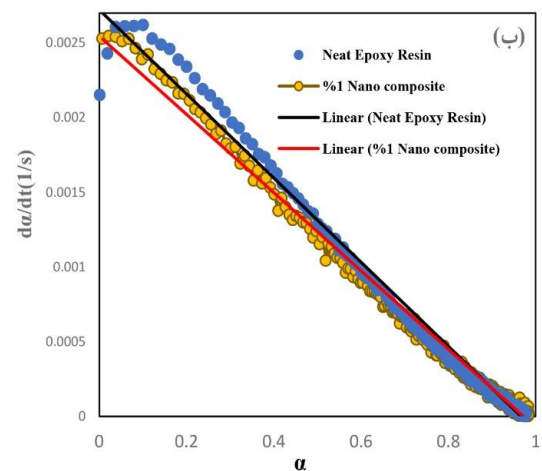
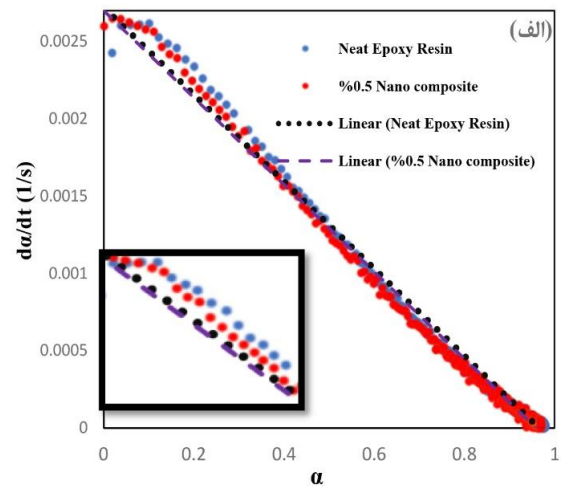
جدول ۴: معادلات سرعت واکنش نمونه‌های رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی.

نمونه	معادله سرعت واکنش
رزین اپوکسی	$\frac{d\alpha}{dt} = 0.010838 \cdot (1 - \alpha)^{1.21}$
نانوکامپوزیت ۰/۵ درصد	$\frac{d\alpha}{dt} = 0.002227 \cdot (1 - \alpha)^{1.18}$
نانوکامپوزیت ۱ درصد	$\frac{d\alpha}{dt} = 0.002123 \cdot (1 - \alpha)^{1.19}$
نانوکامپوزیت ۱/۵ درصد	$\frac{d\alpha}{dt} = 0.002173 \cdot (1 - \alpha)^{1.16}$

نتایج معادله سرعت واکنش نشان می‌دهد، حضور نانوذرات الاستومری در ماتریس رزین اپوکسی، مقدار پارامتر n را تغییر نمی‌دهد و همچنین مقایسه ثابت سرعت واکنش اپوکسی خالص با نانوکامپوزیت‌های اپوکسی نشان می‌دهد که با افزودن نانوذرات الاستومری، ثابت سرعت واکنش کاهش یافته است که نشان دهنده رفتار خود کاتالایز نانوذرات الاستومری می‌باشد [۴۵-۵۱].

#### ۴- نتیجه گیری

ارزیابی ریخت‌شناسی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی نشان داد که شکل ظاهری نانوذرات الاستومری به صورت کروی می‌باشد و نمونه ۰/۵ و ۱ درصد نانوکامپوزیت، پخش نسبتاً مناسبی را در رزین اپوکسی دارند و برای نانوکامپوزیت ۱ و ۱/۵ درصد مقداری کلوخه‌ای شدن دیده می‌شود و اندازه نانوذرات الاستومری بین ۴۰ تا ۷۰ nm در رزین اپوکسی می‌باشد. نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز نشان داد که با ایجاد نانوکامپوزیت اپوکسی، طول موج گروه هیدروکسیل (O-H) افزایش



شکل ۱۰: نمودارهای سرعت واکنش پخت بر حسب درجه پخت در دمای ۷۵ °C، (الف) رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت ۰/۵٪، (ب) رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت ۱٪، (ج) رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت ۱/۵٪.

همچنین مقدار بیشینه سرعت پخت در درجه پخت بین ۰/۱ تا ۰/۲ قرار دارد و با توجه به عدم انحراف بین داده‌های

## مراجع

- می‌یابد و همچنین مقایسه طیف‌سنجی مادون قرمز نمونه اپوکسی خالص و نانو کامپوزیت‌های اپوکسی نشان می‌دهد که موقعیت پیک مربوط به ارتعاش کششی OH در نانو کامپوزیت اپوکسی به سمت طول موج‌های بیشتر تغییر یافته است که نشان‌دهنده شرکت گروه عاملی هیدروکسیل در ایجاد اتصال بین زمینه در نانو کامپوزیت‌ها می‌باشد. در دماهای ۶۵، ۷۰ و ۷۵ °C در ابتدا ویسکوزیته کمپلکس ثابت است و سریع افزایش می‌یابد که به معنی شروع فرآیند شبکه‌ای شدن نانو کامپوزیت‌های اپوکسی در حضور نانوذرات الاستومری می‌باشد و همچنین حضور نانوذرات الاستومری باعث تسریع فرآیند پخت و شبکه‌ای شدن و نقطه زل‌شدگی شده است. نمودارهای آنتالپی کل واکنش نشان داد که آنتالپی کل واکنش در دمای ۶۵ و ۷۰ °C با افزودن نانوذرات الاستومری، افزایش می‌یابد که باعث بهبود واکنش پخت می‌شود و اتصالات عرضی در واحد حجم نمونه افزایش می‌یابد. حضور مقدار ۱ درصد نانوذرات الاستومری در اپوکسی، زمان اوج را به مقدار جزئی کاهش می‌دهد که نشان‌دهنده این است که مقدار ۱ درصد نانوذرات الاستومری می‌تواند موجب ایجاد رفتار خود کاتالایز شود. بررسی رفتار درجه پخت رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت‌های اپوکسی نشان داد که نمودارها از نوع کاهش سرعت (Decelerating) می‌باشند و برای مدل‌سازی سینتیک پخت از مدل‌های درجه nام، کمال و هوری استفاده شد. مدل‌سازی سینتیک پخت نانو کامپوزیت‌های اپوکسی بوسیله مدل‌های درجه nام، کمال، و هوری مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج نشان داد که مدل درجه nام توافق بهتری با داده‌های آزمایشگاهی دارد و همچنین حضور ۰/۵ و ۱ درصد وزنی از نانوذرات الاستومری در رزین اپوکسی انرژی فعال‌سازی رزین اپوکسی را کاهش می‌دهد و با افزایش دما و همچنین میزان نانوذرات الاستومری به رزین اپوکسی، پارامتر n تغییرات چشمگیری از خود نشان نداد.
- [1] J. Qiao, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, **3**, 2020, 47.
- [2] J. Wang, X. Zhang, L. Jiang, J. Qiao, *Progress in Polymer Science*, **98**, 2019, 101160.
- [3] M.H. Karami, M.R. Kalae, R. Khajavi, O. Moradi, D. Zaei, *Advanced Materials & Novel Coatings*, **10**, 2021, 2758.
- [4] J.H. Song, F. Zhou, X. Wang, Y. Ren, X.H. Zhang, M.M. Guo, J.L. Qiao, *Acta Polymerica Sinica*, **4**, 2017, 676.
- [5] Z. Karami, S.M. R. Paran, P. Vijayan, M.R. Ganjali, M. Jouyandeh, A. Esmaili, *Composite Science*, **4**, 2020, 111.
- [6] A. Aghajani, M.R. Kalae, S. Mazinani, *Advance Materials and Novel Coatings*, **28**, 2019, 2036.
- [7] G. Qi, X. Zhang, B. Li, Z. Song, J. Qiao, *Polymer Chemistry*, **2**, 2011, 1271.
- [8] D. Li, H. Xia, J. Peng, M. Zhai, G. Wei, J. Li, J. Qiao, *Radiation Physics and Chemistry*, **76**, 2007, 1732.
- [9] A. Forcelllese, M. Simoncini, A. Vita, A. Giovannelli, L. Leonardi, *Journal of Materials Processing Technology*, **286**, 2020, 116839.
- [10] S. Akhlaghi, M.R. Kalae, E. Jowdar, A. Nouri, S. Mazinani, M. Afshari, M.H.N. Famili, *Polymer Advance Technology*, **23**, 2012, 534.
- [11] Q. Wang, X. Zhang, W. Dong, H. Gui, J. Gao, J. Lai, *Materials Letters*, **61**, 2007, 1174.
- [12] Z. Ahmadi, *Progress in Organic Coatings*, **132**, 2019, 445.
- [13] Q.T. Pham, Y. Xuan, X.Y. Zhan, F.M. Wang, C.C. Chern, *Thermochim Acta*, **676**, 2019, 144.
- [14] M. Poorabdollah, S. Danaei, *Thermochim Acta*, **685**, 2020, 178515.
- [15] H. Heidary, G. Minak, *Composite Structure*, **201**, 2011, 112.
- [16] O. Zabihi, H. Khayyam, B. Fox, M. Naeb, *New Journal of Chemistry*, **39**, 2015, 2269.
- [17] V.G. Martinez, N.R. Gude, A. Urena, *Reactive and Functional Polymers*, **129**, 2018, 103.
- [18] X. Ding, R. Xu, D. Yu, H. Chen, R. Fan, *Journal of Applied Polymer Science*, **90**, 2003, 3503.
- [19] E. Esmizadeh, G. Naderi, A.A. Yousefi, C. Milone, *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, **26**, 2016, 771.
- [20] D. Reso, C.N. Cascaval, F. Mustata, C. Ciobanu, *Thermochimica Acta*, **383**, 2002, 119.
- [21] S. Montserrat, J. Malek, *Thermochimica Acta*, **228**, 1993, 47.
- [22] J. Malek, *Thermochimica Acta*, **138**, 1989, 337.
- [23] J. Malek, *Thermochimica Acta*, **200**, 1992, 257.
- [24] J. Zhang, G. Qi, X. Wang, B. Li, Z. Song, Y. Ru, X. Zhang, *Rsc Advances*, **5**, 2015, 98904.
- [25] J. Wang, X. Zhang, L. Jiang, J. Qiao, *Progress in Polymer Science*, **98**, 2019, 101160.
- [26] M. Ghaffari, M. Ehsani, H.A. Khonakdar, G.V. Assche, H. Terryn, *Thermochimica Acta*, **549**, 2012, 81.
- [27] M.R. Kalae, M.H.N. Famili, H. Mahdavi, *Polymer Plastics Technology and Engineering*, **48**, 2009, 627.
- [28] S. Akhlaghi, M.R. Kalae, S. Mazinani, E. Jowdar, A. Nouri, A. Sharif, *Thermochimica Acta*, **527**, 2019, 91.
- [29] A. Allahbakhsh, S. Mazinani, M.R. Kalae, F. Sharif, *Thermochimica Acta*, **563**, 2013, 22.
- [30] I. Jafari, M. Shakiba, F. Khosravi, S. Ramakrishna, E. Abasi, Y.S. Teo, M.R. Kalae, *Molecules*, **26**, 2021, 1597.
- [31] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, L. Favregeon, N. Koga, E. Moukhina, A. Luis, P. Maqueda, *Thermochimica Acta*, **689**, 2020, 178597.
- [32] J. Malek, *Thermochimica Acta*, **200**, 1992, 257.
- [33] M.H. Karami, M.R. Kalae, *Polymerization*, 2021. <https://doi.org/10.22063/BASPARESH.2021.2824.1537>.



- [41] Y. Zhang, K.Y. Rhee, S.J. Park, *Composite Part B Engineering*, **114**, 2017, 111.
- [42] Y. Zhang, K.Y. Rhee, S.J. Park, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **55**, 2017, 1890.
- [43] H.H. Zhang, Y.T. Liu, R. Wang, X.Y. Yu, X.Y. Qu, Q.X. Zhang, *Chinese Chemical Letters*, **22**, 2011, 485.
- [44] B. Singh, A. Mohanty, *Materials Research Express*, **6**, 2019, 125316.
- [45] M.H. Karami, M.R. Kalae, *Polymerization*, 2021, DOI: 10.22063/BASPARESH.2021.2895.1552.
- [46] M.R. Ayatollahi, E. Alishahi, R.S. Doagou, S. Shadlou, *Composite Part B Engineering*, **43**, 2012, 3425.
- [47] M.H. Karami, M.R. Kalae, *Iranian Rubber Magazine*, **25**, 2021, 37.
- [48] M.H. Karami, M.R. Kalae, *Iran Polymer Technology, Research and Development*, **6**, 2021, 2021.
- [49] Y. Zhang, J.R. Choi, S.J. Park, *Composite Part A, Applied Science Manufacture*, **101**, 2017, 227.
- [50] M.H. Karami, M.R. Kalae, R. Khajavi, O. Moradi, D. Zaei, "Effect of Vulcanized Elastomeric Nanoparticles on Thermal Stability and The Maximum Decomposition Temperatures of Epoxy Resin", *17<sup>th</sup> National Chemical Engineering Congress & Exhibition (IChEC 2021)*, Mashhad, Iran November 2021.
- [51] M.H. Karami, M.R. Kalae, R. Khajavi, O. Moradi, D. Zaei, "Viscosity Modeling of epoxy Nanocomposites/Elastomeric Nanoparticles", *17<sup>th</sup> National Chemical Engineering Congress & Exhibition (IChEC 2021)*, Mashhad, Iran November 2021.
- [34] M.H. Karami, M.R. Kalae, S. Mazinani, V.G. Martinez, R.M.R. Wellen, A.M. Shanmugaraj, K. Kim, "Isoconversional Model Approach and Cure Kinetics of Epoxy/NBR Nanocomposites", *14<sup>th</sup> International Seminar on Polymer Science and Technology (ISPST 2020)*, Tehran, Iran, November 2020
- [35] M.H. Karami, M.R. Kalae, "Curing of Epoxy/UFNBRP Nano Composites Using Calorimetric Method", *11<sup>th</sup> International Chemical Engineering Congress & Exhibition (IChEC 2020)*, Tehran, Iran, April 2020.
- [36] M.H. Karami, M.R. Kalae, S. Mazinani, "Chemorheology of Nano acrylonitrile butadiene rubber (n-NBR)/epoxy nanocomposites", *1<sup>st</sup> International Conference on Rheology (ICOR)*, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran, December 2019.
- [37] M.H. Karami, M.R. Kalae, "Chemorheology of epoxy nanocomposites in the presence of elastomeric nanoparticles", *1<sup>st</sup> National Conference on Advanced Technologies in Energy, Water and Environment, Sharif Energy Research Institute*, Tehran, Iran, March 2021.
- [38] M.H. Karami, M.R. Kalae, "Modeling of curing kinetics of epoxy nanocomposites by time sweep method", *1<sup>st</sup> National Conference on Advanced Technologies in Energy, Water and Environment, Sharif Energy Research Institute*, Tehran, Iran, March 2021.
- [39] X. Luo, X. Yu, Y. Ma, K. Naito, Q. Zhang, *Thermochim Acta*, **663**, 2018, 1.
- [40] A. Aris, A. Shojaei, R. Bagheri, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **54**, 2015, 8954.