

اثر نانو الماس بر رفتار گرمایی و پایداری گرمایی رزین اپوکسی

محمدحسین کرمی^۱، محمدرضا کلایی^{۱*}، رامین خواجوی^۴، امید مرادی^۵، داود زارعی^۳

۱- دانشجوی دکتری مهندسی بسپار، گروه مهندسی بسپار، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران

۲- مرکز تحقیقات فن آوری نانو، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران

۳- دانشیار، گروه مهندسی بسپار، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران

۴- استاد، گروه مهندسی بسپار، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران

۵- دانشیار، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر قدس، تهران

چکیده

گرماسخت اپوکسی به دلیل خواص گرمایی، الکتریکی و شیمیایی خوب، در صنایع چندسازه، ساختمان، الکترونیک، چسب و پوشش ها مورد استفاده قرار گرفته اند. توزیع و پراکنش نانوذرات در ماتریس بسپاری، مسئله مهم و تاثیرگذار در ویژگی مکانیکی نانوکامپوزیت های اپوکسی است. معادلات سینتیک پخت برای ارزیابی و بهینه سازی فرایند تولید استفاده می شود و مدلسازی سینتیک تخریب به طور گسترده ای به ابزاری اساسی برای مهندسان تبدیل شده است که منجر به کاهش هزینه ها و کیفیت فرآورده می شود. افزودن نانوالماس اصلاح شده با گروه کربوکسیل و گروه آمینی به رزین اپوکسی خالص، مکانیسم واکنش پخت را تغییر نمی دهد و همچنین، اصلاح سطح نانوالماس باعث افزایش سرعت واکنش پخت نانچندسازه اپوکسی می شود. بررسی پایداری گرمایی نمونه هیبرید نانو چندسازه های اپوکسی در حضور نانو الماس و نانوگرافن اکساید نشان داد که حضور همزمان نانوالماس و نانوگرافن اکساید می تواند باعث افزایش پایداری گرمایی می شوند. در این پژوهش، به اثر افزودن نانوالماس و نانوالماس بهبود یافته بر ریخت شناسی، ویژگی مکانیکی و رئولوژیکی، و مدلسازی سینتیک پخت و سینتیک تخریب و ویژگی تریبولوژیکی پرداخته شده است.

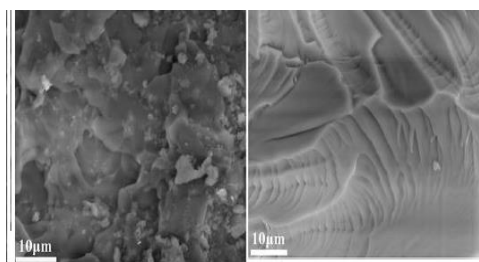
کلمات کلیدی: نانو الماس، نانو الماس اصلاح شده، رزین اپوکسی، خواص گرمایی، مدلسازی

ایمیل نویسنده مسئول: mohammad.kalaee@gmail.com

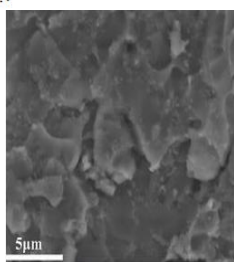
۱- مقدمه

رزین های اپوکسی یکی از مهمترین بسپارهای حرارتی است که به دلیل ویژگی فیزیکی و مکانیکی و مقاومت شیمیایی خوب در صنایع چسب، پوشش ها، ساختمان، و مواد چندسازه با کارایی بالا مورد استفاده قرار می گیرند [۱]. رزین اپوکسی دارای مقاومت حرارتی و شیمیایی بیش تری در برابر حملات شیمیایی نسبت به گرمانرم ها، هستند و عیب اصلی رزین های اپوکسی، ترد بودن آن ها است. به عنوان مثال در دمای محیط شکننده هستند دارای چقرمگی شکست پایینی هستند و این معایب بسیاری از کاربردهای رزین های اپوکسی را محدود می کند [۲]. تولید نانوالماس به روش فرایند انفجاری (detonation process) است و امکان تولید آن در مقیاس صنعتی وجود دارد. نانوالماس دارای ویژگی مکانیکی، نوری و الکتریکی است و گزینه

مناسبی برای، سامانه های تحویل دارو، الکتروشمی، روانکاری مطرح شده است [۳]. در روش انفجاری برای تولید نانوالماس، از مخلوط تری نیتروتولون (TNT) و هکسوژن (Hexogen) در محفظه فلزی بسته با اتمسفر نیتروژن یا کربن دی اکسید استفاده می شود. در این روش مولکولهای کامل تخریب و به اتم ها تبدیل می شوند و ذرات کربن بی شکل به ساختار الماسی تغییر فاز می دهند. نانوذرات الماس به شکل ذره ای با ابعاد ۰-۳ نانو متر، از انتهای محفظه جمع آوری می شوند [۴]. نانوالماس تولید شده با روش انفجاری دارای ساختار کروی هستند و رفتار نانوذرات در محیط های مختلف وابسته به ساختار سطح آن ها است. یکی از ویژگی های نانوالماس در مقایسه با نانولوله های کربنی، وجود تعداد زیاد گروه های عاملی متفاوت بر سطح نانوالماس است [۵]. روش های اصلاح سطح نانوذرات الماس به دو دسته روش های شیمیایی تر و



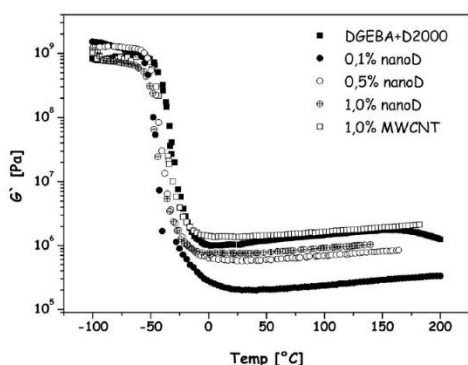
(الف) (ب)



(ج)

شکل ۲. تصاویر SEM، (الف). رزین اپوکسی (ب). نانو چندسازه اپوکسی در حضور ۱۰ درصد وزنی نانو الماس (ج). نانو الماس اصلاح شده با گروه کربوکسیل [۹].

۳. اثر نانو الماس بر ویژگی مکانیکی رزین اپوکسی: در شکل ۳، نمودار مدول ذخیره نمونه رزین اپوکسی خالص و نانو چندسازه های اپوکسی در حضور ۰/۵، ۱ و ۱ درصد وزنی نانو الماس و ۱ درصد وزنی نانو لوله های کربنی مشاهده می کنید. نتایج نشان داد با افزودن نانو الماس به ماتریس رزین اپوکسی مدول ذخیره کاهش می یابد، و همچنین، با افزودن نانولوله های کربنی، مدول ذخیره افزایش می یابد [۱۰].



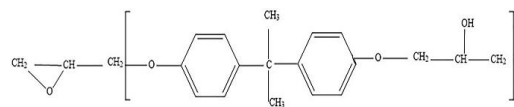
در شکل ۳، نمودار مدول ذخیره نمونه رزین اپوکسی خالص و نانو چندسازه های اپوکسی در حضور ۰/۵، ۱ و ۱ درصد وزنی نانو الماس و ۱ درصد وزنی نانو لوله های کربنی [۱۰].

در شکل ۴، استحکام کششی رزین اپوکس خالص و نانو چندسازه های اپوکسی در حضور درصد های متفاوت نانوالماس نشان داده شده است. نتایج نشان داد با افزودن مقدار زیر ۰/۳ درصد وزنی نانوالماس به رزین اپوکسی، استحکام کششی افزایش می یابد و با افزودن مقدار بیش از

اصلاح گازی تقسیم کرد. روش اصلاح گازی معمولاً در دما بین ۴۰۰ تا ۸۵۰ درجه سانتیگراد انجام می شود و همچنین روش شیمیایی بهتر و کارآمدتر است. به عنوان مثال، اصلاح سطح نانوالماس با گروه کربوکسیل برای تسهیل در واکنش با گروه آمینی است [۶]. تاکنون مطالعات بسیاری بر سینتیک پخت رزین اپوکسی و نانوذرات انجام شده است. در مطالعات انجام شده بوسیله رئومتر و گرماسنجی روبشی تفاضلی، درجه پخت، سرعت واکنش پخت و پارامترهای n و m بوسیله معادلات سینتیک پخت بررسی و تعیین می شوند [۷]. رزین اپوکسی دارای مقاومت حرارتی و شیمیایی بیش تر در برابر حملات شیمیایی نسبت به گرمانرم ها، هستند. ولی با وجود تمام این ویژگی ها، دارای معایبی نیز هستند. عیب اصلی رزین های اپوکسی، ترد بودن آن ها است. به عنوان مثال، در دمای محیط شکننده هستند و دارای چقرمگی شکست پایینی هستند و این معایب می تواند بسیاری از کاربردهای رزین های اپوکسی را محدود کند [۸]. برای غلبه بر این معایب باید از نانوذرات بسیاری استفاده کرد. معادلات سینتیک پخت برای ارزیابی و بهینه سازی فرایند تولید استفاده می شود. واکنش های پیچیده زیادی در زمان فرایند پخت رزین اپوکسی وجود دارد، بنابراین، برای تعیین ویژگی نهایی رزین های بسیاری، مطالعه سینتیک پخت می تواند کیفیت محصول نهایی را افزایش دهد [۹]. در این پژوهش به اثر افزودن نانوالماس و نانوالماس بهبود یافته بر ریخت شناسی، ویژگی مکانیکی و رئولوژیکی، و مدلسازی سینتیک پخت و سینتیک تخریب و ویژگی تریبولوژیکی پرداخته شده است.

۲. ساختار رزین اپوکسی و ریخت شناسی نانو چندسازه اپوکسی در در حضور نانو الماس:

از واکنش اپی کلرو هیدرین و بیس فنول A، رزین اپوکسی تولید می شود. ویژگی آنها بستگی به ترکیب خاص نوع رزین های اپوکسی و عوامل پخت مورد استفاده دارد. در شکل شماره ۱، ساختار رزین اپوکسی نمایش داده شده است [۸].



شکل ۱. ساختار رزین اپوکسی [۸].

تصاویر SEM، نمونه رزین اپوکسی (الف) و نانو چندسازه اپوکسی در حضور ۱۰ درصد وزنی نانو الماس (ب) و نانوالماس اصلاح شده با گروه کربوکسیل (ج)، در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان داد با افزودن نمونه نانوالماس اصلاح شده پراکنش نانو چندسازه اپوکسی نمونه ها بهبود نمی یابد و همچنین، کلوخه ای شدن کاهش می یابد [۹].

۸۷ درصد افزایش می دهد که به علت برهم کنش قوی رزین اپوکسی با نانو الماس است و در صورتیکه ۰/۴ درصد وزنی نانو الماس به ماتریس رزین اپوکسی اضافه شود، کلوخه ای شدن باعث کاهش ویژگی چقرمگی نسبت به نمونه ۰/۲ درصد وزنی می شود [۱۳]. مطالعه استحکام کششی رزین اپوکسی و هیبرید نانو چندسازه اپوکسی در حضور هم زمان نانو الماس، نانو گرافن اکساید و نانولوله های کربنی نشان داد که حضور همزمان سه نوع نانو ذره، باعث افزایش استحکام کششی نسبت به نمونه رزین اپوکسی خالص می شود و همچنین، باعث پراکنش بهتر و برهم کنش بین سطوح نانو مواد بسیاری می شود [۱۴].

۴. بررسی درجه پخت (روشهای گرماسنج پویشی دیفرانسیلی و رئومتري) و مدل های سینتیک پخت نانو چندسازه های اپوکسی :

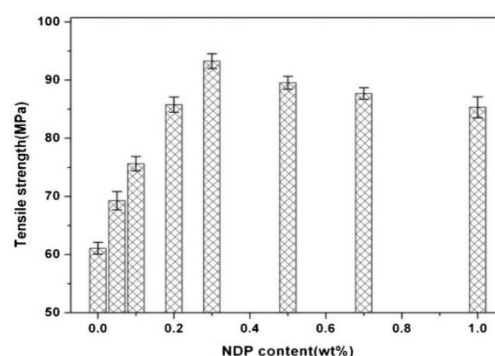
α در روش رئومتري براساس مدول ذخیره و در روش گرماسنج پویشی دیفرانسیلی بر اساس گرمای واکنش محاسبه می شود. در روش رئومتري $G'_{(0)}$ مدول ذخیره در هر زمان $G'_{(0)}$ در زمان اولیه شروع واکنش است. و همچنین، $G'_{(\infty)}$ بیانگر مدول ذخیره در زمان بینهایت است. در روش گرماسنج پویشی دیفرانسیلی، ΔH به معنای گرمای واکنش در هر لحظه ΔH_T به معنی گرمای کلی واکنش پخت است [۱۵، ۱۸].

$$\alpha = \frac{G'(t) - G'(0)}{G'(\infty) - G'(0)} \quad (۱)$$

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_T} \quad (۲)$$

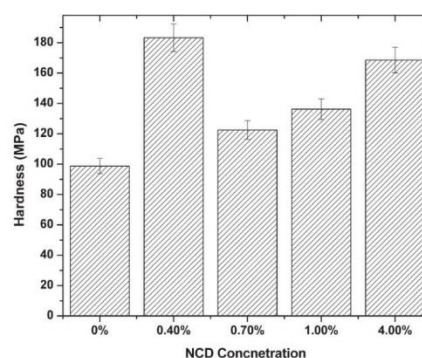
مدل های تجربی بسیاری برای توصیف مدلسازی سینتیک پخت رزین های گرما سخت بررسی شده اند که مهمترین آنها در جدول ۱، نشان داده شده است. در این معادلات α درجه پخت، K_1 و K_2 ثابت های سرعت واکنش و پارامترهای m و n نماهای واکنش پخت هستند و همچنین، T_p دمای بیشینه پخت و R ثابت جهانی گازها هستند [۱۵-۱۸].

۰/۳ درصد وزنی نانو الماس به ماتریس رزین اپوکسی، استحکام کششی کاهش می یابد و همچنین بررسی مدول کششی رزین اپوکسی و نانو چندسازه های اپوکسی نشان داد با افزودن مقدار زیر ۰/۳ درصد وزنی نانو الماس به رزین اپوکسی، مدول کششی افزایش می یابد، که این بدان معناست با افزایش مقدار درصد وزنی نانو الماس کلوخه ای شدن ایجاد می شود و ویژگی مکانیکی کاهش می یابد [۱۱].



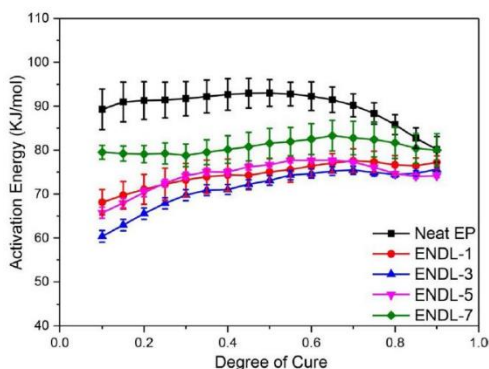
شکل ۴. نمودار استحکام کششی رزین اپوکسی در حضور درصد های متفاوت نانو الماس [۱۱].

در پژوهشی دیگر، اثر درصد های وزنی نانو الماس بر سختی رزین اپوکسی بررسی شد (شکل ۵)، نتایج نشان داد که با افزودن مقدار ۰/۴ درصد وزنی به ماتریس رزین اپوکسی، سختی نانو چندسازه اپوکسی افزایش می یابد و مقدار سختی نسبت به نمونه رزین اپوکسی خالص ۸۶ درصد افزایش داشته است [۱۲].



شکل ۵. نمودار سختی نمونه رزین اپوکسی و نانو چندسازه اپوکسی در حضور درصدهای متفاوت نانو الماس [۱۲].

در پژوهشی دیگر، چقرمگی رزین اپوکسی و نانو چندسازه های اپوکسی در حضور ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۴ درصد وزنی نانو الماس بررسی شد، نتایج نشان داد که با افزودن هر سه مقدار درصد وزنی نانو الماس به ماتریس رزین اپوکسی، مقدار چقرمگی نانو چندسازه اپوکسی در مقایسه با رزین اپوکسی خالص افزایش می یابد و مقدار ۰/۲ درصد وزنی نانو الماس می تواند چقرمگی رزین اپوکسی را به مقدار



شکل ۶. نمودار انرژی فعالسازی رزین اپوکسی خالص و نانوچندسازه اپوکسی در حضور ۱، ۳، ۵ و ۷ درصد وزنی نانوالماس [۲۵].

بررسی تغییرات انرژی فعالسازی نانو چندسازه اپوکسی در حضور نانو الماس و نانو چندسازه اپوکسی در حضور نانو الماس اصلاح شده با گروه آمینی نشان داد که در ابتدا و اواسط واکنش پخت مقدار انرژی فعالسازی هر دو نمونه برابر با یکدیگر است و در درجه پخت ۰/۶ تا مقدار ۱، نمونه اصلاح نشده مقدار انرژی فعالسازی بیشتری دارد [۲۶]. نتایج بررسی مدل سازی سینتیک پخت رزین های اپوکسی در حضور نانو الماس و نانو الماس اصلاح شده با گروه کربوکسیل و آمینی نشان داد که داده های آزمایشگاهی با مدل های فرایدمن، مالک و سیستاک برگرن توافق خوبی دارند و همچنین، مرتبه واکنش (order of reaction) نزدیک به مقدار ۲ است. درجه پخت نانو چندسازه اپوکسی در حضور نانوالماس و نانوالماس اصلاح شده با گروه کربوکسیل و آمینی بررسی شد، نتایج نشان داد در همه نمونه ها رفتار اتوکاتالیک از خود نشان می دهند و نمودار درجه پخت از نوع s شکل (Sigmoid function) است [۲۵، ۲۶]. مطالعه سینتیک پخت رزین اپوکسی در حضور ۱ درصد وزنی نانو الماس بررسی شد، نتایج نشان داد با افزودن نانو الماس مقدار انرژی فعالسازی کاهش می یابد و این نوع نانو مواد، نقش کاتالیزوری در واکنش پخت رزین اپوکسی دارند. در جدول ۲، معادلات به دست آمده برای رزین اپوکسی خالص و نانو چندسازه اپوکسی نشان داده شده است.

جدول ۲. معادلات سرعت واکنش پخت نمونه های رزین اپوکسی و نانو چندسازه اپوکسی [۲۵، ۲۶].

نام نمونه	معادله
رزین اپوکسی	$\frac{d\alpha}{dt} = K\alpha^{0.26} \cdot (1 - \alpha)^{1.6}$
نقو کفیوزیت اپوکسی در حضور ۱ درصد وزنی نانو الماس	$\frac{d\alpha}{dt} = K\alpha^{0.35} \cdot (1 - \alpha)^{1.7}$

نتایج بررسی معادلات در جدول ۲، نشان داد که پارامتر m در معادله رزین اپوکسی برابر با مقدار ۰/۲۶ است و با

نام مدل	معادله
سیمون-گیلهم	$K_1(1 - \alpha)^2 + K_2\alpha(1 - \alpha)^2$ (۳)
کیسینجر	$\ln \frac{B}{T_p^2} = C' + \left(\frac{-Ea}{RT_p}\right)$ (۴)
اوزاوا	$\ln B = C'' + \left(\frac{-Ea}{RT}\right)$ (۵)
مرتبه n ام	$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha)^n$ (۶)
سیستاک برگرن	$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n$ (۷)
کمال	$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m) \cdot (1 - \alpha)^n$ (۸)
هوروویتز متزگر	$\ln[\ln(1 - \alpha)^{-1}] = \frac{Et}{RT_{Max}^2} \theta$ (۹)

۵. اثر نانوالماس بر سینتیک پخت رزین اپوکسی:

بررسی جریان گرمایی رزین اپوکسی و نانو چندسازه اپوکسی در حضور نانو الماس اصلاح شده با گروه کربوکسیل نشان داد که نمونه اصلاح شده دمای بیشینه حرارتی بیشتری در مقایسه با رزین اپوکسی خالص دارد که به علت فعالیت گروه کربوکسیل، و پراکنش بهتر در رزین اپوکسی است و همچنین، با افزودن نانوالماس به رزین اپوکسی، آنتالپی کل واکنش نانو چندسازه اپوکسی اصلاح شده در مقایسه با رزین اپوکسی خالص افزایش می یابد [۲۵]. در پژوهشی دیگر، اثر اصلاح سطح نانو الماس با گروه کربوکسیل و گروه آمینی بر جریان گرمایی رزین اپوکسی نشان داد که با افزودن این نوع نانو مواد اصلاح شده به رزین اپوکسی خالص، مکانیسم واکنش پخت تغییری نمی کند و جریان گرمایی دارای یک نقطه اوج است و اصلاح سطح نانو الماس باعث افزایش سرعت واکنش پخت نانو چندسازه اپوکسی می شود [۲۶]. تغییرات انرژی فعالسازی رزین اپوکسی خالص و نانو چندسازه اپوکسی در حضور ۱، ۳، ۵ و ۷ درصد وزنی نانو الماس در شکل زیر مشاهد می کنید (شکل ۶). نتایج نشان داد که با افزودن نانو الماس به رزین اپوکسی خالص، انرژی فعالسازی نانو چندسازه اپوکسی در مقایسه با رزین اپوکسی خالص افزایش می یابد و همچنین اصلاح سطح نانو الماس با گروه کربوکسیل باعث کاهش انرژی فعالسازی نانو چندسازه اپوکسی می شود [۲۵].

درصد ذغال باقیمانده رزین اپوکسی در دمای CV_{00}° ، برابر با مقدار ۵۸/۷ درصد است و همچنین، درصد ذغال باقیمانده نانوجندسازه اپوکسی اصلاح شده برابر با مقدار ۹۱/۲ درصد است، این بدان معناست که گروه کربوکسیل پایداری گرمایی رزین اپوکسی را افزایش داده است و سرعت تخریب گرمایی نمونه نانوجندسازه اپوکسی در مقایسه با نمونه رزین اپوکسی خالص، کاهش می یابد [۲۹]. در جدول ۳، درصد کاهش وزن نمونه رزین اپوکسی خالص و نانو چندسازه اپوکسی در حضور ۰/۱، ۰/۳، و ۰/۵ درصد وزنی نانوالماس اصلاح شده با روش عملیات حرارتی (annealing) بررسی شده است.

جدول ۳. درصد کاهش وزن رزین اپوکسی خالص و نانو چندسازه اپوکسی [۳۰].

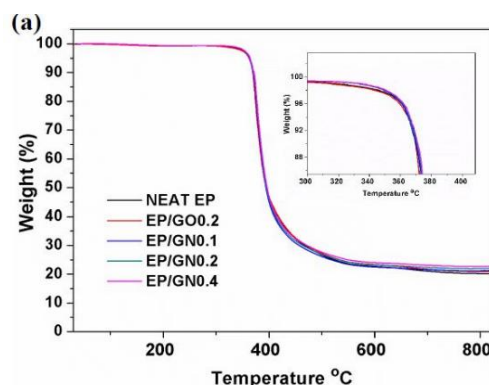
نمونه	$T_{75} (^{\circ}C)$	$T_{50} (^{\circ}C)$	$T_{25} (^{\circ}C)$
رزین اپوکسی	۴۲۰	۳۹۴	۳۷۰
نانو کامپوزیت ۰/۱ درصد وزنی نانو الماس اصلاح شده	۴۲۴	۴۰۲	۳۷۸
نانو کامپوزیت ۰/۳ درصد وزنی نانو الماس اصلاح شده	۴۳۸	۴۰۵	۳۸۴
نانو کامپوزیت ۰/۵ درصد وزنی نانو الماس اصلاح شده	۴۲۲	۴۰۴	۳۸۰

نتایج نشان داد با افزودن نانو الماس اصلاح شده به ماتریس رزین اپوکسی، به علت حذف ناخالصی ها به روش عملیات حرارتی، پایداری گرمایی در مقایسه با رزین اپوکسی خالص بهبود یافته است و همچنین با افزودن مقدار ۰/۵ درصد وزنی نانو الماس اصلاح شده به ماتریس رزین اپوکسی، دمای ۷۵ درصد کاهش وزن (T_{75}) تغییر چشمگیری ندارد که به علت پراکنش نامناسب نانوالماس در ماتریس رزین اپوکسی است و نانوجندسازه اپوکسی در حضور ۰/۳ درصد وزنی نانوالماس بهترین پایداری گرمایی را در مقایسه با بقیه نمونه ها دارد [۳۰-۳۵]. بررسی پایداری گرمایی رزین اپوکسی خالص و نمونه نانو چندسازه اپوکسی در حضور نانو الماس و هگزاگونال بورون نیتريد (boron nitride) و نمونه نانوجندسازه اپوکسی در حضور نانو الماس بررسی شد، نتایج نشان داد که حضور گروه بورون نیتريد در نانو چندسازه اپوکسی پایداری گرمایی را در مقایسه با بقیه نمونه ها، افزایش می دهد که به علت صفحات (sheets) گروه بورون نیتريد است که بعنوان یک عامل جلوگیری کننده باعث کاهش سرعت تخریب گرمایی می شود و همچنین حضور گروه بورون نیتريد، درصد ذغال باقیمانده تخریب گرمایی را افزایش می دهد [۳۶-۴۲]. مطالعه انرژی فعالسازی رزین اپوکسی / نانو الماس نشان داد که با افزودن نانوگرافن اکساید و گروه بورون نیتريد، به ماتریس رزین اپوکسی و در حضور نانوالماس، انرژی فعالسازی در مقایسه با رزین اپوکسی خالص افزایش می یابد و از مدل هورowitz-متزگر (Horowitz-Metzger)، برای توصیف فرایند تخریب و سینتیک تخریب استفاده شده است که این

افزودن نانو الماس افزایش پیدا میکند ولی پارامتر n در هر دو معادله نزدیک به یک مقدار هستند و تغییر چشمگیری ندارد و با افزودن نانو الماس به ماتریس رزین اپوکسی مرتبه واکنش (m+n) نمونه نانو چندسازه اپوکسی، افزایش پیدا کرده است [۲۵، ۲۶].

۶. اثر نانو الماس بر پایداری گرمایی و سینتیک تخریب رزین اپوکسی:

سینتیک تخریب نمونه های رزین اپوکسی خالص و رزین اپوکسی / نانو گرافن اکساید (EP/GO) و هیبرید نانو چندسازه اپوکسی در حضور نانو گرافن اکساید و نانو الماس (EP/GN) در محیط نیتروژن در دمای محیط تا $800^{\circ}C$ بوسیله آنالیز گرما وزن سنجی بررسی شد (شکل ۷)، نتایج نشان داد که حضور نانو گرافن اکساید و نانو الماس باعث بهبود پایداری گرمایی شده است و همچنین، پایداری گرمایی نمونه نانو چندسازه اپوکسی در حضور نانو گرافن اکساید از نمونه هیبرید نانو چندسازه کمتر است که به علت حضور اکسیژن در گروه عاملی نانو گرافن اکساید است. افزودن نانوالماس به رزین اپوکسی / نانو گرافن اکساید، به صورت یک عامل تاخیری و یک عایق عمل می کند و باعث کاهش سرعت واکنش تخریب گرمایی می شود [۲۷].



شکل ۷. نمودار درصد کاهش وزن نمونه های رزین اپوکسی خالص و رزین اپوکسی / نانو گرافن اکساید (EP/GO) و هیبرید نانو چندسازه اپوکسی در حضور نانو گرافن اکساید و نانو الماس (EP/GN) در محیط نیتروژن [۲۷].

مطالعه آنالیز گرمایی نانوالماس خالص و نمونه های اصلاح شده نانو الماس با گروه آمینی و گروه کربوکسیل (XSBR) در محیط نیتروژن و در دمای محیط تا $850^{\circ}C$ ، نشان داد که دمای اولیه نانو الماس اصلاح شده با گروه آمینی بیشتر از بقیه نمونه ها است و اصلاح سطح نانو الماس با گروه کربوکسیل باعث کاهش پایداری گرمایی می شود [۲۸]. در پژوهشی دیگر اثر مقایسه پایداری گرمایی رزین اپوکسی خالص و نمونه نانو چندسازه اپوکسی در حضور نانو الماس اصلاح شده با گروه کربوکسیل (COOH)، نشان داد که

حضور نانوالماس و هگزاگونال بورون نیتريد و نانوجندسازه اپوکسی / نانو الماس بررسی شد، نتایج نشان داد که حضور گروه بورون نیتريد در نانوجندسازه اپوکسی پایداری گرمایی را در مقایسه با دیگر نمونه ها، افزایش می دهد که به علت گروه بورون نیتريد است که به عنوان یک عامل جلوگیری کننده باعث کاهش سرعت تخریب گرمایی می شود و درصد دغال باقیمانده تخریب گرمایی را افزایش می دهد. مطالعه انرژی فعالسازی واکنش تخریب رزین اپوکسی / نانوالماس نشان داد که با افزودن نانوکرافن اکساید و گروه بورون نیتريد، به ماتریس رزین اپوکسی، انرژی فعالسازی در مقایسه با رزین اپوکسی خالص افزایش می یابد و از مدل هوروویتز متزگر، برای توصیف فرایند تخریب و سینتیک تخریب استفاده شده است. بررسی مدلسازی سینتیک تخریب نانوجندسازه های اپوکسی در حضور نانو ذرات کرافن اکساید نشان داد که، با توجه ارایه موضوع پایداری گرمایی و کم بودن مقادیر در حوزه مدلسازی سینتیک تخریب گرمایی و شناسایی مکانیسم های تخریب گرمایی، این پژوهش، نیازمند تحقیق و مطالعه بیشتری در مورد ارایه بهترین مدل برای مدلسازی سینتیک تخریب، گرمایی و بررسی داده های آزمایشگاهی با مدل ارایه شده است.

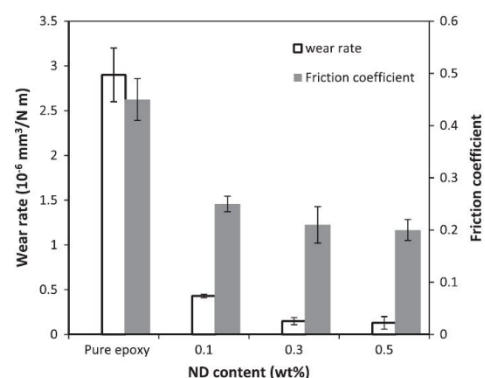
۹. منابع

- [1] S.P. Vinodhini, J.R. Xavier, Journal of Materials Science, 56,7094-110,(2021).
- [2] M.Li, Q.Hu, H.Shan, W.Yu, Z.X.Xu, Chemosphere, 263,128250,(2021).
- [3] A.G.Olabi, M.A.Abdelkareem, T.Wilberforce, E.T.Sayed, Renewable and Sustainable Energy Reviews,135,110026,(2021).
- [4] B.Hu, Y.Cong, Y.hua, B.Zhang, B.yan, L.Zhang,Y. Shen, H.Huang, H.zhou, Journal of Materials Science, 55,3712-3727,(2019).
- [5] V.R.G. Martínez, M.Gude, S. Calvo, M.R.M. Miranda, A. Ureña, Materials Today Communications, 24,100990,(2020).
- [6] Y.Xie, C.Liu,W. Liu, L.Liang, S.Wang, F.Zhang, H.Shi, M.Yang, Physicochemical and Engineering Aspects,593,124627,(2020).
- [7] F.L. Jin, X.Li, S.J. Park, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 29, 1-11,(2015).
- [8] A.Xue, B.Zhang, M. Sun, X.Zhang, J.Li, L.Wang, C.Song, International Journal of Adhesion and Adhesives, 88, 11-18,(2019).
- [9] S.Chhetri, A.N.C.Chandra,P. Samanta, N.C.Murmu, T.Kuila, Polymer Testing, 63,1-11,(2017).
- [10] D.Reso,C.N. Cascaval,F. Mustata, C.Ciobanu, Thermochimic.Acta, 383, 119-127, (2002).

بدان معناست برای تخریب این نمونه ها، انرژی زیادی لازم است و سرعت واکنش تخریب کاهش می یابد و پایداری گرمایی افزایش می یابد [۴۵،۴۳].

۷. اثر نانو الماس بر ویژگی تریبولوژیکی رزین اپوکسی :

اثر نانوالماس اصلاح شده با گروه کربوکسیل در درصد های وزنی ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ بر ویژگی تریبولوژیکی رزین اپوکسی بررسی شد، نتایج نشان داد ویژگی تریبولوژیکی (ضریب اصطکاک، سرعت سایش) افزایش می یابد که به علت افزایش سختی ناشی از وجود نانوالماس در چندسازه و در محل سایش است [۴۶-۴۹].



شکل ۸. نمودار ویژگی تریبولوژیکی رزین اپوکسی خالص و نمونه نانو چندسازه اپوکسی [۳۲].

۸. نتیجه گیری:

مطالعه استحکام کششی رزین اپوکسی و هیبرید نانو چندسازه اپوکسی در حضور هم زمان نانو الماس، نانو کرافن اکساید و نانو لوله های کربنی نشان داد که حضور همزمان سه نوع نانو ذره، باعث افزایش استحکام کششی نسبت به رزین اپوکسی خالص می شود و همچنین، باعث پراکنش بهتر و برهم کنش بین سطوح نانو مواد می شود. نتایج بررسی مدلسازی سینتیک پخت رزین های اپوکسی در حضور نانوالماس و نانوالماس اصلاح شده با گروه کربوکسیل و آمینی نشان داد که داده های آزمایشگاهی با مدل های فرایدمن، مالک و سیستاک برگرن توافق خوبی دارند و همچنین مرتبه واکنش نزدیک به مقدار ۲ است. بررسی درجه پخت نانوجندسازه اپوکسی در حضور نانو الماس و نانو الماس اصلاح شده با گروه کربوکسیل و آمینی نشان داد که درجه پخت در همه نمونه ها، رفتار اتوکاتالیک از خود نشان می دهند و از نوع s شکل هستند و این نوع نانو مواد، نقش کاتالستی در واکنش پخت رزین اپوکسی دارند. بررسی سینتیک تخریب نانوجندسازه های اپوکسی نشان داد که افزودن نانو الماس به رزین اپوکسی / نانو رافن اکساید، به صورت یک عامل تاخیری عمل می کند و باعث کاهش سرعت واکنش تخریب گرمایی می شود. بررسی پایداری گرمایی رزین اپوکسی خالص و نانو چندسازه اپوکسی در



- [29] O.Zabihi , M.Aghaie, H.Aghaie ,K. Zare ,Y. Saghapour, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117, 53-61 , (2014).
- [30] M. Jouyandeh, M.R.Ganjali, A.Jagar, M.Aghazadeh, F.J.Stadler , M.R. Saeb , *Progress in Organic Coatings*, 136 , 105199 ,(2019).
- [31] M. H. Karami ,M. R. Kalaei.,and S.Mazinani, V.G., Wellen R.M.R., Shanmugaraj A.M., and etal., *Proceeding of the 14th International Seminar on Polymer Science and Technology (ISPST 2020)*, Tarbiat Modares University, 9-12 November, 9-10, 2020.
- [32] M. H. Karami ,M. R. Kalaei., *Proceeding of the 11th International Chemical Engineering Congress & Exhibition (IChEC 2020)*, Tehran University, 15-17 April,15-17, 2020.
- [33] M. H. Karami ,M. R. Kalaei.,and S.Mazinani, *Proceeding of the 1st International Conference on Rheology (ICOR)*, Iran Polymer and Petrochemical Institute, 17-18 December ,104-105,2019.
- [34]] M. H. Karami ,M. R. Kalaei., *Proceeding of the National Conference on Advanced Technologies in Energy, Water and Environment*, Sharif Energy Research Institute, 3March, 234-241, 20.
- [35]] M. H. Karami ,M. R. Kalaei., *Proceeding of the National Conference on Advanced Technologies in Energy, Water and Environment*, Sharif Energy Research Institute, 3March, 209-216, (2021).
- [36] M. H. Karami ,M. R. Kalaei., *Iran Rubber Magazine* ,25, 37-56, (2021).
- [37] M. H. Karami ,M. R. Kalaei., *Iran Polymer Technology, Research and Development*,6,29-38, (2021).
- [38]] M. H. Karami ,M. R. Kalaei., *Polymerization*, 11(4),65-76,(2022).
- [39] M. H. Karami ,M. R. Kalaei., *Polymerization*, 11(3),34-43,(2021).
- [40] Karami M.H. and Kalaei M.R., *Journal of science and engineering elites*,6,162-175,(2021).
- [41] M. H. Karami ,M. R. Kalaei ,R. Khajavi, O. Moradi, D.Zaarei ,*Proceeding of the 17th National Chemical Engineering Congress & Exhibition (IChEC 2021)*, Ferdowsi University of Mashhad, 9-11November , (2021).
- [42] M. H. Karami ,M. R. Kalaei ,R. Khajavi, O. Moradi, D. Zaarei , *Proceeding of the 17th National*
- [11] S.Montserrat, J.Málek, *Thermochimica. Acta*, 228, 47-60,(1993).
- [12] J. Málek ,*Thermochimica .Acta*,138, 337-346,(1989).
- [13] J. Málek, *Thermochimica. Acta*, 200, 257-269,(1992).
- [14] D.R.Rena , X.Xiong, X.Maa ,S.Liu, J.Wang ,P. Chen ,Y. Zeng , *Thermochimica .Acta* ,623,15-21,(2016).
- [15] L. Li, X .Liao, X .Sheng, P. Liu, Z. Hao, L .He, G .Qin, In *Polymers for Advanced Technology*,31, 1865-1874,(2020).
- [16] A.Wazalwar,M. Raichur, *Thermochimca .Acta*, 697, 178857,(2021).
- [17] M.Nonahal, H.Rastin, M.R.Saeb, M.G.Sari,M.H. Moghadam, P.Zarrintaj , B.Ramezanzadeh, *Progress in Organic Coatings*, 114 , 233-243,(2018).
- [18] X .Wang, J. Jin, M .Song, Y .Lin, *Material Research Express*,3 , 105303,(2016).
- [19] M.Nonahal , M.R.Saeb, S.H. Jafari, H.Rastin,H.A. Khonakdar, F.Najafi,F. Simon, *Polymer Composite*, 39, 2016-2027,(2018).
- [20] S.H.Ryu, J.H.Sin, A.M.Shanmugaraj, *European Polymer Journal*, 52 ,88-97,(2014).
- [21] M.Jouyandeh , E.Yarahmadi, K.Didehban,S. Ghiyasi,M.R. Paran,D. Puglia, J.A.Ali, A.Jannesari, M.R.Saeb, Z. Ranjbar,M.R. Ganjali, *Progress in Organic Coatings*, 136, 105217,(2019).
- [22] L.Li,Z. Zeng,J.H. Zou,M. Liang, *Thermochimica .Acta*, 614, 76-84,(2015).
- [23] J.Tian,C. Yang, J.Yang, S.Shi, S.Hao, T, *High Performance Polymer*,7, 5472-5482 ,(2021).
- [24] L.Li, Z.Zeng,H. Zou,M.M. Liang , *Thermochimica. Acta*, 614, 76-84,(2015).
- [25] M.R.Saeb, H.Rastin,M. Shabanian, M.Ghaffari, G.H.Bahlakeh, *Progress in Organic Coatings*,110 , 172-181,(2017).
- [26] O.Zabihi , A.Hooshafza, F.Moztarzadeh, P.Payravand, A.Afshar, R.Alizadeh , *Thermochimica .Acta*,527,190-198 , (2012) .
- [27] M.Jouyandeh, N.Rahmati, E.Movahedifard ,B.SH. Hadavand ,Z. Karami ,M. Ghaffari , M.Taheri ,E. Bakhshandeh ,H.Vahabi ,M.R. Ganjali ,K. Formela ,M.R. Saeb , *Progress in Organic Coatings*, 133, 220-228 ,(2019).
- [28] M.R.Saeb, M.Nonahal, H.Rastin, M.Shabanian ,M. Ghaffari ,GH. Bahlakeh, S.Ghiyasi, H.A.Khonakdar , V.Goodarzi , P.Vijayan ,D. Puglia , *Progress in Organic Coatings*,112, 176-186,(2017).

Chemical Engineering Congress & Exhibition (ICChEC 2021), Ferdowsi University of Mashhad, 9-11 November, (2021).

[43] M. H. Karami, M. R. Kalaei, R. Khajavi, O. Moradi, D. Zaarei, Advanced Composite and Hybrid Materials, (2022). <https://doi.org/10.1007/s42114-022-00419-0>.

[44] M. H. Karami, M. R. Kalaei, R. Khajavi, O. Moradi, D. Zaarei, Journal of Textile Science and Technology, In Persian, (2022).

[45] M. H. Karami, M. R. Kalaei, R. Khajavi, O. Moradi, D. Zaarei, Advanced materials & Novel Coatings, 10, 2758-2770, (2021).

[46] M. H. Karami, M. R. Kalaei, Polymerization, (2021), DOI: 10.22063/BASPARESH.2021.3017.1591.

[47] M. H. Karami, M. R. Kalaei, Nano World, 17(65), 57-66, (2022).

[48] M. H. Karami, M. R. Kalaei, Iran Rubber Magazine, 26(104), 37-50, (2022).

[49] M. H. Karami, M. R. Kalaeem, Iranian Chemical Engineering Journal, (2022),

Effect of nano diamond on thermal behavior and thermal stability of epoxy resin

Mohammad Hossein Karami^{1, 2}, Mohammadreza Kalaei^{1, 2*}, Ramin Khajavi², Omid Moradi³, Davood Zaarei^{1, 2}

1. Nano Research Center, Islamic Azad University, South Tehran Branch, Tehran, Iran.
2. Department of Polymer Engineering, Faculty Of Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. Department of Chemistry, Shahre-Qods Branch, Islamic Azad University, Shahre-Tehran, Iran.

Abstract:

Epoxy thermoset resins have been used in the composite, construction, electronics, adhesive and coatings industries due to their good thermal, electrical and chemical properties. Distribution and dispersion of nanoparticles in polymer matrix is an important and influential issue in the mechanical properties of epoxy nanocomposites. Curing kinetics equations are used to evaluate and optimize the production process, and degradation kinetics modeling has become widely used as an essential tool for engineers to reduce costs and product quality. Addition of modified carboxyl and amine groups to pure epoxy resin does not change the curing reaction mechanism and also modifying the surface of nanodiamond increases the curing rate of epoxy nanocomposite. Investigation of hybrid thermal stability of epoxy nanocomposites in the presence of nanodiamonds and graphene oxide showed that the simultaneous presence of two different types of nano material can increase the thermal stability. In this research, the effect of adding nano diamonds and modified nano diamonds on morphology, mechanical and rheological properties, and modeling of curing kinetics and degradation kinetics and tribological properties have been investigated.

Keywords: Nano diamond, Modified Nano diamond, Epoxy Resin, Thermal Properties, Modeling.