



بررسی اثر نانو لوله های کربنی بر مدلسازی سینتیک پخت رزین اپوکسی

محمدحسین کرمی^۱، محمدرضا کلایی^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب
۲- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب/ دانشیار، مرکز تحقیقات نانو، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب

*mr_kalae@azad.ac.ir, mohammad.kalae@gmail.com

ارسال: مرداد ماه ۱۴۰۰ پذیرش: مرداد ماه ۱۴۰۰

چکیده

رزین اپوکسی، یکی از مهم ترین پلیمرهای گرماسخت که به عنوان چسب، پوشش و ماده زمینه برای کامپوزیتها به دلیل مقاومت بسیار خوب در برابر خوردگی و مواد شیمیایی استفاده می شود. معادلات سینتیک پخت برای ارزیابی و بهینه سازی 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، مطالعه سینتیک پخت می تواند کیفیت محصول نهایی را افزایش دهد. اندازه کلوخه ای شدن، سرعت همزن، توزیع نانو ذرات و پخت رزین اپوکسی از عوامل مهم و اثر گذار نانو ذرات لوله های کربنی بر خواص مکانیکی رزین اپوکسی می باشند. نمودارهای جریان گرمایی نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور ۰/۱ درصد وزنی نانو لوله کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه آمینی فقط یک نقطه اوج دارند و همچنین گروه آمینی موجود در نانو لوله های کربنی باعث افزایش سرعت پخت می شود. تحرک ملکولی و افزایش گرانی در انتهای واکنش پخت، دو عامل مهم برای افزایش مقدار انرژی فعالسازی نانو کامپوزیت های اپوکسی می باشد. در این پژوهش به معرفی مدلسازی سینتیک پخت نانو کامپوزیت های اپوکسی و اثر اضافه کردن نانو لوله های کربنی و نانو لوله های کربنی بهبود یافته بر ریخت شناسی، خواص رئولوژیکی و مکانیکی، مقدار انرژی فعالسازی، سرعت واکنش پخت، درجه پخت، جریان گرمایی، و مدلسازی سینتیک پخت پرداخته شده است.

کلمات کلیدی: نانو لوله های کربنی، نانو لوله های کربنی اصلاح شده، رزین اپوکسی، سینتیک پخت، مدلسازی، خود کاتالیزوری.

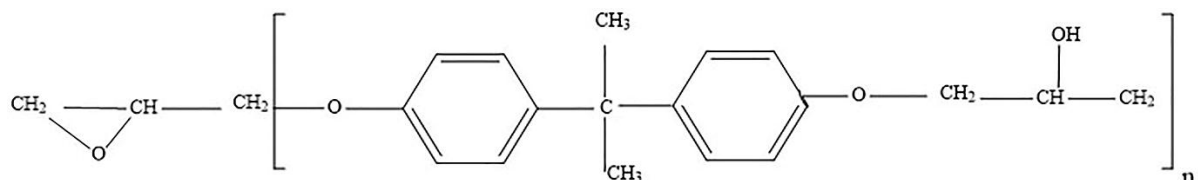
۱- مقدمه

رزین اپوکسی، یکی از مهم ترین پلیمرهای گرماسخت، که به عنوان چسب، پوشش و ماده زمینه برای کامپوزیتها به دلیل مقاومت بسیار خوب در برابر خوردگی و مواد شیمیایی استفاده می شود و همچنین در صنایع خودروسازی، قطعات الکتریکی، و ساختمانی کاربرد فراوانی دارند [۱]. رزین های اپوکسی به علت اتصالات عرضی زیاد و مقاومت ضعیف در مقابل رشد ترک، معمولاً دارای ساختار شکننده می باشد. بنابراین افزایش چقرمگی رزین های اپوکسی در حضور نانو ذرات پلیمری، یکی از زمینه های مورد توجه

پژوهشگران است [۲]. فولرین (Fullerene)، ملکول کربن است که به شکل کره توخالی و به شکل اشکال دیگر موجود است. فولرین های استوانه ای را نانو لوله های کربنی (Carbon Nanotube)، نام گذاری می کنند. با توجه به تعداد حلقه های گرافن به دو صورت تک دیواره (Single Wall) و چند دیواره (Multi Wall) تقسیم بندی می شوند. نانو لوله های کربنی تک دیواره، قطر نزدیک به یک نانو متر دارند و طول آن می تواند چندین برابر قطر آن باشد و همچنین نانولوله های کربنی چند دیواره با ساختار بلوری بدون نقص به صورت استوانه ای مستقیم هستند [۳]. نانو لوله های کربنی در باتری های قابل شارژ، قطعات خودرو، بدنه قایق ها و فیلترها مورد استفاده قرار می گیرند [۴]. پراکنش نانو لوله های کربنی بوسیله فرا صوت دهی، روشی مناسبی نمی باشد و روش غلتک زنی کوچک مناسب تر است زیرا با توجه به ساختار نانو لوله های کربنی، تخریب می شوند و طول موثر آنها کاهش می یابد. نانو لوله های کربنی چند دیواره به علت پایین بودن مساحت سطح ویژه در رزین اپوکسی، پراکنش مناسبی خواهند داشت ولی نانو لوله های کربنی تک دیواره به علت مساحت سطح ویژه زیاد پراکنش نامناسب خواهند داشت. [۵]. مطالعات بسیاری بر روی سینتیک پخت رزین اپوکسی و نانو ذرات انجام شده است، و در تحقیقات انجام شده بوسیله روشهای رئومتر و گرماسنجی روبشی تفاضلی، می توان درجه پخت، سرعت واکنش پخت و پارامترهای n و m را بوسیله معادلات سینتیک پخت بررسی و تعیین کرد [۶]. معادلات سینتیک پخت برای ارزیابی و بهینه سازی 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، مطالعه سینتیک پخت می تواند کیفیت محصول نهایی را افزایش دهد [۷]. مقالات گوناگونی در مورد سینتیک پخت رزین اپوکسی در حضور نانو لوله های کربنی تک دیواره و چند دیواره ارائه شده است و در بیشتر مقالات در ابتدا به بررسی چقرمگی رزین اپوکسی پرداخته شده است و با توجه به اهمیت پخت رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی به بررسی مدلسازی سینتیک پخت نانو کامپوزیت اپوکسی می پردازند زیرا در صورتی که پخت نانو کامپوزیت اپوکسی ناقص باشد، خواص فیزیکی و مکانیکی، کاهش می یابد و طراحی نانو کامپوزیت اپوکسی با مشکل روبرو می شود. سینتیک پخت به دو روش، مدل دار (model fitting) و بدون مدل (model free) تقسیم بندی می شوند. در روش مدل دار مدل های گوناگونی بر داده های حاصل از آزمایشات انجام شده به روش گرماسنج روبشی تفاضلی و رئومتر، برازش (curve fitting) می شوند، مدلی که بالاترین مجموع مربعات خطا (R^2) را داشته باشد به عنوان بهترین مدل سینتیک پخت انتخاب می شود، و در این روش انرژی اکتیواسیون و درجه واکنش به دست می آید. در روش بدون مدل، با بررسی سرعت های گرمادهی واکنش پخت، فقط انرژی اکتیواسیون از شیب نمودار به دست می آید [۸-۱۲]. در این پژوهش مروری، به بررسی و معرفی مدل های سینتیک پخت نانو کامپوزیت های اپوکسی و اثر اضافه کردن نانو لوله های کربنی و نانو لوله های کربنی بهبود یافته بر ریخت شناسی، خواص رئولوژیکی، مکانیکی، مقدار انرژی فعال سازی، سرعت واکنش پخت، درجه پخت، جریان گرمایی، و مدلسازی سینتیک پخت پرداخته شده است.

۲- ساختار رزین اپوکسی و ریخت شناسی نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله های کربنی

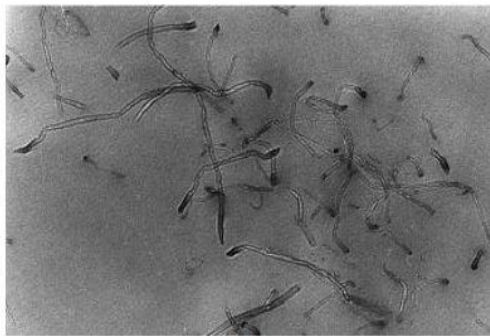
از واکنش اپی کلرو هیدرین و بیس فنول A، رزین اپوکسی تولید می شود. خواص آنها بستگی به ترکیب خاص نوع رزین های اپوکسی و عوامل پخت مورد استفاده دارد. در شکل شماره ۱ واکنش تولید رزین اپوکسی نمایش داده شده است.



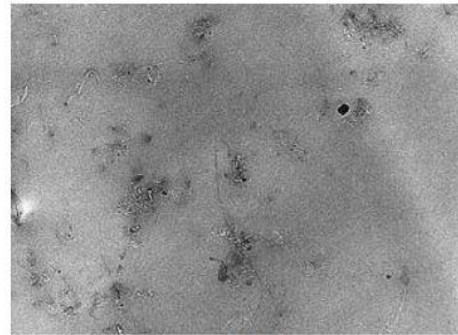
شکل ۱- ساختار رزین اپوکسی [۸]

در شکل ۲، تصاویر TEM نمونه های نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله های کربنی تک دیواره (الف) و نانو لوله های کربنی چند دیواره (ب) نشان داده شده است. نانو لوله های کربنی تک دیواره به صورت جدا شده در اختلاط با رزین اپوکسی مشاهده شده است و همچنین به مقدار خیلی کم، کلوخه ای شدن با اندازه ۵۰ تا ۳۰۰ نانو متر در تصویر مشاهده شد. پراکنش نانو

لوله های کربنی چند دیواره در ماتریس رزین اپوکسی به صورت یکنواخت است و مساحت سطح ویژه نانو ذرات در حدود ۲۰۰ (m²/gr) می باشد [۹].



(ب)



(الف)

شکل ۲- تصاویر TEM نمونه های نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله های کربنی تک دیواره (الف) و نانو لوله های کربنی چند دیواره (ب) [۹]

۳- بررسی درجه پخت (روشهای گرماسنج پویشی دیفرانسیلی و رئومتر) و مدل های سینتیک پخت نانو کامپوزیت های اپوکسی

α در روش رئومتري بر اساس مدول ذخيره و در روش گرماسنج پويشي ديفرانسيلى بر اساس گرمای واکنش محاسبه می شود. در روش رئومتري $G'(t)$ مدول ذخيره در هر زمان $G'(0)$ در زمان اوليه شروع واکنش می باشد و همچنين $G'(\infty)$ بیانگر مدول ذخيره در زمان بينهایت می باشد. در روش گرماسنج پويشي تفاضلى، H به معنای گرمای واکنش در هر لحظه و H_T به معنی گرمای کلی واکنش پخت می باشد.

$$\alpha = \frac{G'(t) - G'(0)}{G'(\infty) - G'(0)} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{H}{H_T} \quad (2)$$

مدل های تجربی بسیاری برای توصیف مدل سازی 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 می باشند [۵-۱۵].

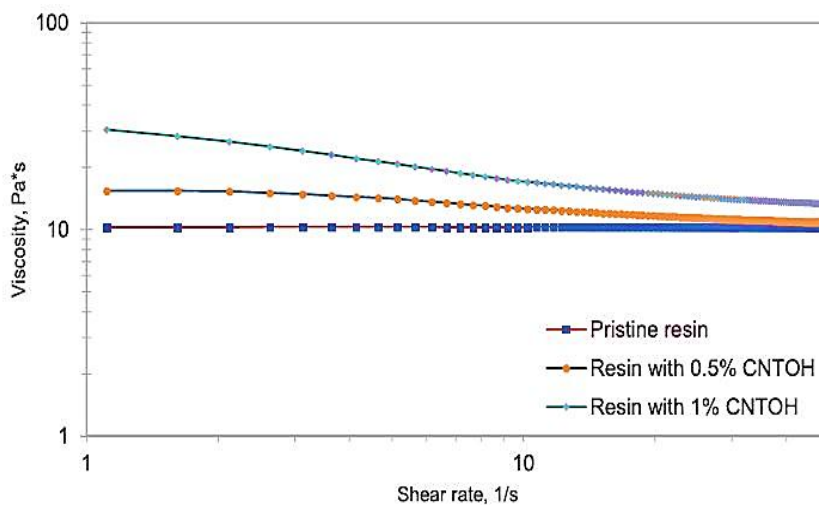
جدول ۱- مدل های سینتیک پخت [۸-۱۵]

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

۴- اثر نانو لوله های کربنی بر خواص رئولوژیکی و مکانیکی رزین اپوکسی

در شکل ۳، نمودار تغییرات گرانشی نمونه های رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی در حضور ۰/۵ و ۱ درصد وزنی نانو لوله ای کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه OH مشاهده می کنید. نتایج نشان داد که نمونه رزین اپوکسی رفتار سیال نیوتنی دارد و با افزودن مقدار ۰/۵ درصد وزنی نانو لوله های کربنی به ماتریس رزین اپوکسی، رفتار رقیق شونده (Shear thinning) از خود

نشان می دهد و با افزایش سرعت برشی، گرانروی کاهش می یابد و همچنین با افزودن مقدار ۱ درصد وزنی نانو لوله های کربنی به رزین اپوکسی، گرانروی افزایش بیشتری نسبت به نمونه ۰/۵ درصد نانو کامپوزیت دارد. در سرعت های برشی کمتر در ابتدای واکنش، تفاوت های بیشتری در گرانروی نمونه ها دیده می شود و با افزایش سرعت برشی، گرانروی به شدت کاهش می یابد و گرانروی نانو کامپوزیت های اپوکسی مستقل از حضور نانو لوله های کربنی می باشند [۱۰].



شکل ۳- نمودار گرانروی بر حسب سرعت برشی برای نمونه های رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی در حضور ۰/۵ و ۱ درصد وزنی نانو لوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه OH [۱۰]

استحکام خمشی کامپوزیت رزین اپوکسی / الیاف شیشه در مقایسه با نمونه رزین اپوکسی / الیاف شیشه / نانو لوله کربنی تک دیواره بررسی شد، نتایج نشان داد با افزودن مقدار ۰/۱ درصد وزنی نانو لوله کربنی به کامپوزیت رزین اپوکسی / الیاف شیشه، استحکام خمشی افزایش می یابد که به علت قوی شدن پیوند بین سطحی است که می تواند باعث ذخیره انرژی شود و باعث بهبود انتقال تنش از ماتریس به فاز تقویت کننده شود [۱۱]. در جدول ۲، اثر افزودن نانو لوله های کربنی و نانو لوله های کربنی اصلاح شده بر خواص فیزیکی رزین اپوکسی نشان داده شده است.

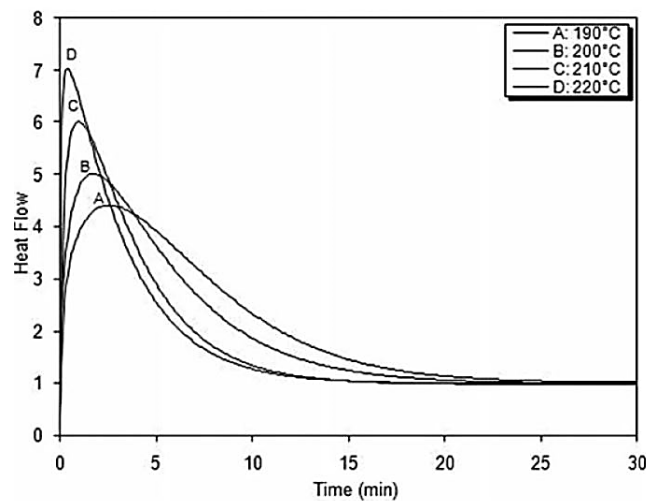
جدول ۲- اثر افزودن نانو لوله های کربنی و نانو لوله های کربنی اصلاح شده بر خواص فیزیکی رزین اپوکسی [۱۲-۱۸]

مراجع	مدول یانگ (Gpa)	استحکام کششی (Mpa)	درصد وزنی	نوع نانو لوله کربنی
۱۲	۱/۶۴	۸۶/۹	۰/۱	نانو لوله کربنی اصلاح شده با فلورین
۱۳	۱۲۴	۹۰	۶/۴	نانو لوله کربنی اصلاح شده با گروه آمین
۱۴	۵/۵۳	۱۰۵	۲	نانو لوله کربنی اصلاح شده با ملامین
۱۵	۴/۷۸	۷۶/۸	۰/۱	نانو لوله کربنی تک دیواره
۱۶	۱/۶۹	۷۱/۲۷	۱	نانو لوله کربنی چند دیواره
۱۷	۳/۱۲	۴۷/۱۱	۰/۵	نانو لوله کربنی چند دیواره
۱۸	۲/۷	۶۲/۷	۰/۱	نانو لوله کربنی چند دیواره

نتایج نشان داد اصلاح سطح نانو لوله های کربنی باعث می شود که استحکام کششی و مدول یانگ افزایش یابد و همچنین نحوه پراکنش نانو ذرات در رزین اپوکسی (پراکنش با UV)، اندازه کلوخه ای شدن، سرعت همزن، توزیع نانو ذرات و پخت رزین اپوکسی از عوامل مهم و اثر گذار نانو ذرات لوله های کربنی بر افزایش خواص مکانیکی رزین اپوکسی می باشند و به عنوان مثل اصلاح سطح نانو ذرات با گروه سیلانی می تواند باعث افزایش و بهبود چسبندگی بین فاز ماتریس و نانو ذرات شود [۱۲-۱۸].

۵- اثر نانو لوله های کربنی بر جریان گرمایی رزین اپوکسی

در شکل ۴، جریان گرمایی نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله های کربنی در دماهای متفاوت ۱۹۰، ۲۰۰، ۲۱۰ و ۲۲۰ °C بررسی شد. نتایج نشان داد که در ابتدا جریان گرمایی افزایش می یابد و پس از رسیدن به یک نقطه بیشینه، کاهش می یابد و همچنین با افزایش دما از ۱۹۰ تا ۲۲۰ °C، جریان گرمایی افزایش می یابد [۱۹].



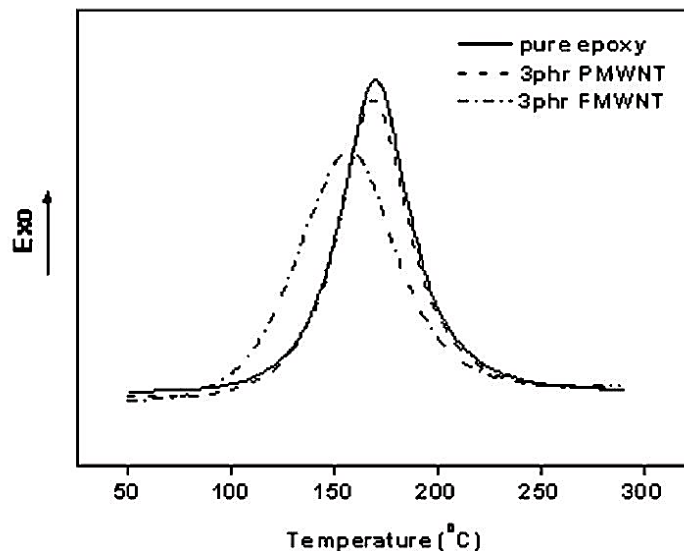
شکل ۴- نمودار جریان گرمایی نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله های کربنی [۱۹]

در جدول ۳، اثر نانو لوله کربنی بر زمان بیشینه جریان گرمایی بررسی شده است، نتایج نشان داد با افزودن نانو لوله کربنی به ماتریس رزین اپوکسی، زمان بیشینه جریان گرمایی در دمای ۱۹۰ درجه سانتیگراد افزایش می یابد و در دیگر دماها، کاهش می یابد [۱۹].

جدول ۳- بررسی بیشینه جریان گرمایی رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت اپوکسی [۱۹]

نام نمونه	دما (°C)	زمان بیشینه جریان گرمایی (s)
رزین اپوکسی	۱۹۰	۱۴۴
	۲۰۰	۱۰۸
	۲۱۰	۷۸
	۲۲۰	۳۰
نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور ۹ درصد وزنی نانو لوله کربنی	۱۹۰	۱۵۶
	۲۰۰	۱۰۲
	۲۱۰	۶۰
	۲۲۰	۲۴

مطالعه جریان گرمایی رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور ۰/۱ درصد وزنی نانو لوله کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه آمینی و ۰/۱ درصد وزنی نانو لوله کربنی بررسی شد، نتایج نشان داد که نمودارها بصورت تک قله ای (Unimodal) می باشند و با افزایش سرعت گرمادهی از ۵ به ۲۰ °C/min، جریان گرمایی افزایش می یابد و، واکنش بین رزین اپوکسی و نانو لوله های کربنی چند دیواره از نوع سینتیک تک مرحله ای (single-step kinetics) می باشد [۲۰]. رفتار جریان گرمایی نمونه رزین اپوکسی و ۳ phr نانو لوله کربنی چند دیواره و نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور ۳ phr نانو لوله کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه آمینی بررسی شد. نتایج در شکل ۵، نشان داد که رفتار جریان گرمایی نمونه رزین اپوکسی و نانو لوله کربنی مشابه یکدیگر هستند و همچنین با افزودن نانو لوله کربنی به رزین اپوکسی، نمودار جریان گرمایی به دماهای کمتر انتقال پیدا می کند که به علت افزایش سرعت واکنش پخت و حضور نانو لوله کربنی اصلاح شده با گروه آمینی می باشد [۲۱].



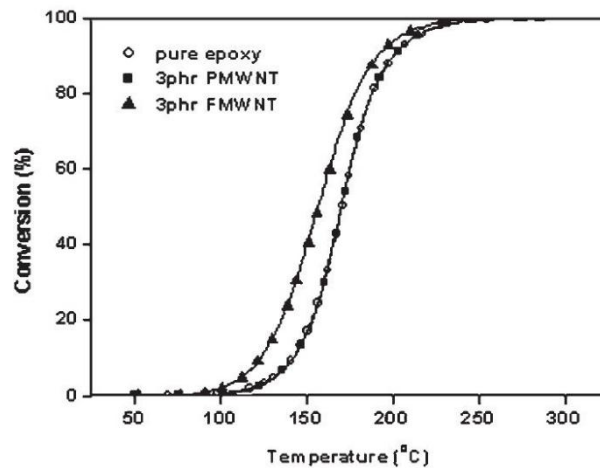
شکل ۵- جریان گرمایی نمونه رزین اپوکسی و ۳ phr نانو لوله کربنی و نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور ۳ phr نانو لوله کربنی اصلاح شده با گروه آمینی [۲۱]

در پژوهشی دیگر اثر نانو لوله کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه آمینی و نانو لوله کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه تولوئن دی آمین بر رزین اپوکسی بررسی شد، نتایج نشان داد با افزودن نانو لوله کربنی اصلاح شده با گروه آمینی، جریان گرمایی نسبت به نمونه رزین اپوکسی خالص، به دمای بیشتر انتقال پیدا می کند که به علت حذف ممانعت فضایی توسط نانو لوله کربنی اصلاح شده با گروه آمینی می باشد که منجر به تحریک ملکولی می شود و همچنین اصلاح سطح نانو ذرات با گروه تولوئن دی آمین منجر به افزایش جریان گرمایی بیشتری نسبت به بقیه نمونه ها می شود که به علت حضور بنزن در واکنش می باشد [۲۲].

بررسی آنتالپی کل نمونه رزین اپوکسی و نمونه نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله کربنی چند دیواره در شرایط همدمای نشان داد که با افزودن نانو لوله های کربنی، آنتالپی کل واکنش افزایش می یابد که به علت پراکنش مناسب نانو لوله های کربنی در ماتریس رزین اپوکسی می باشد [۲۳]. جریان گرمایی نمونه رزین اپوکسی خالص و نانو کامپوزیت های اپوکسی در حضور ۵ و ۱۰ درصد وزنی نانو لوله های کربنی تک دیواره در سرعت گرمادهی ۱۰ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ نشان داد که با افزودن نانو لوله های کربنی تک دیواره به ماتریس رزین اپوکسی، جریان گرمایی کاهش می یابد که به علت کم شدن غلظت رزین اپوکسی در کامپوزیت می باشد [۲۴]. مطالعه جریان گرمایی رزین اپوکسی خالص و نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه آمینی در سرعت های گرمادهی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ نشان داد که نانو لوله های کربنی اثر چشمگیری بر رفتار جریان گرمایی رزین اپوکسی ندارند [۲۵]. بررسی دمای اولیه پخت و دمای بیشینه پخت رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی در حضور نانو لوله کربنی چند دیواره نشان داد که با افزودن نانو لوله های کربنی، دمای اولیه پخت و دمای بیشینه پخت، کاهش می یابد که بدان علت است که نانو لوله های کربنی در ابتدای واکنش می تواند اثر شتابدهنده در واکنش پخت داشته باشند [۲۶]. آنالیز جریان گرمایی نمونه های رزین اپوکسی و رزین اپوکسی / ایمیدازول (Imidazole) در حضور ۱ و ۳ درصد وزنی نانو لوله کربنی چند دیواره بررسی شد. نتایج نشان داد با افزودن نانو لوله های کربنی دمای بیشینه پخت، کاهش می یابد و این بدان معناست که نانو لوله کربنی می تواند نقش کاتالیزوری در واکنش با رزین اپوکسی و ایمیدازول داشته باشد [۲۷]. بررسی مقایسه آنتالپی کل، نمونه رزین اپوکسی و نمونه نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله چند دیواره نشان داد که با افزودن نانو لوله کربنی، مقدار آنتالپی واکنش در مقایسه با رزین اپوکسی خالص کاهش می یابد که به علت افزایش مساحت سطح ویژه نانو لوله های کربنی چند دیواره می باشد. [۲۸].

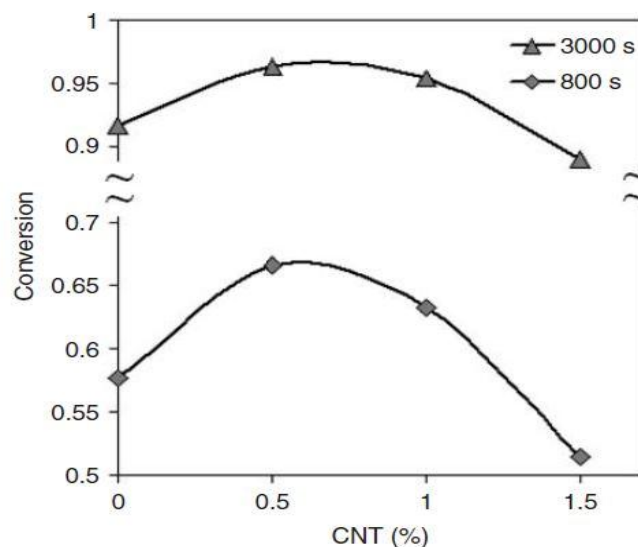
۶- اثر نانو له های کربنی بر درجه پخت رزین اپوکسی

بررسی درجه پخت نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله کربنی در دمایی ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰ OC چند جداره نشان داد که با افزایش دما، پخت کامل تر می شود و نمودار پخت در دمای ۱۰۰ و ۱۲۰OC، از نوع کاهش سرعت (Decelerated) می باشد و همچنین در دمای ۱۴۰OC رفتار اتوکاتالیک از خود نشان می دهد [۲۹]. شکل ۶، نمودار درجه پخت نمونه رزین اپوکسی و ۳ phr نانو لوله کربنی چند دیواره (PMWNT) و نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور ۳ phr نانو لوله کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه آمینی (FMWNT) بررسی شد. نتایج نشان داد که درجه پخت نمونه رزین اپوکسی و نانو لوله کربنی مشابه یکدیگر هستند و همچنین با افزودن نانو لوله کربنی به رزین اپوکسی، درجه پخت به زمان های کمتر انتقال پیدا می کند و گروه آمینی موجود در نانو لوله های کربنی باعث افزایش سرعت پخت می شود [۲۱].



شکل ۶- نمودار درجه پخت رزین اپوکسی خالص و رزین اپوکسی / نانو لوله کربنی (PMWNT) و نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه آمینی (FMWNT) [۲۱]

در پژوهشی دیگر اثر ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد وزنی نانو لوله های کربنی چند دیواره، بر درجه پخت رزین اپوکسی در دمای ۱۷۰°C در زمان های ۸۰۰ و ۳۰۰۰ ثانیه بررسی شد (شکل ۷)، نتایج نشان داد که بیشترین درجه پخت مربوط به مقدار نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور ۰/۵ درصد وزنی نانو لوله کربنی چند دیواره می باشد و این بدان معناست که مقدار ۰/۵ درصد وزنی نانو لوله کربنی می تواند باعث افزایش سرعت واکنش پخت شود و مستقل از زمان واکنش می باشد [۳۰].



شکل ۷- درجه پخت بر حسب مقدار درصد های وزنی نانو لوله های کربنی چند دیواره [۳۰]

مطالعه درجه پخت نانو کامپوزیت اپوکسی اصلاح شده در حضور نانو لوله کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه آمینی در دو دمای ۱۰۰ و ۱۱۰ °C نشان داد که با افزایش دمای پخت از دمای ۱۰۰ °C به دمای ۱۱۰ °C، درجه پخت به مقدار عددی ۱، یعنی پخت کامل نزدیک تر می شود و دما عاملی مهم و تاثیر گذار بر درجه پخت نانو کامپوزیت اپوکسی می باشد [۲۵]. در پژوهشی دیگر اثر ۵ درصد وزنی نانو لوله کربنی تک دیواره بر درجه پخت رزین اپوکسی با دما بررسی شد، نتایج تحقیق نشان داد که با افزودن نانو لوله کربنی، در ابتدای واکنش می تواند نقش کاتالیزوری داشته باشد و سرعت واکنش پخت را افزایش می دهد و همچنین بر روی بیشینه سرعت پخت تاثیری ندارد [۲۴]. درجه پخت رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی در حضور ۱ درصد وزنی نانو لوله های کربنی اصلاح شده با فلورین و گروه کربوکسیلیک بررسی شد، نتایج نشان داد که اصلاح سطح بر درجه پخت تاثیری ندارد و هر ۳ نمونه رفتار مشابه یکدیگر دارند و درجه پخت در ابتدای واکنش افزایش پیدا می کند و بعد ثابت می شود که نشان دهنده رفتار خود کاتالیزوری می باشد [۳۱]. بررسی مقایسه درجه پخت نمونه نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله کربنی و هیبرید نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو ذرات رس نشان داد که هر دو نمونه رفتار خود کاتالیزوری از خود نشان می دهند و همچنین حضور نانو ذرات بر مکانسیم سینتیک پخت تاثیری ندارد [۳۲]. اثر افزودن ۱، ۳، ۵ و ۷ درصد وزنی نانو لوله های کربنی چند دیواره بر درجه پخت رزین اپوکسی نشان داد که در ابتدای واکنش نمونه حاوی ۱ درصد وزنی نانو لوله های کربنی نقش خود کاتالیزوری دارد و درجه پخت به دماهای کم تر انتقال پیدا می کند و با افزایش درصد نانو ذرات، این اثر کمتر می شود [۲۷].

۷- اثر نانو لوله های کربنی بر انرژی اکتیواسیون رزین اپوکسی

مطالعه سینتیک پخت رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله کربنی چند دیواره نشان داد که با افزودن ۹ درصد وزنی نانو لوله های کربنی به رزین اپوکسی، مقدار انرژی اکتیواسیون نانو کامپوزیت اپوکسی تغییر چشمگیری ندارد [۱۹]. اثر ۰/۱ و ۰/۳ درصد وزنی نانو لوله های کربنی چند دیواره بر انرژی اکتیواسیون رزین اپوکسی نشان داد که با افزودن نانو لوله های کربنی، مقدار انرژی اکتیواسیون افزایش یافته است و همچنین با افزودن ۰/۱ درصد وزنی نانو لوله کربنی اصلاح شده با گروه آمینی به رزین اپوکسی، مقدار انرژی اکتیواسیون تغییر چشمگیری ندارد [۲۰]. در پژوهشی دیگر اثر ۳ درصد وزنی نانو لوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه آمینی و نیتریک اسید بر انرژی اکتیواسیون رزین اپوکسی نشان داد که با اصلاح سطح نانو لوله کربنی می توان به مقدار بسیار کمی، انرژی اکتیواسیون کاهش می یابد [۲۱]. اثر نانو لوله کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه آمینی و نانو لوله کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه آمینی بر انرژی اکتیواسیون کاهش می یابد [۲۱]. اثر نانو لوله کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه آمینی و نانو لوله کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه تولوئن دی آمین بر تغییرات انرژی فعالسازی با درجه پخت، رزین اپوکسی بررسی شد، نتایج نشان داد با افزودن نانو لوله کربنی اصلاح شده با گروه آمینی و گروه تولوئن دی آمین، انرژی اکتیواسیون نسبت به نمونه رزین اپوکسی خالص، در ابتدای واکنش به دمای کمتر انتقال پیدا می کند که بعلاوه حذف ممانعت فضایی توسط نانو لوله کربنی اصلاح شده با گروه آمینی می باشد که منجر به تحریک ملوکولی می شود و با افزایش گرانی در انتهای واکنش، مقدار انرژی فعالسازی افزایش می یابد و همچنین هر دو نوع نانو لوله های کربنی اصلاح شده بر سینتیک پخت رزین اپوکسی، اثر کمی دارند [۲۲]. بررسی تغییرات انرژی اکتیواسیون با درجه پخت رزین اپوکسی خالص و نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه آمینی نشان داد که حضور گروه آمینی بر روی سطح نانو لوله های کربنی اثر سد کنندگی بر واکنش پخت رزین اپوکسی را کاهش می دهد و باعث کاهش انرژی اکتیواسیون نمونه نانو کامپوزیت اپوکسی در مقایسه با نمونه رزین اپوکسی خالص می شود و همچنین گروه آمینی موجود در نانو لوله کربنی، مکانسیم پخت رزین اپوکسی را تغییر نمی دهد [۲۵]. سینتیک پخت رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله کربنی چند دیواره و نانو لوله کربنی چند دیواره و عامل پراکنش آلکیل ایمیدازول به صورت یون مایع (alkyl imidazole ionic liquid) بررسی شد، نتایج نشان داد که مکانسیم پخت هر سه نمونه مشابه یکدیگر است و عامل پراکنش نانو لوله کربنی، تاثیر چشمگیری بر انرژی اکتیواسیون رزین اپوکسی با دیگر نمونه ها ندارد [۲۶]. بررسی انرژی اکتیواسیون رزین اپوکسی خالص و هیبرید نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور ۰/۱ درصد وزنی نانو لوله کربنی و نانو ذرات رس نشان داد که مقدار انرژی اکتیواسیون رزین اپوکسی ۵۷/۲ (kJ/mol) می باشد و با افزودن هیبریدی مواد

، به مقدار ۹۳/۱ (kJ/mol)، افزایش می یابد، که بعلاوه اثر سدکنندگی نانو ذرات رس می باشد که تحرک ملکولی را کاهش می دهد و باعث افزایش انرژی اکتیواسیون می شود [۲۸]. اثر اصلاح سطح نانو لوله های کربنی چند دیواره با گروه فلورین و گروه کربوکسیل بر انرژی اکتیواسیون رزین اپوکسی نشان داد که مقدار انرژی اکتیواسیون رزین اپوکسی با نمونه اصلاح شده با گروه فلورین تغییر زیادی ندارد و گروه فلورین مکانیسم پخت را تغییر نمی دهد و همچنین گروه کربوکسیل باعث افزایش مقدار انرژی اکتیواسیون رزین اپوکسی می شود و باعث تغییر مکانیسم پخت نانو کامپوزیت اپوکسی می شود [۳۱].

۸- اثر نانو لوله های کربنی بر سرعت پخت رزین اپوکسی

مطالعه سرعت واکنش نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله کربنی چند دیواره در دماهای متفاوت ۱۹۰، ۲۰۰، ۲۱۰، و ۲۲۰ °C بررسی شد، نتایج نشان داد که در ابتدا سرعت واکنش افزایش می یابد که بیانگر رفتار خود کاتالیزوری می باشد و همچنین بعد از رسیدن به یک نقطه بیشینه، سرعت واکنش پخت کاهش می یابد [۱۹]. بررسی سرعت واکنش نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه آمینی نشان داد که داده های آزمایشگاهی توافق خوبی با مدل کمال دارند [۲۵]. مطالعه سرعت واکنش پخت نمونه رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله کربنی چند دیواره و نانو لوله کربنی چند دیواره و عامل پراکنش آلکیل ایمیدازول به صورت یون مایع در سرعت های گرمادهی ۲، ۱۰، ۱۵، ۲۰ °C/min بررسی شد، نتایج نشان داد سرعت واکنش پخت در هر سه نمونه تابع سرعت گرمادهی می باشد و همچنین بیشینه سرعت واکنش پخت در مقدار درجه پخت ۵۰/۰ می باشد و این بدان معناست که سرعت گرمادهی تأثیری بر بیشینه سرعت پخت ندارد [۲۶]. در پژوهشی دیگر سرعت پخت نمونه رزین اپوکسی خالص و نمونه هیبرید نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور ۰/۱ درصد وزنی نانو لوله کربنی و نانو ذرات رس نشان داد که سرعت واکنش پخت نمونه ها نزدیک به یکدیگر می باشد و همچنین سرعت واکنش پخت در ابتدای واکنش و انتهای واکنش برابر با مقدار صفر است ($\frac{d\alpha}{dt}=0$)، و این بدان معناست که نمونه ها رفتار خود کاتالیزوری از خود نشان می دهند [۲۸]. بررسی سرعت پخت نمونه رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله کربنی چند دیواره و هیبرید نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله کربنی چند جداره و نانو ذرات رس نشان داد که، سرعت واکنش پخت در همه نمونه ها رفتار مشابه یکدیگر دارند و داده های آزمایشگاهی توافق خوبی با مدل های ارائه شده دارند [۳۲].

۹- مدلسازی سینتیک پخت نانو کامپوزیت های اپوکسی در حضور نانو لوله های کربنی

در جدول ۴، به بررسی مدل های ارائه شده در سینتیک پخت نانو کامپوزیت های اپوکسی پرداخته شده است. نتایج نشان داد برای بررسی سینتیک پخت نانو کامپوزیت های اپوکسی در حضور نانو لوله های کربنی، مدل های متفاوتی ارائه شده است که با توجه به بررسی مقالات گوناگون در مورد انواع ارائه مدلسازی سینتیک پخت [۴۰-۴۳]، و نتایج به دست آمده از جدول مشخص است که مدل های کمال و کیسینجر بهترین مدل برای توصیف واکنش پخت و مدلسازی سینتیک پخت نانو کامپوزیت های اپوکسی در حضور نانو لوله های کربنی می باشد و همچنین می توان به این نکته توجه داشت که، مدل کمال ماهیت خود کاتالیزوری فرآیند را نشان می دهد و مدل کیسینجر هم مرتبط به دمای بیشینه حرارتی است و همچنین برای مدلسازی سینتیک پخت نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور ۰/۱ درصد وزنی نانو لوله کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه آمینی از مدل کیسینجر استفاده می شود و با تغییر مقدار افزودنی به ۳ phr، می توان از مدل کمال استفاده کرد که این بدان معناست که درصد وزنی نانو لوله های کربنی می تواند بر انتخاب مدل سینتیک پخت تأثیر بگذارد [۴۶-۴۰].

جدول ۴- اثر نانو لوله های کربنی و نانو لوله های کربنی اصلاح شده بر مدلسازی سینتیک پخت رزین اپوکسی [۳۲-۱۹]

ردیف	اجزا سازنده نانو کامپوزیت اپوکسی	مدل ارایه شده	مرجع
۱	۹ درصد وزنی نانو لوله کربنی چند دیواره	کمال	[۱۹، ۲۹].
۲	۰/۱ درصد وزنی نانو لوله کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه آمینی	کیسینجر	[۲۰].
۳	۳ phr نانو لوله کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه آمینی	کمال	[۲۱].
۴	۰/۵ درصد وزنی نانو لوله کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه تولوئن دی آمین	کیسینجر	[۲۲].
۵	۲ درصد وزنی نانو لوله کربنی چند دیواره	زمان ژل شدن	[۲۳].
۶	۰/۵ درصد وزنی نانو لوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه آمینی	اوزاوا-کمال-کیسینجر	[۲۲، ۲۵].
۷	۲/۵ درصد وزنی نانو لوله کربنی چند دیواره و عامل پراکنش آلکیل ایمیدازول	سیستاک برگن-کیسینجر	[۲۶].
۸	۰/۱ درصد وزنی نانو لوله کربنی چند دیواره و نانو ذرات رس (هیبرید نانو کامپوزیت)	کیسینجر	[۲۸].
۹	۱ درصد وزنی نانو لوله های کربنی چند دیواره با گروه فلورین و گروه کربوکسیل	مرتب n ام	[۳۱].
۱۰	۰/۲ درصد وزنی نانو لوله کربنی چند جداره و نانو ذرات رس (هیبرید نانو کامپوزیت)	کیسینجر، اوزاوا، فرایدمن، اوگیس	[۳۲].

۱۰- نتیجه گیری

بررسی ریخت شناسی نانو کامپوزیت های اپوکسی در حضور نانو لوله های کربنی چند دیواره نشان داد که، پراکنش نانو لوله های کربنی چند دیواره در ماتریس رزین اپوکسی به صورت یکنواخت است و مساحت سطح ویژه نانو ذرات در حدود $200 \text{ (m}^2/\text{gr)}$ می باشد. تغییرات گرانی روی نمونه های رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی در حضور ۰/۵ و ۱ درصد وزنی نانو لوله ای کربنی چند دیواره اصلاح شده با گروه OH، نشان داد که نمونه رزین اپوکسی رفتار سیال نیوتنی دارد و با افزودن مقدار ۰/۵ درصد وزنی نانو لوله های کربنی به ماتریس رزین اپوکسی، رفتار رقیق شونده از خود نشان می دهد. اصلاح سطح نانو لوله های کربنی باعث می شود استحکام کششی و مدول یانگ افزایش یابد و همچنین نحوه پراکنش نانو ذرات در رزین اپوکسی (پراکنش با UV)، اندازه کلوخه ای شدن، سرعت همزن، توزیع نانو ذرات و پخت رزین اپوکسی از عوامل مهم و اثر گذار نانو ذرات لوله های کربنی بر افزایش خواص مکانیکی رزین اپوکسی می باشند. واکنش بین رزین اپوکسی و نانو لوله های کربنی چند دیواره از نوع سینتیک تک مرحله ای می باشد. آنالیز جریان گرمایی نمونه های رزین اپوکسی و نمونه رزین اپوکسی / ایمیدازول در حضور ۱ و ۳ درصد وزنی نانو لوله کربنی چند دیواره بررسی شد نتایج نشان داد که دمای بیشینه پخت، کاهش می یابد و این بدان معناست که نانو لوله کربنی می تواند نقش خود کاتالیزوری در واکنش پخت داشته باشد [۲۷]. بررسی مقایسه آنتالپی کل، نمونه رزین اپوکسی و نمونه نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله چند دیواره نشان داد که با افزودن نانو لوله کربنی، مقدار آنتالپی واکنش در مقایسه با رزین اپوکسی خالص کاهش می یابد که به علت افزایش مساحت سطح ویژه نانو لوله های کربنی چند دیواره می باشد. در پژوهشی دیگر اثر ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد وزنی نانو لوله های کربنی چند دیواره، بر درجه پخت رزین اپوکسی در دمای 170°C در زمان های ۸۰۰ و ۳۰۰۰ ثانیه بررسی شد، نتایج نشان داد که بیشترین درجه پخت مربوط به مقدار نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور ۰/۵ درصد وزنی نانو لوله کربنی چند دیواره می باشد و این بدان معناست که مقدار ۰/۵ درصد وزنی نانو لوله کربنی می تواند باعث افزایش سرعت واکنش پخت شود و مستقل از زمان واکنش می باشد. بررسی مقایسه درجه پخت نمونه نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله کربنی و هیبرید نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله کربنی و نانو ذرات رس نشان داد که هر دو نمونه رفتار خود کاتالیزوری از خود نشان می دهند و همچنین حضور نانو ذرات بر مکانیسم سینتیک پخت تاثیری ندارد. اثر اصلاح سطح نانو لوله های کربنی چند دیواره با گروه فلورین و گروه کربوکسیل بر انرژی اکتیواسیون رزین اپوکسی نشان داد که مقدار انرژی اکتیواسیون رزین اپوکسی با نمونه اصلاح شده با گروه فلورین تغییر زیادی ندارد و گروه فلورین مکانیسم پخت را تغییر نمی دهد و همچنین گروه کربوکسیل باعث افزایش مقدار انرژی اکتیواسیون رزین اپوکسی می شود و باعث تغییر مکانیسم پخت نانو کامپوزیت اپوکسی میشود. بررسی سرعت پخت نمونه رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله کربنی چند دیواره و هیبرید نانو

کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو لوله کربنی چند جداره و نانو ذرات رس نشان داد که سرعت واکنش پخت در همه نمونه ها رفتار مشابه یکدیگر دارند و داده های آزمایشگاهی توافق خوبی با مدل های ارایه شده دارند. نتایج به دست آمده از مدل سازی سینتیک پخت نانو کامپوزیت های اپوکسی در حضور درصد های متفاوت نانو لوله های کربنی نشان داد که مدل های کمال و کیسینجر بهترین مدل برای توصیف واکنش پخت می باشند و همچنین درصد وزنی نانو لوله های کربنی می تواند بر انتخاب مدل سینتیک پخت تاثیر بگذارد.

۱۱- مراجع

- Ahmadi, Z.(2019). Epoxy in nanotechnology: A short review, *Progress in Organic Coatings* ,132, 445-448.
- Martone, A. Formicola, C. Giordano, M.and Zarrelli,M.(2010). Reinforcement efficiency of multi- walled carbon nanotube/epoxy nano composites. *Composite Science Technology*,70, 1154- 1160.
- Singh. S, Srivastava, V.K, and Prakash ,R. (2013).Characterisation of multi-walled carbon nanotube reinforced epoxy resin composites. *Material Science Technology*, 1130- 1134.
- Chen, H. Jacobsb, O. Wua ,W. Rudigerb, G.(2007) Birgit, S. B. Effect of dispersion method on tribological properties of carbon nanotube reinforced epoxy resin composites, *PolymerTesting*, 26, 351-360.
- Ton, T. M ,T. Ngo, T. D. Ding, P. Fang, G. Cole, K. C. and Hoa, S. V.(2004). Epoxy nanocomposites: Analysis and kinetics of cure, *Polymer Engineering and Science*, 44, 1132-1141 .
- Tezel, T.B . Sarmah,A. Desai, S. Vashisth, A. Micah, J.and Green, J.(2021). Kinetics of carbon nanotube-loaded epoxy curing: Rheometry, differential scanning calorimetry, and radio frequency heating, *Carbon* ,175,1-10.
- Ngo, T. D. Ton, T.Hoa ,M.T.and Cole, K. C.(2007) Curing kinetics and mechanical properties of epoxy nanocomposites based on different organoclays, *Polymer Engineering and Science* ,47, 649-661.
- Karami, M.H. Kalae, M.R. Mazinani ,S. Martínez, V.G. Wellen R.M.R. Shanmugaraj, A.M.and Kim, K.(2020). Isoconversional Model Approach and Cure Kinetics Of Epoxy/ NBR Nanocomposites, *Proceeding of the 14th International Seminar on Polymer Science and Technology (ISPST 2020)*, Tarbiat Modares University, Tehran,9-10.
- Karami, M.H. and Kalae M.R.(2020). Curing of Epoxy/UFNBRP Nano Composites Using Calorimetric Method, *Proceeding of the 11th International Chemical Engineering Congress & Exhibition (IChEC 2020)*, Tehran University ,Fouman, 15-17.
- Karami, M.H. Kalae, M.R. Mazinani, S.(2019). Chemorheology of Nano acrylonitrile butadiene rubber (n-NBR)/epoxy nanocomposites, *Proceeding of the 1st International Conference on Rheology (ICOR)*, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, 104-105 .
- Karami, M.H. and Kalae M.R.(2021). Chemorheology of epoxy nanocomposites in the presence of elastomeric nanoparticles, *Proceeding of the National Conference on Advanced Technologies in Energy, Water and Environment*, Sharif Energy Research Institute, Tehran, 209-216.
- Karami, M.H. and Kalae M.R.(2021). Modeling of curing kinetics of epoxy nanocomposites by time sweep method, *Proceeding of the National Conference on Advanced Technologies in Energy, Water and Environment*, Sharif Energy Research Institute, Tehran, 234-241
- Cha. J, Jun, G.H. Park, J.K. Kim, J.C. Ryu, H.J. and Hong, H.S.(2017). Improvement of modulus, strength and fracture toughness of CNT/Epoxy nanocomposites through the functionalization of carbon nanotubes. *Composite Part B-Engineering*,129,169-179.
- Cha ,J. Jin ,S. Shim, J.H. Park, C.S. Ryu, H.J. and Hong ,S.H.(2016) .Functionalization of carbon nanotubes for fabrication of CNT/epoxy nanocomposites, *Material and Design*, 95, 1-8.
- Dutta, A.K. Penumadu, D. and Files, B.(2004) .Nanoindentation testing for evaluating modulus and hardness of single-walled carbon nanotube-reinforced epoxy composites, *Journal of Material Research* , 19 (1), 158-164.
- Shalini, V. and Revathi, A. (2017).Tensile and Viscoelastic Properties of Epoxy - Carbon Nanotube Nanocomposites, *Indian Journal of Advances in Chemical Science* , **S2**, 19-22.
- Moaseri, E. Karimi, M. Baniadam, M. and Maghrebi, M.(2014). Improvements in mechanical properties of multi-walled carbon nanotube-reinforced epoxy composites through novel magnetic- assisted method for alignment of carbon nanotubes, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 64, 228-233.
- Rafiee, M.A. Rafiee ,J. Wang, Z. Song, H. Yu ,Z.Z. and Koratkar, N.(2009). Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content, *American Chemical Society Nano* , 3(12), 3884- 3890.

19. Barghamadi, M.(2017). Isothermal kinetics and thermodynamics studies of curing reaction of epoxy-aromatic diamine reinforced with epoxy functional MWCNT, High Performance Polymer,29, 827-835 .
20. Saeb, M. R. Rastin, H. Nonahal, M. Ghaffari, M. Jannesari, A. and Formela, K.(2017). Cure kinetics of epoxy/MWCNTs nanocomposites: Nonisothermal calorimetric and rheokinetic techniques, Journal of Applied. Polymer Science, 134, 45221.
21. Choi, W. J. Powell, R. L. and Kim, D. S. (2009). Curing behavior and properties of epoxy nanocomposites with amine functionalized multiwall carbon nanotubes, Polymer Composite, 30, 415-421.
22. Wu, J, Guo, J. Zhang, Q. Gao, L, Li, H, Deng, H, Jiang, W. Sui, G. and Yang, X. (2018).Effect of different amino functionalized carbon nanotubes on curing behavior and mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites, Polymer Composite, 39, 733-744.
23. Montazeri, A. Madah, D. and Shormasti, N. K.(2016). The comparison of cure behavior of epoxy and multi-wall carbon nanotube/epoxy composites, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 124, 1441-1448.
24. Puglia, D. Valentini, L. and Kenny, J. M.(2003). Analysis of the cure reaction of carbon nanotubes/epoxy resin composites through thermal analysis and Raman spectroscopy, Journa of Applied Polymer Science, 88, 452-458
25. Yang, K. Gu, M. and Jin, Y.(2008) .Cure behavior and thermal stability analysis of multiwalled carbon nanotube/epoxy resin nanocomposites, Journa of Applied Polymer Science, 110, 2980-2988 .
26. Zheng, X. Li, D. Feng, C. and Chen, X. (2015).Thermal properties and non-isothermal curing kinetics of carbon nanotubes/ionic liquid/epoxy resin systems, Thermochemica Acta, 618, 18-25 .
27. Zhou, T. Wang, X. Liu, X. and Xiong, D.(2009). Influence of multi-walled carbon nanotubes on the cure behavior of epoxy-imidazole system, Carbon, 47, 1112-1118 .
28. Aradhana, R. Mohanty, S. and Nayak, S. K.(2018). High performance epoxy nanocomposite adhesive: Effect of nanofillers on adhesive strength, curing and degradation kinetics, International Journal of Adhesion and Adhesive, 84, 238-249.
29. Frankowiak, J. C. Bello, R. H. and Coelho, L. A. F.(2020). Oxidation time effects of carbon nanotubes on thermal, mechanical, and cure kinetics of nanocomposites, Polymer Composite, 41, 3966-3984 .
30. Visco, A. Calabrese, L. and Milone, C.(2009) .Cure Rate and Mechanical Properties of a DGEBF Epoxy Resin Modified with Carbon Nanotubes, Journal of Reinforced Plastics and Composites, 28, 937-949 .
31. Abdalla, M. Dean, D. Robinson, P. and Nyairo, E. (2008) .Cure behavior of epoxy/MWCNT nanocomposites: The effect of nanotube surface modification, Polymer ,49, 3310-3317 .
32. Esmizadeh, E. Naderi, G. Yousefi, A. A. and Milone, C.(2016). Investigation of curing kinetics of epoxy resin/novel nanoclay-carbon nanotube hybrids by non-isothermal differential scanning calorimetry ,Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 126, 771-784.
33. Montserrat ,S. and Málek, J.(1993). A kinetic analysis of the curing reaction of an epoxy resin, Thermochemica Acta, 228, 47-60.
34. Málek, J .(1989). A computer program for kinetic analysis of non-isothermal thermoanalytical data, Thermochemica Acta,138, 337-346.
35. Karami ,M.H. Kalae, M.R.(2021). Review of curing kinetics of epoxy nanocomposites in the presence of iron oxide nanoparticles,Polymerization, DOI:10.22063/BASPARESH.2021.2824.1537.
36. Málek ,J.(1992). The kinetic analysis of non-isothermal data, Thermochemica Acta, 200, 257- 269.
37. Vyazovkin, S. Burnham, A.K. Favergeon L. Koga N. Moukhina E. Luis A. Maqueda P. Sbirrazzuoli N.(2020). ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics, Thermochemica Acta, 689,178597.
38. Karami, M.H. and Kalae M.R.(2021). Review of degradation kinetics of epoxy nanocomposites in the presence of clay nanoparticles, Polymerization, DOI: 10.22063/BASPARESH.2021.2895.1552.
39. Gojny, H.F. Malte, H.G. Wichmann, H.G. Fiedler ,B. and Schulte ,K.(2005). Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites - A comparative study, Composites Science and Technology ,65 , 2300-2313.
40. Forcellese ,A. Simoncini , M. Vita, A. Giovannelli, A. and Leonardi, L. (2020). Performance analysis of MWCNT/Epoxy composites produced by CRTM, Journal of Materials Processing Technology. 286 , 116839.
41. Fulmali, A. O. Kattaguri, R. Mahato, K. K. Prusty, R. K. and Ray, B. C.(2020). Effect of CNT addition on cure kinetics of glass fiber/epoxy composite. IOP Conf. Ser. Mater Science Engineer,338, 012003 .

42. Karami, M.H. and Kalae M.R.(2021). A review of the curing kinetics of epoxy nanocomposites/nano clay, Iran Polymer Technology, Research And Development,6,29-38.
43. Ahn, S.N. Lee, H.J. Kim, B.J. Tan ,L.S. and Baek, J.B.(2008). Epoxy/Amine-Functionalized Short- Length Vapor Grown Carbon Nanofiber Composites. Journl of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 46, 7473-7482.
44. Vyazovkin, S. Burnham, A.K. Favergeon L. Koga N. Moukhina E. Luis A. Maqueda P. Sbirrazzuoli N.(2020). ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics, Thermochimica Acta, 689,178597.
45. Karami, M.H. and Kalae M.R.(2021). A Review Of The Applications Of Cross-linked Elastomeric Nanoparticles, Iranian Rubber Magazine, 25, 37-56.
46. Fulmali, A. O. Kattaguri, R. Mahato, K. K. Prusty, R. K. and Ray, B. C.(2020). Effect of CNT addition on cure kinetics of glass fiber/epoxy composite. IOP Conf. Ser. Mater Science Engineer,338, 012003 .
47. Jin, F.L . Li ,X. and Park, S.J. (2015). Synthesis and application of epoxy resins: A review, Journal of Industrial Engineering Chemistry, 29, 1-11.

Investigation of the Effect of Carbon Nanotubes on Modeling of Curing Kinetics of Epoxy Resin

Mohammad Hossein Karami¹, Mohammad Reza Kalaei^{2*}

1-Department of Polymer Engineering, Islamic Azad University, South Tehran Branch
2-Nano Research Center, Islamic Azad University, South Tehran Branch

*mr_kalaei@azad.ac.ir, mohammad.kalaei@gmail.com

Abstract

Epoxy resin, one of the most important thermoset polymers, which is used as an adhesive, coating and base material for composites due to its excellent resistance to corrosion and chemicals. Curing kinetics equations are used to evaluate and optimize the production process. There are many complex reactions during the curing process of epoxy resins, so to determine the final properties of polymer resins, the study of curing kinetics can increase the quality of the final product. Aggregation size, agitator rate, nanoparticle distribution and curing of epoxy resin are important factors and the effect of carbon nano tube on the mechanical properties of epoxy resin. Heat flow curves of epoxy nanocomposites in the presence of 0.1% by weight of multi-walled carbon nanotubes modified with the amine group have only one peak point and also the amine group in carbon nanotubes increases the curing rate. Molecular mobility and increased viscosity at the end of the curing reaction are two important factors for increasing the activation energy of epoxy nanocomposites. In this study introduces modeling of curing kinetics of epoxy nanocomposites and the effect of adding carbon nanotubes and modified carbon nanotubes on morphology, rheological and mechanical properties, activation energy values, curing reaction rate, degree of curing, heat flow, and modeling of curing kinetics are discussed.

Keywords: Carbon nanotube, Modified Carbon nanotube, Epoxy Resin, Curing Kinetics, Modeling, Autocatalytic.