

پایداری گرمایی و تخریب گرمایی نانو کامپوزیت‌های اپوکسی در حضور ذرات الاستومری

شبکه‌ای شده

محمدحسین کرمی^۱، محمدرضا کلایی^{۲،۳*}، رامین خواجوی^۴، امید مرادی^۵، داود زارعی^۶

۱ دانشجوی دکتری مهندسی پلیمر، گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران

۲ دانشیار، گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران

۳ دانشیار، مرکز تحقیقات نانو، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران

۴ استاد، گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران

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

۶ استادیار، گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران

در این تحقیق به بررسی پایداری گرمایی و تخریب گرمایی رزین اپوکسی در حضور مقادیر مختلف (۰،۰/۵، ۱، ۱/۵، ۵ درصد وزنی) از نانو ذرات الاستومری به روش گرما وزن سنجی پرداخته شده است. نتایج مشتق توزین گرمایی نشان داد که در نرخ گرمادهی ثابت، با افزودن مقدار ۰/۵ و ۱ درصد وزنی نانو ذرات الاستومری به رزین اپوکسی، دمای بیشینه تخریب افزایش می‌یابد و مکانیسم تخریب گرمایی رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت‌های اپوکسی به صورت تک مرحله ای می‌شود. نمونه نانو کامپوزیت ۱ درصد، بیشترین دمای بیشینه تخریب را دارد و با افزایش نرخ گرمادهی، دمای ۹۵ درصد کاهش وزن (T_{95}) نمونه‌های رزین اپوکسی خالص و نانو کامپوزیت ۱/۵ درصد، افزایش داشته است و برای نمونه نانو کامپوزیت اپوکسی ۰/۵ و ۱ درصد، این روند در ابتدا کاهش و بعد افزایش داشته است. انرژی فعالسازی با مدل‌های سینتیک تخریب، اوگیس، اوزاوا، هورویتز متزگر، و فرایدمن بررسی شد و نتایج نشان داد که مدل‌های اوگیس و اوزاوا، رفتار مشابه یکدیگر دارند. بررسی منحنی جامع نانو کامپوزیت‌های اپوکسی نشان داد که با افزودن مقدار ۰/۵ و ۱ درصد وزنی نانو ذرات الاستومری به رزین اپوکسی، مکانیسم واکنش تخریب از نوع A4 می‌باشد.

چکیده

تاریخ دریافت:

۱۴۰۰/۰۴/۰۹

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۰۷/۰۷

نانوذرات الاستومری، رزین اپوکسی، آنالیز گرماوزن سنجی، تخریب گرمایی، پایداری گرمایی

واژگان کلیدی

Thermal Stability and Thermal Degradation of Epoxy Nanocomposites in the Presence of Full Vulcanized Elastomeric Nanoparticles

M. H. Karami¹, M. R. Kalaei^{1,2*}, R. Khajavi¹, O. Moradi³, D. Zaarei¹

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

Abstract

In this research, the thermal stability and thermal degradation of epoxy resin in the presence of different amounts (0, 0.5, 1, 1.5) by weight percent of elastomeric nanoparticles have been investigated using Thermal Gravimetric Analysis. The results of derivative thermogravimetrically analysis (DTG), showed that at constant heating rate, by adding 0.5 and 1 wt% of elastomeric nanoparticles to the epoxy resin matrix, the maximum degradation temperature increases and the mechanism of thermal degradation of epoxy resin and epoxy nanocomposites was single step. 1% nanocomposite sample showed highest maximum degradation temperature and also with increasing the heating rate, the temperature of 95% degradation (T_{95}) of pure epoxy resin and epoxy nanocomposite samples increased. On the other hand, this temperature for 1.5% and 0.5 and 1% nanocomposites was decreased at first and then increased. The activation energy was evaluated with the models of Augis, Ozawa, Horowitz-Metzger, and Friedman, and the results showed that the models of Augis and Ozawa behave similarly to each other. Examination of the master curve of epoxy nanocomposites showed that by adding 0.5 and 1 wt% of elastomeric nanoparticles to the epoxy resin matrix, the degradation reaction mechanism becomes A4.

Keywords

Elastomeric nanoparticles, Epoxy resin, Thermal gravimetric analysis (TGA), Thermal degradation, Thermal stability

۱- مقدمه

پودرهای لاتکس شامل ذرات ریز الاستومری که به صورت کامل پخت شده اند را نانو ذرات الاستومری یا (ENP) می نامند که اندازه ذرات الاستومری به وسیله اندازه ذرات لاتکس (latex) به خوبی کنترل می شود و با استفاده از این فرآیند اندازه ذراتی کمتر از ۱۰۰ نانو متر با توزیع باریک تولید می شوند. شبکه ای شدن کامل این نانو ذرات منجر به بهبود پراکنش و در نتیجه افزایش خواص کششی آمیزه‌های پلیمری می شود [۱].

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. این رزین در صنایع خودروسازی، قطعات الکتریکی و ساختمانی کاربرد فراوانی دارند و لیکن به دلیل مقاومت ضعیف در مقابل رشد ترک، خواص شکننده ای دارد و لذا کاربرد آن را محدود می کند، بنابراین افزایش چقرمگی رزین های اپوکسی در حضور نانو ذرات پلیمری، یکی از زمینه های مورد توجه پژوهشگران است [۲،۳].

در تحقیقات انجام شده توسط سایر پژوهشگران، افزودن نانو ذرات الاستومری به رزین های فنولیک، پلی لاکتیک اسید، پلی وینیل کلراید، و پلی پروپیلن بررسی شده و نتایج به دست آمده نشان دهنده بهبود چقرمگی بوده است [۴-۲].

هرچند افزایش خواص مکانیکی رزین ها مهم می باشد با این حال بررسی خواص گرمایی نیز بسیار مهم است زیرا می تواند محدوده دمایی و طول عمر قطعه نهایی را مشخص کند. یکی از روش های افزایش خواص گرمایی رزین ها، استفاده از نانو ذرات معدنی و آلی می باشد، به عنوان مثال مطالعه آنالیز گرما وزن سنجی نمونه نانو کامپوزیت اپوکسی در حضور نانو ذرات اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) در دمای محیط تا ۷۵۰ درجه سانتیگراد بررسی شد، نتایج نشان داد دارای دو مرحله تخریب در دمای ۳۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد می باشد و همچنین با افزودن نانو ذرات آلومینیوم به ماتریس رزین اپوکسی، درصد ذغال باقیمانده نمونه نانو کامپوزیت اپوکسی افزایش می یابد و پایداری گرمایی افزایش می یابد [۵]. جدای از تاثیر نانو ذرات متداول بر رزین ها، اثر نانو ذرات الاستومری نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. به عنوان مثال خواص گرمایی رزین فنولیک در اثر حضور نانو ذرات الاستومری بررسی شده و نتایج نشان داده است که با افزودن ۵ درصد وزنی از نانو ذرات الاستومری NBR دارای گروه کربوکسیل، انرژی فعالساز به مقدار ۳۰ kJ/mol افزایش یافته است و همچنین باعث کاهش درجه پخت شده است [۲].

مدلسازی سینتیک تخریب به طور گسترده ای به ابزاری اساسی برای مهندسان تبدیل شده است که دوام گرمایی مواد را قبل از به کارگیری در صنعت پیش بینی می کنند که منجر به کاهش هزینه ها و توسعه محصول، هزینه ساخت، زمان و کیفیت محصول طراحی شده می شود [۶-۹].

در پژوهش قبلی، کلاهی و همکاران به بررسی اثر نانو ذرات الاستومری بر خواص فیزیکی و مکانیکی رزین اپوکسی پرداختند [۱۰]. در ادامه تحقیقات، پایداری گرمایی و سینتیک تخریب گرمایی رزین اپوکسی در مقادیر مختلف (۵/۱، ۱۰/۵، ۲۰/۵ درصد وزنی) از نانو ذرات الاستومری بررسی شده است. به منظور بررسی سینتیک تخریب، مدل های متداول مورد ارزیابی قرار گرفت و بهترین مدل به انتخاب شد. درصد کاهش وزن، دمای بیشینه تخریب و درصد ذغال باقیمانده، انرژی فعالساز و پایداری گرمایی، و تاثیر نانو ذرات الاستومری بر منحنی جامع (Master curve) رزین اپوکسی پرداخته شد.

۲- مواد و تجهیزات

رزین اپوکسی ML-505 بر پایه رزین اپوکسی بیس فنول A و سخت کننده HA-13 پلی آمینی از شرکت مهندسی مکرر مورد استفاده قرار گرفت. در فرآیند تولید این نوع رزین اپوکسی از حلال ها و رقیق کننده های غیرواکنشگرا، استفاده نشده است. نانو ذرات الاستومری بهبود یافته فوق شبکه ای مورد مصرف از نوع NBR از پژوهشگاه تحقیقاتی SINOPEC Beijing تهیه شد، طبق برگه داده اطلاعات نانو ذرات الاستومری، سایز نانو ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر با توزیع باریک بوده است.

۱-۲-۲- آزمون ها

برای مطالعه فرآیند تخریب با استفاده از دستگاه گرما وزن سنجی (TGA) مدل TG 209F3 NETZSCH ساخت شرکت NETZSCH آلمان، تحت گاز نیتروژن انجام شد. همچنین آزمون های گرمایی در سرعت های گرمادهی ۱۵، ۱۰ و ۲۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه انجام شد. وزن هر نمونه ۵ میلی گرم بود و تا دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد گرما داده شد. آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مدل Vegall ساخت شرکت Tescan جمهوری چک و با ولتاژ ۲۰ kV و بزرگنمایی های ۴۰۰۰۰ و ۷۵۰۰۰ گرفته شد.

۲-۲- روش آماده سازی نمونه ها

در ابتدا برای بدست آوردن روش بهبود اختلاط، مقدار مشخصی از نانو ذرات الاستومری نوع NBR، توسط همزن با سرعت ۲۰۰۰ دور/دقیقه با رزین اپوکسی پیش مخلوط شد و بعد از حدود ۲۰ دقیقه، مخلوط حاصل در حمام اولتراسونیک قرار داده شد و مجدد ۲۰ دقیقه با هموژنایزر با سرعت چرخشی ۱۰۰۰۰ دور/دقیقه مخلوط و بعد از اضافه کردن سخت کننده به مدت ۲ دقیقه با سرعت ۲۰۰۰ دور/دقیقه مخلوط شد. از آنجایی که نمونه ها می بایست عاری از حباب باشند در مرحله اول (قبل از اضافه شدن سخت کننده) از آن خلا به مدت ۱ ساعت و در مرحله دوم ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد استفاده شد.

۳- ارزیابی سینتیک تخریب

معادلات سینتیک تخریب برای ارزیابی و بررسی پایداری گرمایی نانو کامپوزیت های اپوکسی استفاده می شود [۶]. مدل های تجربی بسیاری برای توصیف مدلسازی سینتیک تخریب رزین های گرما سخت بررسی شده اند که مهمترین آنها در جدول ۱، نشان داده شده است. در این معادلات α درجه تخریب، K_1 و K_2 ثابت های سرعت واکنش تخریب و پارامترهای m و n درجه واکنش تخریب هستند، T_M دمای بیشینه تخریب، R ثابت جهانی گازها، β سرعت گرمادهی، t زمان تخریب و همچنین θ در فرمول شماره ۷، برابر با اختلاف دمای بیشینه تخریب است [۱۱-۱۶].

برای محاسبه درجه تخریب (α) از فرمول شماره (۹)، استفاده می شود. در این فرمول m_t جرم در هر زمان، m_0 و m_∞ به ترتیب برابر با جرم اولیه و جرم نهایی در اثر تخریب گرمایی می باشد [۱۷ و ۱۸].

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (9)$$

برای آنالیز سینتیک تخریب از فرمول شماره (۱۰)، استفاده می شود:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (10)$$

در معادله ۱۰، da/dt سرعت واکنش تخریب k و $f(\alpha)$ به ترتیب برابر با ثابت سرعت واکنش و مدل واکنش که در جدول ۲، آورده شده است [۱۰ و ۱۸].

۴- نتایج و بحث

۴-۱- ریخت شناسی رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی

همان گونه که در تصاویر شکل ۱ مشخص می باشد ظاهر نانو ذرات الاستومری شبکه ای شده به صورت شکل کروی بوده و پخش مناسبی را در ماتریس اپوکسی در هر دو درصد ۵٪ و ۱۰٪ نشان می دهد، همچنین، افزایش درصد نانو ذرات الاستومری به رزین اپوکسی باعث کلوخه ای شدن می شود (شکل ج).

۴-۲- آنالیز گرما وزن سنجی نانو کامپوزیت های اپوکسی

در شکل ۲، نمودار های مشتق توزین گرمایی (DTG) بر حسب تغییرات دما برای نانو کامپوزیت های اپوکسی در حضور مقادیر مختلف نانو ذرات الاستومری (۱/۵، ۱، ۵/۱، ۰، ۱۰/۵)، در سرعت های گرما دهی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ °C/min، ارایه شده است.

نتایج در شکل ۲، به دوصورت اثر سرعت گرمادهی ثابت و متغییر

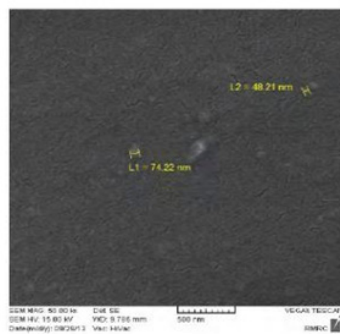
جدول ۱: مدل های سینتیک تخریب [۱۱-۱۶]

معادله	نام مدل
$K_1(1 - \alpha)^2 + K_2\alpha(1 - \alpha)^2 \quad (1)$	سیمون-گیلهام
$\ln\left(\frac{B}{T_m - T_0}\right) = C' + \left(\frac{-Ea}{RT_m}\right) \quad (2)$	اوگیس
$\ln B = C'' + \left(\frac{-Ea}{RT_m}\right) \quad (3)$	اوزاوا
$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha)^n \quad (4)$	مرتبه n ام
$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n \quad (5)$	سیستاک برگرن
$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (6)$	کمال
$\ln[\ln(1 - \alpha)^{-1}] = \frac{Et}{RT_{Max}^2} \theta \quad (7)$	هورو ویتز مترگر
$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln A + n \ln(1 - \alpha) - \frac{Ea}{RT} \quad (8)$	فرایدمن

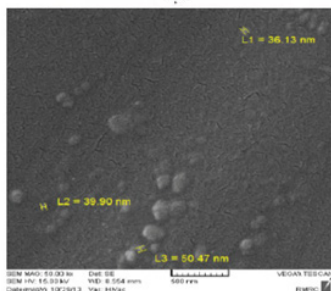
گرمایی می‌باشد که باعث انجام شدن واکنش‌های احتمالی مواد فرار با نمونه‌های درحال تخریب گرمایی می‌شوند، همچنین با افزودن مقدار ۱/۵ درصد وزنی نانو ذرات الاستومری به رزین اپوکسی خالص، دمای بیشینه تخریب گرمایی، در مقایسه با نمونه ۰/۵ و ۱ درصد

بررسی می‌شود. در بررسی سرعت گرمادهی ثابت، با افزودن مقدار ۰/۵ و ۱ درصد وزنی نانو ذرات الاستومری به رزین اپوکسی دمای بیشینه تخریب در مقایسه با رزین اپوکسی خالص، افزایش می‌یابد که به دلیل کاهش در سرعت حرکت محصولات فرار ناشی از تخریب

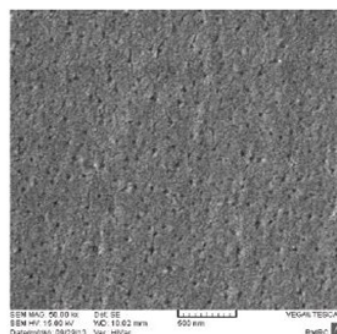
مکانیسم سینتیک	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$	مدل
A2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	معادله آورامی (n=2)
A3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/4}$	معادله آورامی (n=3)
A4	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	هسته گذاری و رشد (آورامی)
R2	$[1 - (1-\alpha)^{1/2}]$	$[2(1-\alpha)^{1/2}]$	استوانه ای (Contracting)
R3	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]$	$[3(1-\alpha)^{2/3}]$	کروی (Contracting)
D1	α^2	$1/2\alpha^{-1}$	نفوذ یک بعدی
D2	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	نفوذ دو بعدی
D3	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$	$[3/2(1-\alpha)^{2/3}][1 - (1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	نفوذ سه بعدی
F1	$-\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)$	درجه اول
F2	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1} - 1$	هسته گذاری تصادفی
D4	$3/2((1-\alpha)^{-1/3} - 1)$	$1 - (\frac{2\alpha}{3})(1-\alpha)^{2/3}$	نفوذ سه بعدی
R1	α	1	درجه صفر
F3	$[-1 + (1-\alpha)^{-2}]$	$(1-\alpha)^3$	هسته گذاری تصادفی



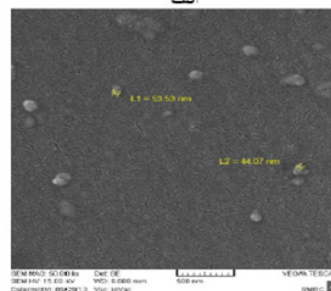
ب



د

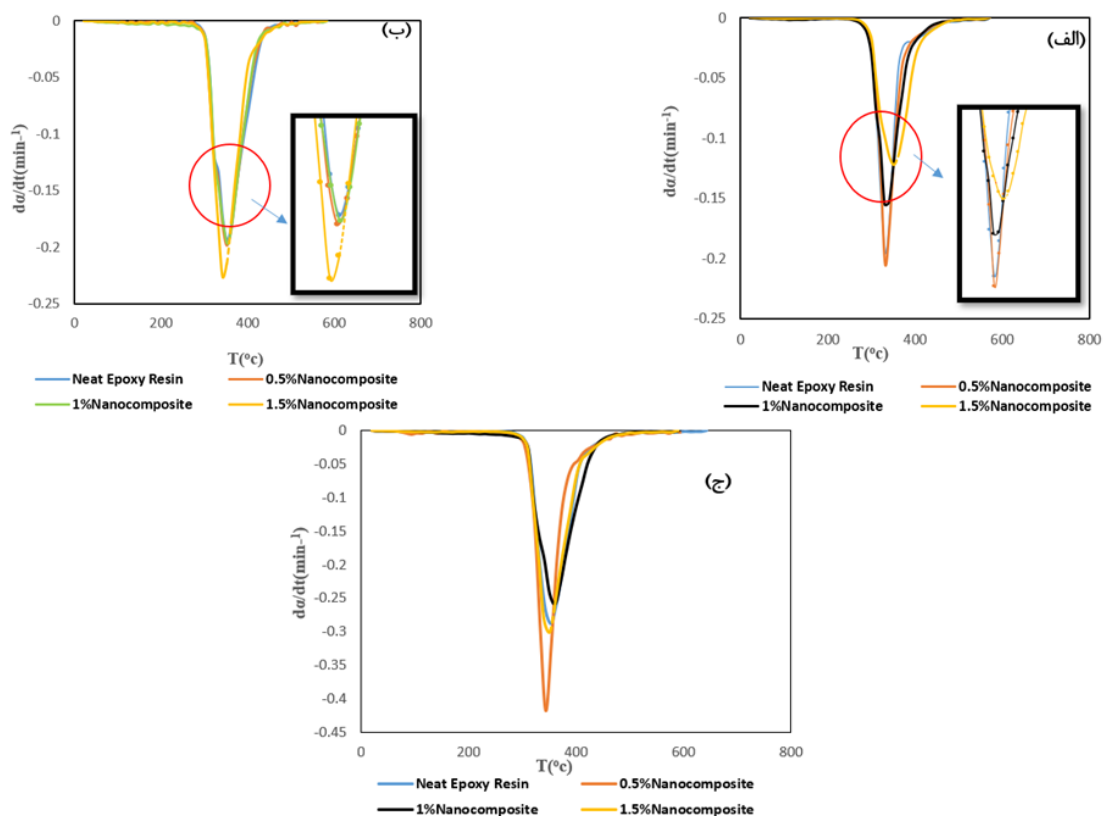


الف

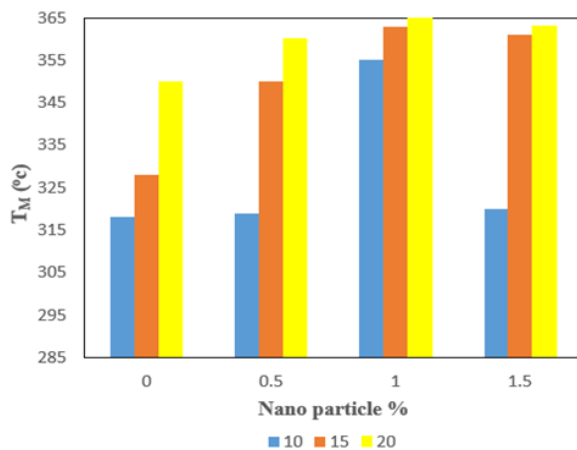


ج

شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نمونه‌های الف) اپوکسی خالص (ب)، ۰/۵ درصد نانو کامپوزیت اپوکسی (ج)، ۱ درصد نانو کامپوزیت اپوکسی (د)، ۱/۵ درصد نانو کامپوزیت اپوکسی.



شکل ۲: نمودار های DTG سامانه های رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی در حضور مقادیر مختلف (۰/۵، ۱/۵، ۱، ۱/۵، ۲۰) نانو ذرات الاستومری بهینه یافته ، در سرعت های گرمادهی (الف) ۱۰ °C/min، (ب) ۱۵ °C/min و (ج) ۲۰ °C/min

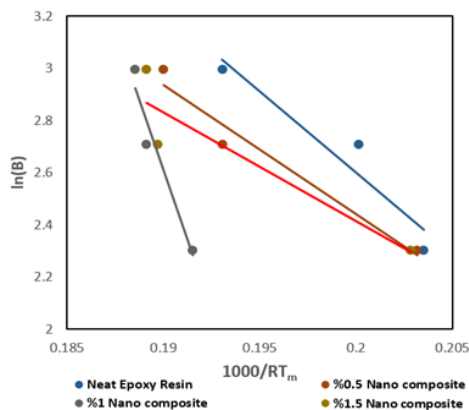


شکل ۳: نمودار دمای بیشینه تخریب و اثر نانو ذرات الاستومری در سرعت های گرمادهی ۱۰، ۱۵، ۲۰ °C/min
جدول ۳: دمای ۳۰ درصد کاهش وزن (T_{30}) و دمای ۹۵ درصد کاهش وزن (T_{95}), کامپوزیت های اپوکسی/نانو الاستومر

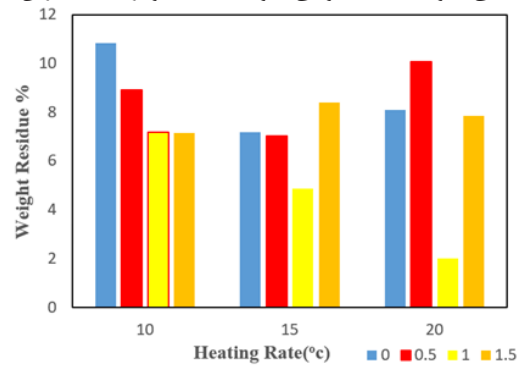
رزین اپوکسی		نانو کامپوزیت ۰/۵ درصد		نانو کامپوزیت ۱ درصد		نانو کامپوزیت ۱/۵ درصد		سرعت گرمادهی (°C/min)
T_{30}	$T_{95}(^{\circ}C)$	T_{30}	$T_{95}(^{\circ}C)$	T_{30}	$T_{95}(^{\circ}C)$	T_{30}	$T_{95}(^{\circ}C)$	
۳۳۲	۴۸۲	۳۳۵	۴۳۱	۳۳۳	۴۳۰	۳۴۲	۴۴۱	۱۰
۳۴۷	۴۲۲	۳۴۵	۴۲۲	۳۴۴	۴۲۲	۳۴۴	۴۳۲	۱۵
۳۵۰	۴۵۳	۳۴۳	۴۴۳	۳۴۰	۴۳۱	۳۴۸	۴۴۰	۲۰

بیشینه تخریب به مقدار ۳۶۳ درجه سانتیگراد را دارد. در جدول ۳، دمای ۳۰ درصد کاهش وزن (T_{30}) و دمای ۹۵ درصد کاهش وزن (T_{95})، نشان داده شده است. نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد که در سرعت گرمادهی $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ۱۵، دمای ۳۰ درصد کاهش وزن (T_{30}) و دمای ۹۵ درصد کاهش وزن (T_{95})، با افزایش درصد وزنی نانو ذرات الاستومری، تغییر چشمگیری ندارد و سیستم رفتاری مشابه رزین اپوکسی خالص دارد. با افزایش سرعت گرمادهی، دمای ۹۵ درصد کاهش وزن (T_{95})، برای نمونه های رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت اپوکسی ۱/۵ درصد افزایش داشته است و برای نمونه نانو کامپوزیت اپوکسی ۰/۵ و ۱ درصد، در ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد [۲۰]. در شکل ۴، نمودار درصد ذغال باقیمانده نمونه های رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی با درصد وزنی نانو ذرات الاستومری در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد نشان داده شده است. همانطور که مشخص است با افزودن نانو ذرات الاستومری به رزین اپوکسی، درصد ذغال باقیمانده نمونه ها کاهش می‌یابد و این بدان معناست که نانو ذرات الاستومری باعث افزایش سرعت

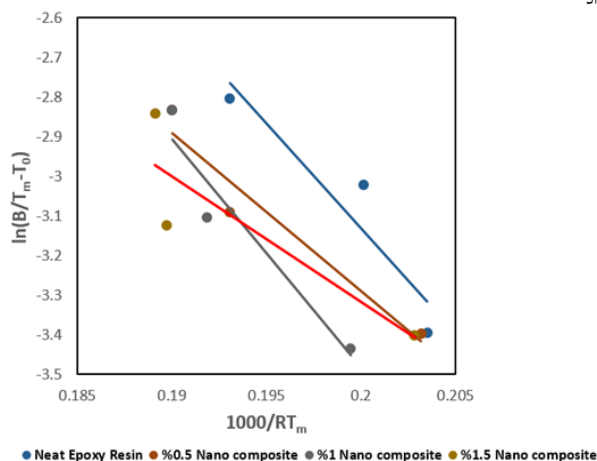
نانو کامپوزیت به ترتیب افزایش، و کاهش می‌یابد و اما در بررسی دیگر، با افزایش سرعت گرمادهی از ۱۰ به $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، با افزودن نانو ذرات الاستومری به رزین اپوکسی خالص، دمای بیشینه تخریب گرمایی افزایش می‌یابد. با توجه به نمودار های شکل ۲، تخریب رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی دارای یک پیک می‌باشند و این بدان معناست که مکانیسم سینتیک تخریب گرمایی به صورت تک مرحله ای می‌باشد [۱۹]. در شکل ۳، نمودار دمای بیشینه تخریب و اثر نانو ذرات الاستومری با تغییرات سرعت گرمادهی نمونه های نانو کامپوزیت های اپوکسی بررسی شده است. نتایج شکل ۳ نشان می‌دهد در همه نمونه با افزایش سرعت گرمادهی، دمای بیشینه تخریب افزایش می‌یابد اما در نمونه های حاوی نانو ذرات الاستومری، افزایش دمای بیشینه تخریب گرمایی بیشتر می‌شود که به دلیل افزایش اتصالات عرضی نانو ذرات کامل شبکه ای شده می‌باشد که باعث کاهش حرکت زنجیره های رزین اپوکسی و افزایش دمای بیشینه تخریب گرمایی می‌شود. در قسمت های بعدی این مقاله، با فرمول حذف اثر سرعت گرمادهی (فرمول ۱)، به ارزیابی نقش نانو ذرات الاستومری در رزین اپوکسی در کاهش یا افزایش پایداری گرمایی پرداخته می‌شود و همچنین نمونه نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی ۱ درصد وزنی نانو ذرات الاستومری، بیشترین دمای



شکل ۵: نمودار مدل اوزاوا بر حسب سرعت گرمادهی و تغییرات دما نمونه های رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی



شکل ۴: نمودار درصد ذغال باقیمانده نمونه های رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی با درصد های وزنی نانو ذرات الاستومری بهبود یافته در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد



شکل ۶: نمودار مدل اوگیس، نمونه های رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی

در این فرمول T_s ، پایداری گرمایی را نشان می دهد. مشخص است که می توان با استفاده از این فرمول بدون اثر سرعت گرمادهی، تاثیر نانو ذرات الاستومری را بر تخریب گرمایی رزین اپوکسی تعیین کرد [۲۳]. دمای پایداری گرمایی نمونه های رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی در حضور ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد وزنی نانو ذرات الاستومری به ترتیب برابر با ۱۷۱/۲۷، ۱۷۰/۵۲، ۱۶۹/۰۵ و ۱۶۵/۶۸ درجه سانتیگراد می باشد. این نتایج با بررسی درصد وزن ذغال باقیمانده نمونه های رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی مطابقت دارد و بدان معناست که حضور نانو ذرات الاستومری در رزین اپوکسی، باعث افزایش سرعت تخریب گرمایی و کاهش پایداری گرمایی می شود و نمونه نانو کامپوزیت ۱/۵ درصد نسبت به بقیه نمونه ها کاهش بیشتری

تخریب رزین اپوکسی میشود و همچنین در سرعت های گرمادهی ۱۵ و ۲۰ °C/min، با افزودن مقدار ۱/۵ و ۰/۵ درصد نانو ذرات الاستومری به رزین اپوکسی، درصد ذغال باقیمانده افزایش می یابد و پایداری گرمایی نانو کامپوزیت های اپوکسی افزایش می یابد [۲۱].

۳-۴- بررسی پایداری گرمایی نانو کامپوزیت های اپوکسی

با استفاده از فرمول شماره (۱۱)، پایداری گرمایی رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی با دمای ۵ درصد کاهش وزن (T_s) و دمای ۳۰ درصد کاهش وزن (T_{30})، محاسبه می شود [۲۲].

$$T_s = 0.49(T_{d5} + 0.6(T_{d30} - T_{d5})) \quad (11)$$

جدول ۴: انرژی فعالسازی رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی از روش هورویتز متزگر

R^2	انرژی فعالسازی (J/mol)	نمونه	سرعت گرمادهی (°C/min)
۰/۹۹	۱۷۴	رزین اپوکسی	۱۰
۰/۹۸	۱۸۳	نانو کامپوزیت ۰/۵ درصد	
۰/۹۹	۱۸۶	نانو کامپوزیت ۱ درصد	
۰/۹۹	۱۵۲	نانو کامپوزیت ۱/۵ درصد	
۰/۹۷	۱۶۵	رزین اپوکسی	۱۵
۰/۹۷	۱۹۰	نانو کامپوزیت ۰/۵ درصد	
۰/۹۶	۱۴۷	نانو کامپوزیت ۱ درصد	
۰/۹۷	۱۹۴	نانو کامپوزیت ۱/۵ درصد	
۰/۹۴	۱۶۱	رزین اپوکسی	۲۰
۰/۹۶	۱۹۶	نانو کامپوزیت ۰/۵ درصد	
۰/۹۲	۱۱۸	نانو کامپوزیت ۱ درصد	
۰/۹۳	۱۷۱	نانو کامپوزیت ۱/۵ درصد	

جدول ۵: انرژی فعالسازی رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی از مدل فرایدمن

R^2	انرژی فعالسازی (kJ/mol)	نمونه	سرعت گرمادهی (°C/min)
۰/۹۹	۱۹۰	رزین اپوکسی	۱۰
۰/۹۶	۱۷۵/۴۵	نانو کامپوزیت ۰/۵ درصد	
۰/۹۹	۱۷۵/۲۵	نانو کامپوزیت ۱ درصد	
۰/۹۸	۱۶۵/۴۷	نانو کامپوزیت ۱/۵ درصد	
۰/۹۵	۱۸۳	رزین اپوکسی	۱۵
۰/۹۷	۱۸۵/۶۵	نانو کامپوزیت ۰/۵ درصد	
۰/۹۷	۱۱۱/۴۰	نانو کامپوزیت ۱ درصد	
۰/۹۶	۱۸۱/۷۴	نانو کامپوزیت ۱/۵ درصد	
۰/۹۰	۱۶۴/۹۴	رزین اپوکسی	۲۰
۰/۹۳	۱۵۲/۶۴	نانو کامپوزیت ۰/۵ درصد	
۰/۹۸	۶۷/۶۷	نانو کامپوزیت ۱ درصد	
۰/۹۱	۱۵۹/۵۴	نانو کامپوزیت ۱/۵ درصد	

داشته است که احتمالاً به دلیل افزایش درصد وزنی نانو ذرات و کلوخه‌ای شدن ذرات می‌باشد که درجه شبکه‌ای شدن را حین فرآیند پخت کاهش می‌دهد و باعث کاهش پایداری گرمایی و افزایش سرعت تخریب گرمایی می‌شود [۱۸، ۲۴].

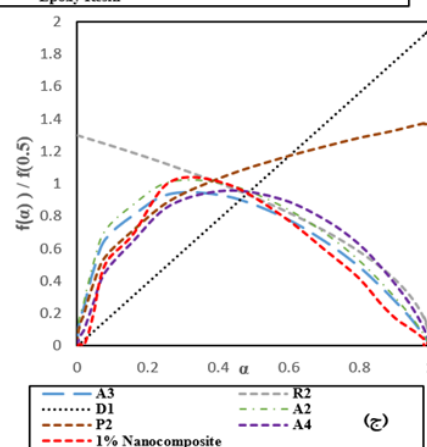
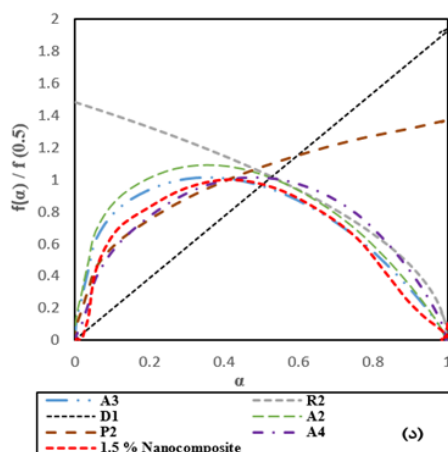
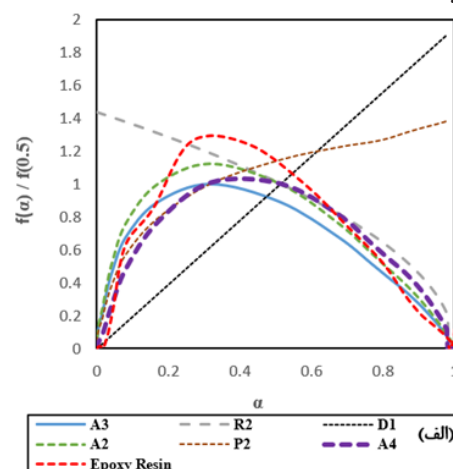
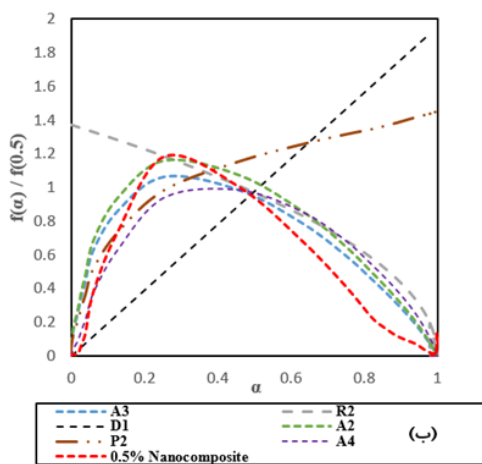
۴-۴- بررسی سینتیک تخریب نانو کامپوزیت های اپوکسی

به منظور محاسبه انرژی فعالسازی تخریب گرمایی نمونه‌ها از معادله شماره (۳) و جدول ۱، استفاده شده است. شکل ۵، نمودار مدل اوزاوا را نشان می‌دهد. انرژی فعالسازی نمونه رزین اپوکسی برابر با $62/4 \text{ kJ/mol}$ و نمونه‌های $1/5$ و $10/5$ درصد نانو کامپوزیت به ترتیب برابر با $49/52$ ، $67/37$ و $41/6 \text{ kJ/mol}$ می‌باشند. نتایج نشان می‌دهد که با افزودن مقدار $0/5$ و $1/5$ درصد نانو ذرات الاستومری به ماتریس رزین اپوکسی، انرژی فعالسازی کاهش می‌یابد و با افزودن مقدار 1 درصد وزنی نانو ذرات الاستومری، انرژی فعالسازی افزایش می‌یابد و این بدان معناست که برای شروع تخریب گرمایی نمونه نانو کامپوزیت اپوکسی 1 درصد، انرژی گرمایی بیشتری نسبت به بقیه نمونه‌ها لازم است [۲۵].

همچنین برای محاسبه انرژی فعالسازی از مدل اوگیس (Augis) از فرمول شماره ۲، استفاده شد. نتایج در شکل ۶ نشان می‌دهد که مقدار انرژی فعالسازی نمونه رزین اپوکسی برابر با $52/64 \text{ kJ/mol}$ و نمونه‌های $10/5$ و $1/5$ درصد نانو کامپوزیت به ترتیب برابر با $39/75$ ، $57/60$ و $33/83 \text{ kJ/mol}$ می‌باشند و نتایج به دست آمده از مدل اوگیس رفتار مشابه مدل اوزاوا دارد و مدل اوگیس نتایج مدل اوزاوا را تایید می‌کند [۲۲].

برای بررسی انرژی فعالسازی رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی در سرعت های گرمادهی 15 ، 10 و $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ ، از روش هورویتز مترگر (Horowitz-Metzger) معادله شماره (۷) استفاده شد [۲۳]. در این روش θ ، برابر با اختلاف دمایی پیشینه تخریب با دمایی تخریب، و t زمان تخریب می‌باشد. نتایج به دست آمده از این روش در جدول ۴، گزارش شده است.

با توجه به این موضوع که انرژی های فعالسازی به دست آمده در این روش در هر سرعت گرمادهی گزارش شده است، این روش با دو مدل ارایه شده قبلی متفاوت است و اثر سرعت گرمادهی برای نمونه های رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت 1 درصد، کاملاً آشکار است و همچنین انرژی فعالسازی نمونه نانو کامپوزیت $1/5$ درصد



شکل ۷: منحنی جامع نمونه های (الف) رزین اپوکسی، (ب) نانو کامپوزیت $0/5$ درصد، (ج) نانو کامپوزیت 1 درصد و (د) نانو کامپوزیت $1/5$ درصد در سرعت گرمادهی $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$

از فرمول شماره (۱۲) و جدول ۲، نمودار های جامع (master curve) به دست می آید [۲۷،۲۸].

$$\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{\frac{d\alpha}{dt}_{\theta=0.5}} = \frac{\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}{\exp\left(\frac{-E_a}{RT_{\theta=0.5}}\right)} \frac{f(\alpha)}{f(0.5)} = \frac{f(\alpha)}{f(0.5)} \quad (12)$$

در این فرمول E_a ، انرژی فعالسازی (kJ/mol) و $f(0.5)$ مدل سینتیکی در درجه تخریب ۰/۵ می باشد و da/dt ، سرعت واکنش تخریب (s^{-1}) می باشد [۲۷]. در شکل ۷، منحنی جامع نمونه های رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی در سرعت گرمادهی $10^\circ C/min$ نشان داده شده است.

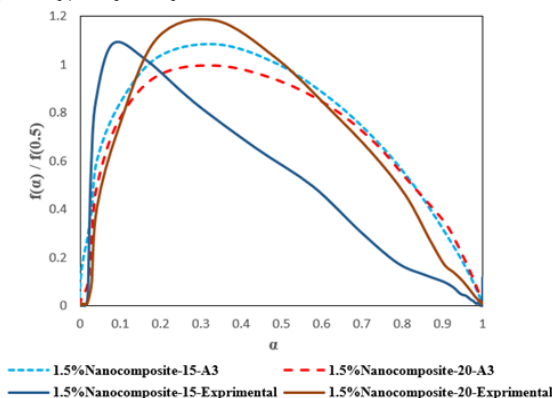
نتایج بررسی منحنی های جامع نشان داد که نمونه رزین اپوکسی در ابتدای واکنش در درجه تخریب ۰/۱ از مکانیسم A4 و در درجه تخریب ۰/۶ تا ۰/۸ از مکانیسم A2 تبعیت می کند [۲۹]. با افزودن مقدار ۰/۵ و ۱ درصد وزنی نانو ذرات الاستومری به رزین اپوکسی مکانیسم واکنش تخریب از نوع A4 می باشد و همچنین با افزودن مقدار ۱/۵ درصد نانو ذرات الاستومری، مکانیسم واکنش تخریب گرمایی از درجه تخریب ۰/۳ تا ۰/۸۵ از نوع A3 می باشد و مشخص است که این مقدار نانو ذره، همپوشانی بیشتری از منحنی جامع نانو کامپوزیت اپوکسی را از مدل آورامی سه بعدی نشان می دهد که به دلیل حضور نانو ذرات الاستومری شبکه ای شده و افزایش درجه شبکه ای شدن در حین فرآیند پخت می باشد [۳۰،۳۱]. با توجه به توافق داده های آزمایشگاهی نمونه نانو کامپوزیت ۱/۵ درصد با مکانیسم A4، اثر افزایش سرعت های گرمادهی ۱۵ و $20^\circ C/min$ ، بر این مکانیسم در شکل ۸ نشان داده شده است.

شکل ۸ نشان می دهد که با افزایش سرعت گرمادهی از $15^\circ C/min$ به $20^\circ C/min$ ، بیشینه درجه تخریب گرمایی نمونه نانو کامپوزیت اپوکسی ۱/۵ درصد، افزایش پیدا می کند و افزایش سرعت گرمادهی باعث توافق بهتر بین داده های آزمایشگاهی و مکانیسم A4 در ابتدای واکنش می شود، و این بدان معناست که برای توصیف بهتر مکانیسم A4 و توافق داده های آزمایشگاهی با نمونه نانو کامپوزیت اپوکسی ۱/۵ درصد، سرعت گرمادهی

بیشترین مقدار را نسبت به دیگر نمونه ها دارد که احتمالاً به علت پراکنش نامناسب نانو ذرات در ماتریس رزین اپوکسی و کلوخه ای شدن باشد که برای شروع واکنش تخریب نیاز به انرژی فعالسازی بیشتری در سرعت گرمادهی $15^\circ C/min$ دارد و همچنین کاهش انرژی فعالسازی در بقیه نمونه ها به علت کامل شبکه ای نشدن نانو کامپوزیت های اپوکسی در زمان واکنش پخت می باشد. کمترین مقدار انرژی فعالسازی مربوط به نمونه نانو کامپوزیت اپوکسی ۱ درصد در سرعت گرمادهی $20^\circ C/min$ می باشد که نتایج نمودار میله ای شکل ۳، با توجه به کاهش درصد وزن ذغال باقیمانده و افزایش سرعت تخریب، این مطلب را تایید می کند [۲۴]. مدلسازی سینتیک تخریب نمونه های رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی از روش فرایدمن، نشان داد (جدول ۵) که کمترین مقدار انرژی فعالسازی مربوط به نمونه نانو کامپوزیت اپوکسی ۱ درصد در سرعت گرمادهی $20^\circ C/min$ می باشد و نانو کامپوزیت اپوکسی ۱ درصد رفتار مشابه با مدل هورویتز متزگر را دارد و همچنین بیشترین سرعت تخریب گرمایی در بین نمونه ها برای مقدار ۱ درصد وزنی می باشد [۲۵]. با افزودن نانو ذرات الاستومری به ماتریس رزین اپوکسی، انرژی فعالسازی کاهش می یابد و سرعت تخریب گرمایی افزایش می یابد و همچنین برای نمونه نانو کامپوزیت ۰/۵ درصد در سرعت گرمادهی $15^\circ C/min$ ، انرژی فعالسازی افزایش می یابد. این تناقض در دو مدل با توجه به مقدار R^2 مناسب در روش هورویتز متزگر و مدل فرایدمن بر اساس روش ریاضی مدل های ارایه شده می باشد و مشخص است که روش فرایدمن بر اساس سرعت واکنش تخریب گرمایی (da/dt) می باشد و روش هورویتز متزگر بر اساس اختلاف دمای بیشینه محاسبه می شود [۲۶].

۵-۴- بررسی منحنی جامع نانو کامپوزیت های اپوکسی

برای انتخاب مدل مناسب و مقایسه با داده های آزمایشگاهی نمونه های رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی با استفاده



شکل ۸: اثر افزایش سرعت های گرمادهی ۱۵ و $20^\circ C/min$ بر نمونه نانو کامپوزیت ۱/۵ درصد

۵- مراجع

- [1] J.Qiao, Elastomeric nano-particle and its applications in polymer modifications, *Polym.Adv Technol.* 3(2020),47-59.
- [2] H.Ma ,G. Wei, Y.Liu , X.Zhang, J.Gao, F.H.B. Tanb, Z.Song, J. Qiao, Effect of elastomeric nanoparticles on properties of phenolic resin, *Polym.* 46 (2005),10568-10573.
- [3] M.Zhang, Y.Liu, X.Zhang,J. Gao,F. Huang,Z. Song,G. Wei ,J. Qiao, The effect of elastomeric nano- particles on the mechanical properties and crystallization behavior of polypropylene,*Polym*,43(2002),5133-5138.
- [4] Q.Zhao, Y.Ding, B.Yan,N. Ning, Q. Fu, Highly efficient toughening effect of ultrafine full-vulcanized powdered rubber on poly(lactic acid)(PLA), *Polym. Test.*32(2103), 299-305.
- [5] O.Zabihi, M.Ahmadi, M. Naebe, Self-assembly of quaternized chitosan nanoparticles within nanoclay layers for enhancement of interfacial properties in toughened polymer nanocomposites, *Mater. Des.* 119(2017) 277-289.
- [6] M.H.Chen, C.Y.Ke, C.L.Chiang, Preparation and Performance of Ecofriendly Epoxy/Multilayer Graphene Oxide Composites with Flame-Retardant Functional Groups, *J. Compos. Sci.* 2 (2018),1-16.
- [7] B. Geyer, T.Hundshammer, S.Röhner, G.Lorenz, A. Kandelbauer, Predicting thermal and thermo-oxidative stability of silane-modified clay minerals using thermogravimetry and isoconversional kinetic analysis, *Appl. Clay Sci.* 101(2014), 253-259 .
- [8] D.Puglia, D.Valentini, J. M. Kenny, Analysis of the cure reaction of carbon nanotubes/epoxy resin composites through thermal analysis and Raman spectroscopy, *J. Appl. Polym. Sci.* 88(2003), 452-458.
- [9] A.Aghajani, M.R.Kalaei,S. Mazinani, Physical, Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Coatings Modified with Nitrile-Butadiene Nano-rubber, *Adv. Mater.* 7(2019),2036-2047.
- [10] J.Malek, A computer program for kinetic analysis of non-isothermal thermoanalytical data, *Thermochem.Acta.* 138 (1989) ,337-346.
- [11] J.Malek, The kinetic analysis of non-isothermal

$10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ مناسب تر می باشد و همچنین با افزایش سرعت گرمادهی، سرعت تخریب افزایش می یابد و در سرعت گرمادهی کمتر، میتوان مدل مناسب نمونه نانو کامپوزیت اپوکسی ۱/۵ درصد را مشخص کرد و باید به این نکته توجه داشت که افزایش سرعت گرمادهی بر نمونه های نانو کامپوزیت های اپوکسی در حضور نانو ذرات الاستومری بهبود یافته تاثیر چشمگیری دارد و باعث پیچیده تر شدن پیش بینی مکانیسم واکنش از روش منحنی جامع می شود [۳۲ و ۳۸ و ۳۹].

۵- نتیجه گیری

نتایج نشان داد که در سرعت گرمادهی ثابت با افزودن مقدار ۰/۵ و ۱ درصد وزنی نانو ذرات الاستومری به رزین اپوکسی خالص، دمای بیشینه تخریب افزایش می یابد و مکانیسم سینتیک تخریب گرمایی به صورت تک مرحله ای می باشد. با افزایش سرعت گرمادهی ، دمای بیشینه تخریب رزین اپوکسی و نانو کامپوزیت های اپوکسی افزایش می یابد و نانو کامپوزیت اپوکسی ۱ درصد، بیشترین دمای بیشینه تخریب به مقدار ۳۶۳ درجه سانتیگراد را دارد. بررسی درصد ذغال باقیمانده تخریب گرمایی نشان داد که با افزودن نانو ذرات الاستومری به رزین اپوکسی ، درصد ذغال باقیمانده کاهش می یابد و این بدان معناست که نانو ذرات الاستومری باعث افزایش سرعت تخریب رزین اپوکسی می شود. در سرعت های گرمادهی ۱۵ و $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، با افزودن مقدار ۱/۵ و ۰/۵ درصد نانو ذرات الاستومری به رزین اپوکسی، درصد ذغال باقیمانده افزایش می یابد و پایداری گرمایی نانو کامپوزیت های اپوکسی افزایش می یابد. نتایج مدل سازی سینتیک تخریب نشان داد که مدل های اوگیس واوزاوا، رفتار مشابه یکدیگر دارند و همچنین مدل های فرایدمن و هوروویتز متزگر نشان داد که، کمترین مقدار انرژی فعال سازی مربوط به نانو کامپوزیت اپوکسی ۱ درصد در سرعت گرمادهی $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، می باشد که کاهش درصد وزن ذغال باقیمانده و افزایش سرعت تخریب گرمایی این مطلب را تایید می کند. با افزودن مقدار ۱/۵ درصد نانو ذرات الاستومری ، مکانیسم واکنش تخریب گرمایی از درجه تخریب ۰/۳ تا ۰/۸۵ از نوع A3 یعنی مدل آورامی سه بعدی می باشد که به دلیل حضور نانو ذرات الاستومری شبکه ای شده و افزایش درجه شبکه ای شدن در حین فرآیند پخت می باشد. افزایش سرعت گرمادهی باعث توافق بهتر بین داده های آزمایشگاهی و مکانیسم A4 (مدل هسته گذاری و رشد) در ابتدای واکنش می شود، و افزایش سرعت گرمادهی بر نمونه های نانو کامپوزیت های اپوکسی تاثیر چشمگیری دارد و باعث پیچیده تر شدن پیش بینی مکانیسم واکنش از روش منحنی جامع می شود.

- data, *Thermochim. Acta.* 200(1992), 257-269.
- [12] D. Reso, C.N. Cascaval, F. Mustata, C. Ciobanu, Cure Kinetics, Epoxy Resins Studied by Nonisothermal DSC Data, *Thermochim. Acta.* 383(2002) 119-127.
- [13] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, L. Favregeon, N. Koga, E. Moukhina, A. Luis, P. Maqueda, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics, *Thermochim. Acta.* 689(2020), 178597.
- [14] Y. Zhang, K.Y. Rhee, S.J. Park, Nanodiamond nanocluster-decorated graphene oxide/epoxy nanocomposites with enhanced mechanical behavior and thermal stability, *Compos. B. Eng.* 114 (2017), 111-120.
- [15] Z. Karami, S.M.R. Paran, P. Vijayan, M.R. Ganjali, M. Jouyandeh, A. Esmacili, S. Habibzadeh, F.J. Stadler, M.R. Saeb, A Comparative Study on Cure Kinetics of Layered Double Hydroxide (LDH)/Epoxy Nanocomposites, *Compos Sci Technol.* 4(2020), 111.
- [16] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J. M. Criado, L. A. P. Maqueda, C. Popescud, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochim. Acta.* 520 (2011), 1-19.
- [17] Z. Nassaj, F. Ravari, I. Danaee, M. Ehsani, Thermal stability, degradation kinetic and electrical properties studies of decorated graphene oxide with CeO₂ nanoparticles-reinforced epoxy coatings, *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures*, 29(2021), 446-456,
- [18] P. Bari, S. Khan, J. Njuguna, S. Mishra, Elaboration of properties of graphene oxide reinforced epoxy nanocomposites, *Int. J. Plast. Technol.* 21(2017), 194-208.
- [19] F. Ren, G. Zhu, P. Ren, Y. Wang, X. Cui, In situ polymerization of graphene oxide and cyanate ester-epoxy with enhanced mechanical and thermal properties, *Appl. Surf. Sci.* 316(2014), 549-557.
- [20] L.X. Gong, L. Zhao, L.C. Tang, H.Y. Liu, Y.W. Mai, Balanced electrical, thermal and mechanical properties of epoxy composites filled with chemically reduced graphene oxide and rubber nanoparticles, *Compos Sci Technol.* 121(2015), 104-114.
- [21] F. Ferdosian, Z. Yuan, M. Anderson, C.C. Xu, Sustainable Lignin-Based Epoxy Resins Cured with Aromatic and Aliphatic Amine Curing Agents: Curing Kinetics and Thermal Properties, *Thermochim. Acta.* 618(2015), 48-55.
- [22] J. L. Chen, F. L. Jin, S. J. Park, Thermal stability and impact and flexural properties of epoxy resins/epoxidized castor oil/nano-CaCO₃ ternary systems, *Macromol. Res.* 18 (2010), 862-867.
- [23] Y. Fu, W.H. Zhong, Cure kinetics behavior of a functionalized graphitic nanofiber modified epoxy resin, *Thermochim. Acta.* 516 (2011), 58-63.
- [24] E. Esmizadeh, G. Naderi, A. A. Yousefi, C. Milone, Investigation of curing kinetics of epoxy resin/novel nanoclay-carbon nanotube hybrids by non-isothermal differential scanning calorimetry, *J. Therm. Anal. Calorim.* 126(2016), 771-784.
- [25] Ba. Guo, D. Jia, C. Ca, Effects of organo-montmorillonite dispersion on thermal stability of epoxy resin nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 40 (2004), 1743-1748.
- [26] N. Kaptan, S. H. Jafari, S. Mazinani, S. Akhlaghi, H. Fazilat, U. W. Gedde, M. S. Hedenqvist, A. Naderi, A. Monfared, Thermal Behavior and Degradation Kinetics of Compatibilized Metalocene-Linear Low Density Polyethylene/Nanoclay Nanocomposites, *Polym Plast Technol*, 53(2014), 890-902.
- [27] O. Zabihi, A. Omrani, A. A. Roostami, Thermo-oxidative degradation kinetics and mechanism of the system epoxy nanocomposite reinforced with nano-Al₂O₃, *J Therm Anal Calorim.* 108 (2012), 1251-1260.
- [28] O. Bianchi, G.B. Repenning, L.B. Canto, R.S. Mauler, R.V.B. Oliveira, Kinetics of thermo-oxidative degradation of PS-POSS hybrid nanocomposite, *Polym. Test.* 32 (2013), 794-801.
- [29] Vi. Pištor, F. G. Ornaghi, H. L. O. Jr, A. J. Zattera, Degradation Kinetic of Epoxy Nanocomposites Containing Different Percentage of Epoxycyclohexyl-POSS, *Polym. Compos.* 33(2012), 1224-1232.
- [30] L. A.P. Maqueda, J. M. Criado, F. J. Gotor, J. Málek, Advantages of Combined Kinetic Analysis of Experimental Data Obtained under Any Heating Profile, *J. Phys. Chem.* 106(2002), 2862-2868.
- [31] M.H. Karami, M.R. Kalaei, Review of curing

kinetics of epoxy nanocomposites in the presence of iron oxide nanoparticles, Polymerization,(2021), DOI:10.22063/BASPARESH.2021.2824.1537.

[32] M.H. Karami , M.R.Kalae ,S. Mazinani ,V.G, R.M.R.Wellen ,A.M. Shanmugaraj ,K. Kim, Iso-conversional 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, Iran, 9-12 November, (2020),Part4,9-10.

[33] M.H.Karami , M.R.Kalae , Curing of Epoxy/UFNBRP Nano Composites Using Calorimetric Method, Proceeding of the 11th International Chemical Engineering Congress & Exhibition (IChEC 2020), Tehran University ,Fouman, Iran, 15-17 April, (2020).

[34] M.H. Karami ,M.R. Kalae ,S. Mazinani , 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, Iran, 17-18 December ,(2019) ,104-105.

[35] M.H. Karami ,M.R. Kalae, 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, Iran,3March, (2021),209-216.

[36] M.H. Karami ,M.R. Kalae ,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, Iran,3March ,(2021),234-241.

[37] M.H. Karami ,M.R. Kalae, A review of the curing kinetics of epoxy nanocomposites/nano clay, Iran polymer technology, Research and development,6(2021),29-38.

[38] M.H. Karami ,M.R. Kalae, Review of degradation kinetics of epoxy nanocomposites in the presence of clay nanoparticles, Polymerization,(2021), DOI: 10.22063/BASPARESH.2021.2895.1552.

[39] M.H. Karami ,M.R. Kalae, A Review Of The Applications Of Cross-linked Elastomeric Nanoparticles, Iranian Rubber Magazine, 25 (2021), 37-56.