



## اثر نانو ذرات الاستومری نیتریل بوتادین شبکه ای شده بر سینتیک پخت رزین اپوکسی

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

۱- گروه مهندسی پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران

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

۳- گروه شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر قدس، تهران

**چکیده:** در این مطالعه، به بررسی اثر نانوذرات الاستومری بر رفتار حرارتی و سینتیک پخت رزین اپوکسی پرداخته شده است. رفتار حرارتی رزین اپوکسی و نانوذرات اپوکسی در سه دمای متفاوت ۶۵، ۷۰، و ۷۵ درجه سانتیگراد در شرایط هم‌دم بررسی شد. برای این منظور از آزمونهای میکروسکوپ الکترونی روبشی و گرماسنج پویایی دیفرانسیلی استفاده شد. بررسی ریخت شناسی نانوذرات اپوکسی نشان داد که ظاهر نانو ذرات الاستومری به صورت شکل کروی بوده و پخش مناسبی را در ماتریس اپوکسی در هر دو درصد ۵/۰ و ۱۰ درصد نشان می‌دهد. بررسی جریان گرمایی رزین اپوکسی و نانوذرات اپوکسی نشان داد که، در ابتدا افزایش و پس از رسیدن به یک نقطه بیشینه، کاهش می‌یابد و با افزودن نانوذرات الاستومری درجه پخت، آنتالپی کل واکنش و زمان اوج جریان گرمایی افزایش می‌یابد. مدلسازی سینتیک پخت نشان داد که رزین اپوکسی و نانوذرات اپوکسی از مدل درجه n ام تبعیت می‌کنند و با افزایش میزان حضور نانوذرات الاستومری، انرژی فعالسازی کاهش می‌یابد و این نوع نانوذرات نقش کاتالستی در واکنش با رزین اپوکسی ایفا می‌کنند و داده‌های آزمایشگاهی با نتایج مدلسازی سینتیک پخت توافق خوبی دارند.

**واژگان کلیدی:** نانو ذرات الاستومری، رزین اپوکسی، گرماسنج پویایی دیفرانسیلی، سینتیک پخت، مدل درجه n ام

\* mr\_kalae@azad.ac.ir

### ۱- مقدمه

رزین‌های اپوکسی با وجود محسنات فراوانی که دارند به دلیل چگالی زیاد اتصالات عرضی و مقاومت ضعیف در مقابل رشد ترک، نیازمند چقرمگی بالا هستند. مطالعات پژوهشگران در سال‌های اخیر، بر افزایش چقرمگی رزین اپوکسی نشان داده است که برای افزایش خاصیت ضدضربه سازی این ماده می‌توان از نانوذرات الاستومری، بسپارهای گرمانرم و پرکننده‌های لاستیکی استفاده کرد. همچنین، می‌توان با اختلاط رزین اپوکسی با سایر رزین‌ها، انتخاب نوع سخت‌کننده مناسب و افزودن اصلاح‌کننده‌ها، ویژگی رزین اپوکسی را برای

پودرهای لاتکس حاوی ذرات ریز که به صورت کامل پخت شده، را نانوذرات الاستومری می‌نامند که اندازه ذرات الاستومری به وسیله اندازه ذرات لاتکس<sup>۱</sup> به خوبی کنترل می‌شود و در این فرایند، اندازه ذرات کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر است و توزیع باریک است. درجه شبکه‌ای شدن نانوذرات الاستومری باعث پراکنش این نوع نانوذرات در اختلاط با مواد دیگر می‌شود و ویژگی کشسان افزایش می‌یابد [۱].

<sup>۱</sup> latex

کاربردهای متفاوت بهبود داد [۱،۲]. یکی از راههای افزایش چقرمگی افزودن نانوذرات الاستومری بر ساختار بسپارها است که این کار بر رزین های فنولیک، پلی لاکتیک اسید، پلی وینیل کلراید، و پلی پروپیلن بررسی شده و نتایج نشان داده است که ویژگی فیزیکی و مکانیکی و به خصوص چقرمگی بهبود یافته است. همچنین، ویژگی حرارتی رزین فنولیک نیز در اثر حضور نانوذرات الاستومری بررسی شده و نتایج نشان داده است که با افزودن ۵ درصد وزنی از نانو ذرات الاستومری دارای گروه کربوکسیل به ماتریس رزین فنولیک، انرژی فعالسازی افزایش و درجه شبکه ای شدن کاهش می یابد [۲-۵]. در این راستا، اثر پراکنش یک نوع نانو ذره الاستومری تحت عنوان اتیل آکریلات بر بسپار گرمانرم پلی لاکتیک اسید بررسی شده نتایج نشان داد که با افزودن مقادیر ۱ و ۳ درصد وزنی از نانوذره الاستومری پراکنش خوبی بین این نوع نانوذرات و بسپار گرما نرم صورت می پذیرد که دلیل آن، چسبندگی خوب بین سطحی این دو ماده است اما ترکیب این دو ماده باعث کلوخه ای شدن نانو ذرات با اندازه ۲۰۰ نانومتر می شود که به صورت یکسان پخش می شوند [۶-۷]. ویژگی فیزیکی و مکانیکی پلی پروپیلن با حضور نانوذرات الاستومری بررسی شده و نشان داده شده است که درآزمون آنالیز مکانیکی دینامیکی<sup>۱</sup> با افزایش نانوذرات الاستومری در درصدهای وزنی ۱۴ و ۲۲ درصد، نمودار فاکتور اتلاف پیک های دو قله ای دارد و با افزودن مقادیر بیشتر نانوذرات الاستومری این پیک های تمایل دارند به هم نزدیک تر شوند. این بدان معناست که نانوذرات الاستومری سازگاری خوبی با پلی پروپیلن دارند [۳]. ویژگی فیزیکی و مکانیکی نانو چندسازه پلی استایرن در حضور نانوذرات الاستومری از نوع SBR<sup>۲</sup> بررسی شده و نتایج نشان داد که با افزودن مقدار ۱/۰ تا ۵/۰ درصد وزنی از نانوذرات الاستومری، ویژگی مکانیکی و فصل مشترک دو ماده به علت افزایش چسبندگی فی ما بین ماتریس و فیلر بهتر شده و افت ویژگی در اثر فرایند کشش و حضور فیلر بهبود پیدا می کند [۸]. رزین های اپوکسی موادی پر کاربردی در صنایع متفاوت هستند و این رزین ها ویژگی

فیزیکی مناسبی از قبیل چسبندگی، مقاومت شیمیایی عدم انتشار مواد فرار در حین پخت، و عایق الکتریکی از خود نشان می دهند. انتخاب رزین های گرماسخت اپوکسی به عنوان ماده تقویت کننده جهت پایداری سازه های بتونی مانند، پل ها، دیوارها و نیز پوشش شدن بر روی سطوح فلزی سبب گسترش کاربری و اهمیت آنها در صنعت شده است. [۹]. در سال ۲۰۱۱ کلایی و همکارانش، به بررسی اثر نانوذرات کربنات کلسیم بر سینتیک پخت رزین اپوکسی و پلی استر پرداختند، نتایج نشان داد که با افزودن ۵ درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم انرژی فعالسازی و سرعت پخت کاهش می یابد [۱۰]. در سال ۲۰۱۹ صائب و همکارانش، به بررسی سینتیک پخت نانوذرات سازه های اپوکسی در حضور نانوذرات دو لایه هیدروکسی<sup>۳</sup> نشان دادند که با افزودن نانوذرات، آنتالپی کل واکنش افزایش می یابد [۱۱]. بررسی سینتیک پخت نانوذرات سازه های اپوکسی در حضور نانوالیاف کربن بررسی شده و نتایج نشان داد که با افزودن نانوالیاف سرعت واکنش پخت افزایش می یابد و در مراحل شروع واکنش، انرژی فعالسازی نانوذرات نسبت به نمونه رزین اپوکسی کاهش می یابد و سرعت واکنش پخت کاهش می یابد [۱۲]. مطالعه سینتیک پخت نانو چندسازه اپوکسی در حضور نانوذرات رس و دی آمینو دی فیل متان، بررسی شد و نتایج نشان داد که حضور نانوذرات اثر قابل توجهی بر انرژی فعالسازی در طول فرایند پخت دارد [۱۳]. آگاهی از رفتار پخت رزین های اپوکسی برای دستیابی به هر پیشرفتی در کیفیت پخت آنها، ضروری است. از آنجا که گرمای واکنش پخت وابسته به سرعت تبدیل است، بررسی دقیق سینتیک پخت، راه حلی برای غلبه بر مشکلات گرمایی و شیمیایی است که طی واکنش پخت رخ می دهد از این رو داشتن درکی درست از زمان مورد نیاز برای پخت کامل یا درصدی از پخت در دمایی خاص برای دستیابی به ویژگی مطلوب بسیار مفید خواهد بود [۱۴-۱۷]. کلایی و همکارانش، در مطالعات پیشین به بررسی اثر ویژگی فیزیکی، مکانیکی و حرارتی پوشش های اپوکسی در حضور نانوذرات الاستومری پرداختند. نتایج پژوهش نشان داد که با افزایش درصد نانوذرات الاستومری،

<sup>1</sup> Dynamic Mechanical Analysis

<sup>2</sup> Styrene Butadiene Rubber

<sup>3</sup> Layered double hydroxide

۷۵،۷۰۶۵ درجه سانتی گراد در شرایط هم دما انجام شد. برای هر آزمون ۲/۵ میلی گرم از نمونه در پن‌های آلومینیومی با درپوش سوراخ دار، تحت گاز نیتروژن با دبی ۵۰ ml/min مورد آزمون قرار گرفت و اطلاعات مهمی از قبیل زمان آغاز پخت، زمان اوج منحنی گرمازا و نیز مقدار گرمای واکنش از این آزمون استخراج شد.

## ۲-۲- روش آماده سازی نمونه ها:

در ابتدا برای بدست آوردن روش بهبود اختلاط، مقدار مشخصی از نانوذرات الاستومری نوع NBR<sup>۲</sup>، با همزن با سرعت ۲۰۰۰ دور/دقیقه با رزین اپوکسی پیش مخلوط شد و پس از حدود ۲۰ دقیقه، مخلوط حاصل در حمام اولتراسونیک قرار داده شد و دوباره ۲۰ دقیقه با هموژنایزر با سرعت چرخشی ۱۰۰۰۰ دور/دقیقه مخلوط و پس از افزودن سخت کننده به مدت ۲ دقیقه با سرعت ۲۰۰۰ دور/دقیقه مخلوط شد. از آنجایی که نمونه‌ها می‌بایست عاری از حباب باشند، در مرحله نخست، (پیش از افزودن سخت کننده) از آن خلا به مدت ۱ ساعت و در مرحله دوم، ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی-گراد استفاده شد.

## ۳-۱- اساس نظری مدل‌های سینتیک پخت :

رزین‌های گرماسخت به طور گسترده‌ای در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد و معادلات سینتیک پخت برای ارزیابی و بهبود فرایند تولید استفاده می‌شود. واکنش‌های پیچیده زیادی در زمان فرایند پخت رزین اپوکسی وجود دارد. بنابراین، برای تعیین ویژگی‌های نهایی رزین‌های بسپاری، مطالعه سینتیک پخت می‌تواند کیفیت فرآورده نهایی را افزایش دهد [۱۹-۲۰]. تعاریف زیر به صورت ثابت در مدل‌های ارائه شده استفاده می‌شود،  $\alpha$  (درجه پخت)، و  $t$  (زمان واکنش) و  $Q$  (شار گرمایی ویژه) و  $T$  (دما) و  $E_a$  (انرژی فعالساز) و  $n, m$  پارامترهای سینتیک پخت هستند. در معادله شماره (۱)، سرعت واکنش پخت  $\frac{d\alpha}{dt}$  متناسب با شار گرمایی مخصوص  $Q$  است.

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

ویژگی ساختاری و ویژگی مکانیکی مانند استحکام ضربه و استحکام کشش بهبود قابل توجهی یافته‌اند [۱۸]. در این پژوهش به بررسی مطالعه ویژگی حرارتی و سینتیک پخت رزین اپوکسی و نانوجندسازه‌های اپوکسی در حضور مقادیر متفاوت (۱، ۵، ۱۰) درصد وزنی از نانوذرات الاستومری به روش گرماسنج پویشی دیفرانسیلی پرداخته شده است. با توجه مطالعه گذشته که با افزودن نانوذرات الاستومری به رزین اپوکسی، ویژگی فیزیکی و مکانیکی نانوجندسازه افزایش می‌یابد و بررسی اهمیت موضوع سینتیک پخت، در این پژوهش، به بررسی ریخت‌شناسی، ویژگی حرارتی، و سینتیک پخت نانو چندسازه‌های اپوکسی پرداخته می‌شود.

## ۲-۲- مواد و تجهیزات:

رزین اپوکسی ML-505 و سخت کننده HA-13 از شرکت مهندسی مکرر بوده که بر پایه رزین اپوکسی بیسفنول A و سخت کننده پلی آمینی تولید می‌شود. در ساختار این رزین از نوعی آلیفاتیک اپوکسی استفاده شده که موجب افزایش چقرمگی و انعطاف پذیری فرآورده می‌شود. در فرایند تولید این نوع رزین اپوکسی از حلال‌ها و رقیق کننده‌های غیرواکنشگر، استفاده نشده که موجب می‌شود که ساختار بسپاری فرآورده پایدار باقی بماند و دچار هیچگونه تغییرات حجمی و وزنی نشود. نانوذرات الاستومری فوق شبکه‌ای<sup>۱</sup> مورد مصرف از نوع NBR از پژوهشگاه تحقیقاتی SINOPEC Beijing تهیه شد. اندازه ساینانو ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر با توزیع باریک بوده است.

## ۲-۱- آزمون‌ها :

آزمون میکروسکوپ الکترونی روبش (SEM)، مدل Vegall ساخت شرکت Tescan جمهوری چک و با ولتاژ ۲۰ kV و بزرگنمایی‌های ۴۰۰۰۰ و ۷۵۰۰۰ گرفته شد. برای مطالعه فرایند پخت با استفاده از دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC) مدل 200F-3 ساخت شرکت Netzsch آلمان استفاده شد. همچنین، آزمون‌های حرارتی در دماهای

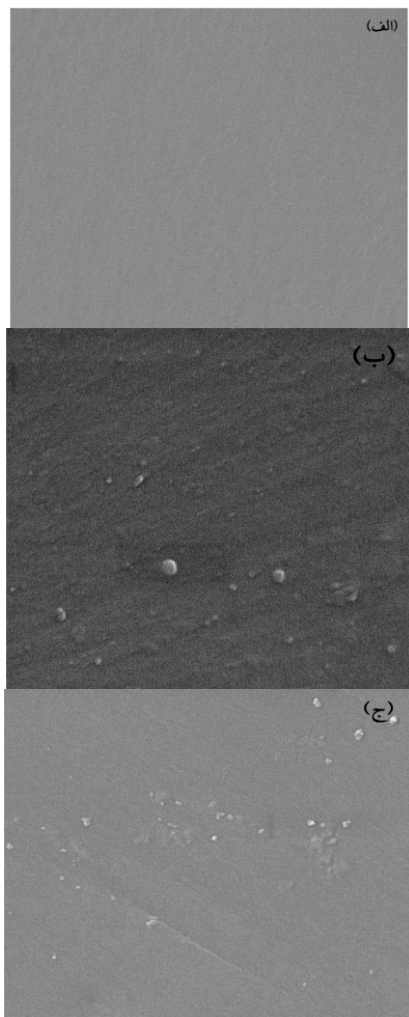
<sup>2</sup> nitrile butadiene rubber

<sup>1</sup> Ultrafine full vulcanized powder rubber

## ۴- نتایج و بحث :

### ۴-۱- ریخت شناسی نانوچندسازه های اپوکسی:

ریخت شناسی رزین اپوکسی و نانوچندسازه های اپوکسی در شکل ۱، نشان داده شده است. ظاهر نانوذرات الاستومری به صورت شکل کروی بوده و نمونه ۰/۵ و ۱ درصد نانو چندسازه، پخش به نسبت مناسبی را در ماتریس رزین اپوکسی نشان می دهد و همچنین، برای نمونه نانوچندسازه ۱ درصد مقداری کلوخه ای شدن دیده می شود (شکل ج) و اندازه ذرات بین ۴۰ تا ۷۰ نانومتر را در ماتریس رزین اپوکسی تایید می کند. کلوخه ای شدن باعث کاهش ویژگی فیزیکی، مکانیکی نانوچندسازه های اپوکسی می شود و در نتیجه بر پخت نانوچندسازه تاثیر گذار است و باعث عدم پخت مناسب می شود.



شکل ۱: تصاویر SEM (الف)، رزین اپوکسی (ب)، ۰/۵ درصد نانو چندسازه (ج)، ۱ درصد نانو چندسازه

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

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

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

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

که  $A$  ضریب پیشنمایی و  $E_a$  پارامترهای سینتیکی مستقل از دما و درجه پخت هستند. انرژی فعالسازی به کمک روش هم تبدیلی با استفاده از شکل لگاریتمی معادله سینتیکی شماره ۴ به دست می آید.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

از شیب خط  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  بر حسب  $T^{-1}$  برای درجه پخت یکسان، انرژی فعالسازی بدست می آید [۱۹]. مدل های تجربی بسیاری برای توصیف مدل سازی سینتیک پخت رزین های گرما سخت بررسی شده اند که مهمترین آنها عبارتند از مدل درجه  $n$  ام<sup>۱</sup> (۵)، مدل کمال (۶) و مدل سیستاک برگرن<sup>۲</sup> (۷) است.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k.(1 - \alpha)^n \quad (5)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m.(1 - \alpha)^n \quad (6)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m).(1 - \alpha)^n \quad (7)$$

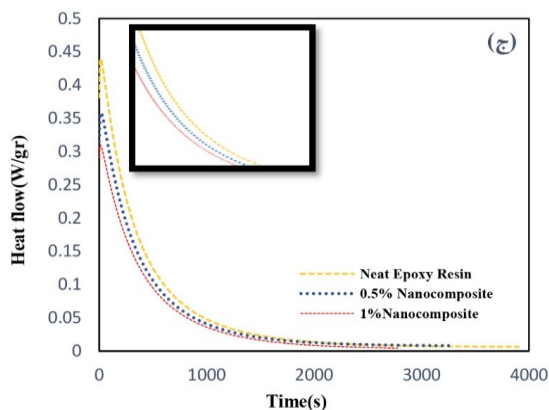
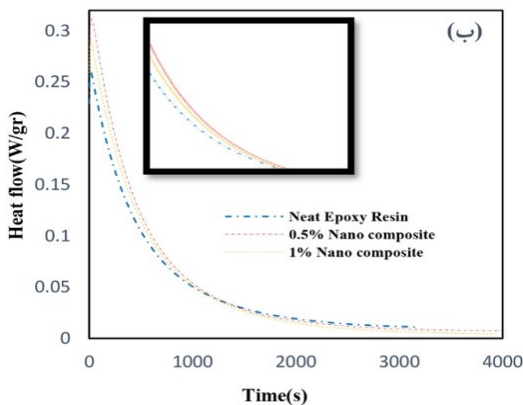
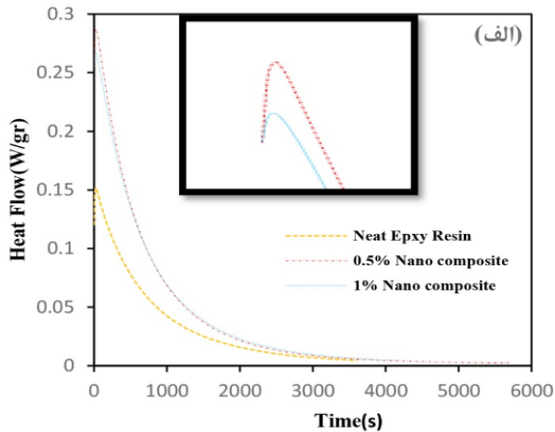
در این معادلات  $\alpha$  درجه پخت،  $K_1$  و  $K_2$  ثابت های سرعت واکنش و پارامترهای  $m$  و  $n$  نماهای واکنش پخت هستند [۲۱-۲۳].

<sup>1</sup> nth order

<sup>2</sup> Sestak Berggren

## ۴-۲- آنالیز جریان گرمایی رزین اپوکسی در حضور نانوذرات الاستومری:

در شکل ۲، نمودارهای جریان گرمایی نمونه رزین اپوکسی و نانوپندسازه‌های اپوکسی بررسی شده است. نتایج نشان داد در دمای ۶۵ و ۷۰ درجه سانتیگراد با افزودن نانوذرات الاستومری، جریان گرمایی افزایش پیدا می‌کند و در ابتدای فرایند جریان گرمایی نخست افزایش پیدا می‌کند و پس از رسیدن به یک نقطه بیشینه، کاهش پیدا می‌کند. رفتار جریان گرمایی را به دو قسمت افزایشی و کاهش می‌توان تقسیم بندی کرد. در قسمت اول افزایشی که نشان دهنده رفتار اتوکاتالیک یا خود کاتالیز است. همچنین، قسمت دوم که کاهش است که بیانگر رفتار درجه II است. بنابر این، می‌توان احتمال داد که مدل انتخابی برای بررسی سینتیک پخت می‌تواند مدل چند مرحله ای بوده<sup>۱</sup> و همچنین در همه نمونه ها، تنها یک نقطه اوج مشاهده می‌شود [۲۴-۲۶].



شکل ۲: نمودارهای جریان گرمایی رزین اپوکسی و نانو چندسازه های اپوکسی در دماهای متفاوت. (الف) ۶۵، (ب) ۷۰ و (ج) ۷۵ درجه سانتیگراد

## ۴-۳- بررسی درجه پخت رزین اپوکسی و نانو چندسازه های اپوکسی:

سرعت واکنش  $(\frac{d\alpha}{dt})$  متناسب است با سرعت تولید گرما  $(\frac{dH}{dt})$

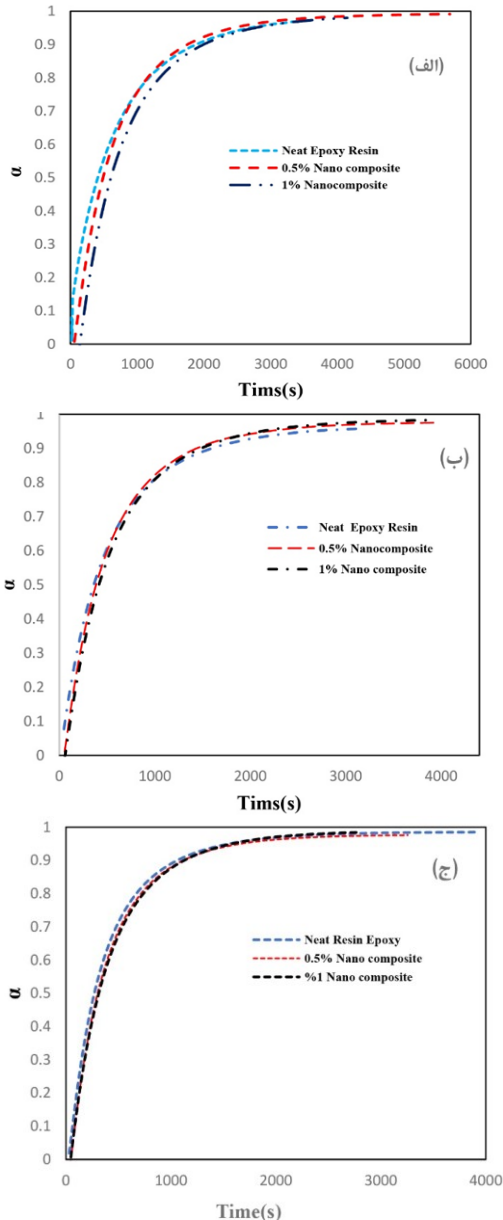
به صورت معادله شماره ۸ نمایش داده می‌شود:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H_p} \frac{dH}{dt} \quad (8)$$

همچنین، درجه پخت به صورت معادله شماره ۹، محاسبه می‌شود:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_p} \quad (9)$$

<sup>1</sup> multi step kinetic model



شکل ۳: نمودارهای درجه پخت بر حسب زمان. (الف) ۶۵، (ب) ۷۰ و (ج) ۷۵ درجه سانتیگراد

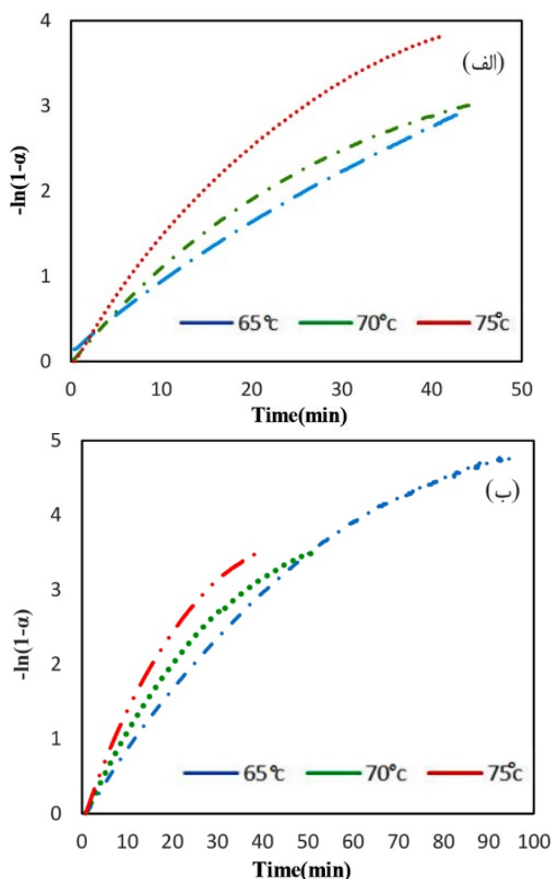
#### ۴-۴- اثر افزودن نانو ذرات الاستومری بر آنتالپی کل واکنش و دمای اوج رزین اپوکسی:

میزان فعالیت و توانایی تحرک ملکولی سامانه های رزین اپوکسی و نانو چندسازه های اپوکسی را می توان با دمای اوج و میزان گرمای آزاد شده مورد سنجش قرار داد. داده های جدول ۱، به دست آمده از آنالیز گرمایی آزمون گرماسنج پویایی دیفرانسیلی رزین اپوکسی و نانو چندسازه اپوکسی را نشان می دهد. نتایج نشان داد که با افزودن نانو ذرات الاستومری به رزین اپوکسی در دمای ۶۵ و ۷۰ درجه سانتی گراد، آنتالپی کل واکنش افزایش یافته است که باعث تسهیل در واکنش

که در فرمول شماره ۵،  $\alpha$  نشان دهنده درجه پخت و  $\Delta H_p, \Delta H_c$  به ترتیب نشان دهنده گرمای واکنش در هر لحظه و گرمای واکنش کل هستند که گرمای واکنش کل برابر با سطح زیر نمودار است. شکل ۳، بررسی اثر دما بر درجه پخت رزین اپوکسی و نانو ذرات الاستومری بر حسب زمان را نشان می دهد. نتایج این شکل نشان می دهد که با افزایش دما، درجه پخت افزایش پیدا کرده است. در هر سه نمودار رفتار درجه پخت یکسانی دیده می شود و همچنین، نمودار از نوع کاهش سرعت<sup>۱</sup> است. بررسی اثر زمان با درجه پخت نشان می دهد که در ابتدا درجه پخت نمونه ها سریعاً افزایش می یابد و به یک مقدار بیشینه می رسد، و در انتهای واکنش به یک مقدار ثابت می رسد که علت آن کم بودن تحرک ملکولی و افزایش گرانبوی است. درجه پخت در دمای ۶۵ و ۷۰ درجه سانتیگراد با حضور نانو ذرات الاستومری، به ترتیب از مقدار ۰/۹۷ به ۰/۹۹ و ۰/۹۵ به ۰/۹۸ افزایش می یابد در دمای ۶۵ و ۷۰ درجه سانتیگراد با توجه به حضور نانو ذرات الاستومری و به شدت شبکه ای شدن نانوحندسازه های اپوکسی، برای رسیدن به درجه پخت کامل، نیاز به زمان واکنش پخت بیشتری است. در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد با افزایش دما و حضور نانو ذرات الاستومری، واکنش پخت نانو چندسازه های اپوکسی به زمان های کمتر انتقال پیدا می کند و درجه پخت تغییر زیادی ندارد [۲۷-۲۹].

<sup>۱</sup> Decelerating

می شود که عبارتند از مدل حجم<sup>۱</sup>، مدل درجه n ام، و مدل نفوذ<sup>۲</sup> و همچنین، برای پیدا کردن مدل مناسب نمونه های رزین اپوکسی و نانوچندسازه اپوکسی نمودارهای  $\ln(1-\alpha)$  بر حسب زمان ترسیم شد [۳۵].



شکل ۴: نمودارهای انتخاب مدل برای سینتیک پخت (الف). رزین اپوکسی و (ب). نانو چندسازه اپوکسی در حضور ۰/۵ درصد نانو ذرات الاستومری

نتایج به دست آمده از نمودارها نشان داد که شیب خط به دست آمده در ابتدا و در میانه واکنش مقدار  $R^2$  نزدیک به عدد یک دارند و رفتار خطی دارند و در مرحله آخر واکنش، به علت افزایش سرعت واکنش مقداری انحراف دیده شد. بنابراین، برای توصیف فرایند و سینتیک پخت سامانه های رزین اپوکسی و نانوچندسازه اپوکسی می توان از مدل درجه n ام استفاده کرد. با توجه به آنکه نمودارها برای انتخاب مدل پیشنهادی برای نمونه رزین اپوکسی و نانوچندسازه ۰/۵ درصد ترسیم و محاسبه شده اند و انتظار می رود که مقدار ۱ درصد هم از مدل درجه n ام پیروی کند که با توجه به جدول شماره ۲، نشان داده

پخت بین رزین اپوکسی و گروه آمین سخت کننده می شود و به معنی افزایش در تعداد اتصالات عرضی در واحد حجم نمونه است، و همچنین، دردمای ۷۵ درجه سانتی گراد، آنتالپی کل کاهش یافته است که به دلیل کم شدن تحرک ملکولی است. با توجه به تغییرات مقدار آنتالپی کل، مشخص می شود این نوع نانو ذرات بر واکنش پخت رزین اپوکسی اثر چشمگیری دارد و همچنین نمونه های نانو چندسازه اپوکسی در دماهای ۶۵ و ۷۰ درجه سانتی گراد، بیشترین افزایش رادر مقدار آنتالپی کل دارند [۳۰-۳۲].

جدول ۱: نتایج آنالیز گرمایی پویشی دیفرانسیلی رزین اپوکسی و نانو چندسازه های اپوکسی

نمونه	T(°C)	$\Delta H_{total}(J/g)$	t peak(min)
رزین اپوکسی	۶۵	۱۰۷/۸۵	۰/۳۸
	۷۰	۱۳۱/۵۵	۰/۲۵
	۷۵	۱۷۴/۱۶	۰/۲۵
۰/۵ درصد نانو کامپوزیت	۶۵	۱۹۶/۸۰	۰/۴۳
	۷۰	۱۶۱/۶۲	۰/۴۰
	۷۵	۱۳۹/۴۵	۰/۳۰
۱ درصد نانو کامپوزیت	۶۵	۱۷۵/۹۹	۰/۳۸
	۷۰	۱۴۹/۵۰	۰/۱۸
	۷۵	۱۲۴/۴۷	۰/۲۰

نتایج بررسی زمان اوج نمونه های رزین اپوکسی و نانوچندسازه های اپوکسی نشان داد که افزودن مقدار ۰/۵ درصد نانو ذرات الاستومری به رزین اپوکسی باعث می شود که زمان اوج نمونه نانوچندسازه افزایش یابد که بدان معناست که نمی تواند رفتار کاتالیستی از خود نشان دهد. همچنین، حضور مقدار ۱ درصد نانو ذرات الاستومری در رزین اپوکسی زمان اوج را به مقدار جزیبی کاهش می دهد که نشان دهنده این است که مقدار ۱ درصد نانو ذرات الاستومری می تواند موجب ایجاد رفتار کاتالیک شود [۳۳-۳۴].

۴-۵- بررسی سینتیک پخت رزین اپوکسی و نانو چندسازه های اپوکسی در حضور نانو ذرات الاستومری:

در شکل ۴،  $\ln(1-\alpha)$  نمونه های رزین اپوکسی و نانو چندسازه های اپوکسی بر حسب زمان نشان داده شده است. در این راستا، سه نوع متفاوت از مدل های سینتیک پخت پیشنهاد

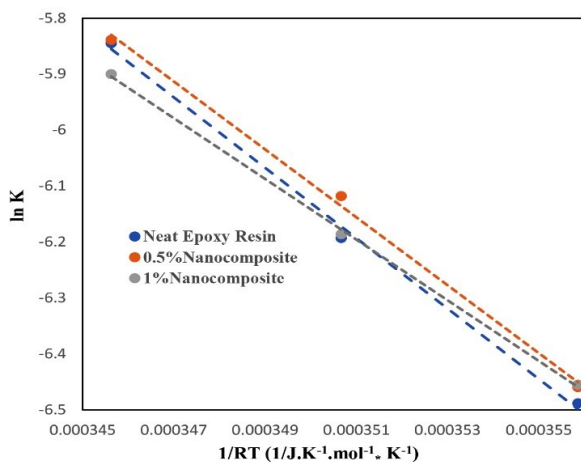
<sup>۱</sup> Contracting volume

<sup>۲</sup> increasing diffusion resistance

نشان دادن رفتار کاتالیستی نانوذرات الاستومری و برهم کنش قوی با رزین اپوکسی است. مقدار ضریب تصحیح ( $R^2$ )، برای مدلسازی سینتیک پخت نمونه‌های رزین اپوکسی و نانو چندسازه اپوکسی بین  $0/99$  -  $0/95$  است و همچنین برای انرژی فعالسازی این مقدار  $0/99$  است که نشان از دقت بالای نتایج حاصل از مدلسازی دارد. شکل ۵، نمودار انرژی فعالسازی سامانه‌های رزین اپوکسی و نانو چندسازه‌های اپوکسی را نشان می‌دهد. برای به دست آوردن مقدار انرژی فعالسازی از فرمول شماره ۳، استفاده می‌کنیم که با فرمول عکس دما با ثابت سرعت واکنش به صورت رابطه زیر به دست می‌آید [۱۹].

$$\ln K = \ln A - \left( \frac{E_a}{RT} \right) \quad (10)$$

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



شکل ۵: ارتباط بین ثابت سرعت واکنش و دما برای به دست آوردن انرژی فعالسازی در درصد‌های متفاوت نانو ذرات الاستومری

در شکل ۶، نمودارهای سرعت واکنش رزین اپوکسی و نانو چندسازه  $0/5$  و یک درصد را بر حسب درجه پخت را در دمای  $75$  درجه سانتی گراد را نشان می‌دهد. در اول واکنش مقداری انحراف بین نتایج آزمایشگاهی و مدلسازی دیده می‌شود که به احتمال به علت کاهش تحرک ملکولی در ابتدای واکنش بین رزین اپوکسی و ساختار فوق شبکه ای نانوذرات الاستومری می‌باشد که با گذشت زمان این انحراف بهبود می‌یابد. [۴۰-۴۴].

شده است که، این ادعا درست است [۳۵]. همچنین، با توجه به بخش ۴-۲، و باریک بودن پیک منحنی جریان گرمایی و افزایش زمان اوج منحنی نمونه  $0/5$  درصد نانو چندسازه و اینکه یک نمونه همزمان نمی‌تواند در چند دمای متفاوت از دو مدل تبعیت کند (مثلاً دمای  $65$  درجه سانتیگراد از مدل درجه  $n$  م و دمای  $70$  درجه سانتیگراد از مدل کمال) ولی می‌تواند با چند مدل به طور جداگانه و کلی مورد ارزیابی قرار گیرد و مدل کمال نمیتواند مورد ارزیابی قرار گیرد زیرا مقدار  $R^2$  مناسبی گزارش نکرد. بنابراین، احتمال انتخاب مدل سینتیک پخت چند مرحله غیر قابل قبول است و جهت مدلسازی سینتیک پخت می‌توان از مدل درجه  $n$  م استفاده کرد. نتایج به دست آمده از مدلسازی سینتیک پخت رزین اپوکسی و نانو چندسازه‌های اپوکسی با استفاده از معادله شماره ۵، گزارش شده است. برای نامگذاری نمونه‌ها عدد سمت چپ بیانگر مقدار نانوذرات الاستومری است و عدد سمت راست دمای بررسی شده است به عنوان مثال  $65-0/5$  به معنی نمونه نانو چندسازه اپوکسی در حضور  $0/5$  درصد نانوذرات الاستومری در دمای  $65$  درجه سانتی گراد است [۳۶-۳۹].

جدول ۲: نتایج مدلسازی سینتیک پخت رزین اپوکسی و نانو چندسازه‌های اپوکسی در دماهای  $75, 70, 65$  درجه سانتی گراد

نمونه	n	$K(S^{-1})$	$R^2$	$E_a(kJ/mol)$ & $R^2$
$65-0/5$	$1/20$	$0/001521$	$0/95$	$62/92$ $R^2=0/99$
$70-0/5$	$1/25$	$0/002044$	$0/96$	
$75-0/5$	$1/20$	$0/002895$	$0/99$	
$65-0/5$	$1/09$	$0/001566$	$0/97$	$60/68$ $R^2 = 0/99$
$70-0/5$	$1/22$	$0/002203$	$0/99$	
$75-0/5$	$1/24$	$0/002912$	$0/99$	
$65-1$	$1/19$	$0/001573$	$0/99$	$54/22$ $R^2 = 0/99$
$70-1$	$1/19$	$0/002058$	$0/99$	
$75-1$	$1/20$	$0/002739$	$0/99$	

نتایج به دست آمده در جدول ۲، نشان می‌دهد که با افزایش دما و مقدار نانوذرات الاستومری به رزین اپوکسی، پارامتر  $n$  تغییرات زیادی نداشته است. همچنین، با افزودن نانوذرات الاستومری انرژی فعالسازی کاهش یافته است که به منزله



پخت یک نمونه باید از مقادیر  $k$  و  $n$  میانگین گرفته شود و معادله سرعت واکنش را برای هر نمونه گزارش کرد.

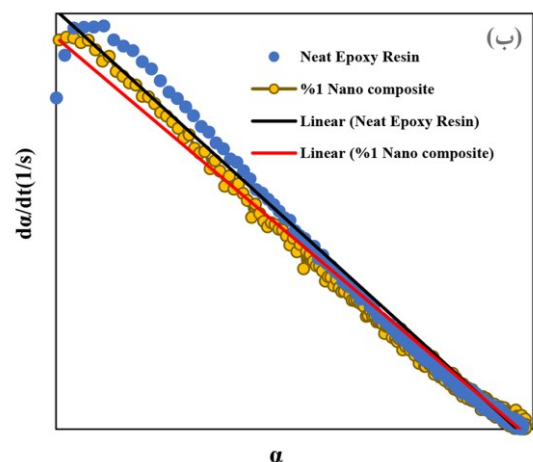
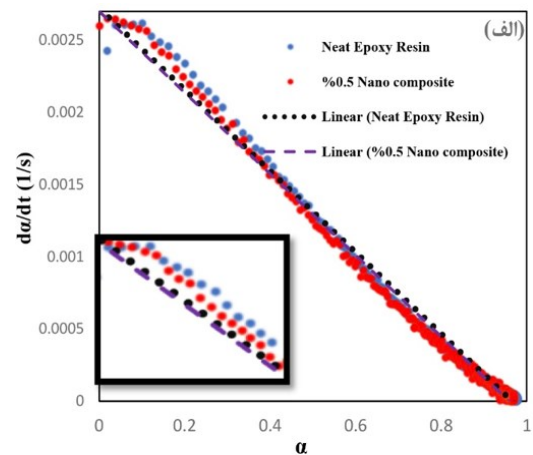
جدول ۳: معادلات سرعت واکنش نمونه های رزین اپوکسی و نانو چندسازه های اپوکسی

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

نتایج نشان می دهد، با افزودن نانو ذرات الاستومری به رزین اپوکسی مقدار پارامتر  $n$  تغییرات چشمگیری ندارد، و همچنین مقایسه ثابت سرعت واکنش رزین اپوکسی خالص با نمونه های نانو چندسازه اپوکسی نشان می دهد که با افزودن نانوذرات الاستومری، ثابت سرعت واکنش کاهش یافته است که نشان دهنده رفتار اتوکاتالیک یا خود کاتالایز نانوذرات است [۴۵-۵۰].

## ۵. نتیجه گیری:

بررسی ریخت شناسی نانوچندسازه های اپوکسی نشان داد که ظاهر نانو ذرات الاستومری به صورت شکل کروی بوده و پخش مناسبی را در ماتریس اپوکسی در هر دو درصد ۰/۵ و ۱ درصد نشان می دهد. بررسی جریان گرمایی در دمای ۶۵ و ۷۰ درجه سانتی گراد با افزودن نانوذرات الاستومری نشان داد که، جریان گرمایی افزایش پیدا می کند و در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد کاهش پیدا می کند که به دلیل افزایش گرانی و نزدیک شدن به نقطه ژل شدن و همچنین، شبکه ای شدن نانوچندسازه است. بررسی رفتار درجه پخت رزین اپوکسی و نانوچندسازه های اپوکسی نشان داد که نمودارها از نوع Decelerating هستند و همچنین، با افزودن نانو ذرات الاستومری به رزین اپوکسی در دمای ۶۵ و ۷۰ درجه سانتی گراد، آنتالپی کل واکنش افزایش می یابد و در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد، کاهش یافته است و با توجه به تغییرات مقدار آنتالپی کل، مشخص می شود این نوع نانوذرات بر واکنش پخت رزین اپوکسی اثر چشمگیری دارد. مقدار ضریب تصحیح  $(R^2)$ ، برای مدلسازی سینتیک پخت نمونه های رزین اپوکسی



شکل ۶: نمودارهای سرعت واکنش پخت بر حسب درجه پخت در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد (الف). نمونه های رزین اپوکسی و نانو چندسازه ۰/۵ درصد (ب). نمونه های رزین اپوکسی و نانو چندسازه ۱ درصد

همچنین، مقدار بیشینه سرعت پخت در درجه پخت بین ۰/۱ تا ۰/۲ قرار دارد و با توجه به عدم انحراف بین داده های آزمایشگاهی و مدل ارایه شده در انتهای واکنش پدید نفوذ مشاهده نشد [۱۵] و واکنش از نوع کنترل سینتیکی و شیمیایی<sup>۱</sup> است [۱۴-۱۶]. در جدول ۳، معادلات به دست آمده از مدلسازی سینتیک پخت رزین اپوکسی و نانوچندسازه های اپوکسی نشان داده شده است. برای نوشتن معادلات سرعت واکنش پخت در ابتدا هر نمونه در دماهای ۶۵ و ۷۰ و ۷۵ درجه سانتیگراد با مدل درجه  $n$  ام مدلسازی می شود. بنابراین، نتایج حاصل از این مدلسازی دارای ۳ پارامتر ثابت سرعت واکنش ( $k$ ) و ۳ پارامتر  $n$  است و برای معادله سرعت واکنش

<sup>۱</sup>chemical kinetics

sized calcium carbonate”, *Materials letters*, 61, 1174-1177, 2007.

[6] X.Ding, R. Xu, D.Yu, H.Chen, R.Fan, “Effect of ultrafine, fully vulcanized acrylate powdered rubber on the mechanical properties and crystallization behavior of nylon 6”, *Journal of applied polymer science*, 90, 3503-3511, 2003.

[7] G.Qi, X.Zhang, B. Li, Z.Song, J. Qiao, “The study of rubber-modified plastics with higher heat resistance and higher toughness and its application”, *Polymer chemistry*, 2, 1271-1274, 2011.

[8] D.Li, H.Xia, J.Peng, M.Zhai, G.Wei, J. Li, J. Qiao, “Radiation preparation of nano-powdered styrene-butadiene rubber (SBR) and its toughening effect for polystyrene and high-impact polystyrene”, *Radiation physics and chemistry*, 76, 1732-1735, 2007.

[9] Z.Ahmadi, “Epoxy in nanotechnology, a short review”, *Progress in organic coatings*, 132, 445 - 448, 2019.

[10] S.Akhlaghi, Kalaei.M.R, E.Jowdar, A. Nouri, S.Mazinani, M.Afshari, M.H.N.Famili, N.Amini, T.Behrouz, “Simultaneous study of cure kinetics and nanocomposites rheology of montmorillonite/vinyl ester resin nanocomposites”, *Polymer advance technology*, 23, 534-544, 2012.

[11] Z.Karami, S.M.R.Paran, P.Vijayan, M.R.Ganjali, M. Jouyandeh, A. Esmaili, S.Habibzadeh, F.J.Stadler, M.R. Saeb, “A comparative study on cure kinetics of layered double hydroxide (LDH)/epoxy Nanocomposites”, *Composite science*, 4, 111, 2020.

[12] D. Aussawasathien, E. Sancaktar, “Effect of non-woven carbon nanofiber mat presence on cure kinetics of epoxy nanocomposites”, *Macromolecular symposia*, 264, 26-33, 2008.

[13] F.Ferdosian, M.Ebrahimi, A. Jannesari, “Curing kinetics of solid, Epoxy/DDM/nanoclay

و نانو چندسازه اپوکسی بین ۰/۹۹-۰/۹۵ است که نشان از دقت بالای نتایج حاصل از مدلسازی دارد و همچنین، جهت مدلسازی سینتیک پخت از مدل درجه n ام استفاده شد. نتایج مدلسازی نشان داد که با افزایش نانو ذرات الاستومری به رزین اپوکسی، انرژی فعالسازی کاهش یافته است و این نوع نانوذرات نقش و رفتار کاتالیزوری در واکنش پخت با رزین اپوکسی دارند ولی نمی‌تواند از سینتیک مدل چند مرحله‌ای تبعیت کند. در ابتدای واکنش مقداری انحراف بین نتایج آزمایشگاهی و مدلسازی دیده می‌شود و با افزایش دما و هم چنین میزان نانو ذرات الاستومری به رزین اپوکسی، پارامتر n تغییرات از خود نشان نداد. با توجه به عدم انحراف بین داده‌های آزمایشگاهی و مدل ارائه شده در انتهای واکنش، پدید نفوذ مشاهده نشد و واکنش از نوع کنترل سینتیکی و شیمیایی است.

## مراجع:

[1] J.Qiao, “Elastomeric nano-particle and its applications in polymer modifications, advanced industrial and engineering polymer research”, *Advanced industrial and engineering polymer research*, 3, 47-59, 2020.

[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”, *Polymer*, 46, 10568-10573, 2005.

[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”, *Polymer*, 43, 5133-5138, 2002.

[4] Q.Zhao, Y.Ding, B.Yang, N. Ning, Q.Fu, “Highly efficient toughening effect of ultrafine full-vulcanized powdered rubber on poly(lactic Acid)(PLA)”, *Polymer testing*, 32, 299-305, 2013.

[5] Q.Wang, X.Zhang, W. Dong, H. Gui, J.Gao, J.Lai, Liu .Y, F.Huang, Z. Song, J. Qiao, “Novel rigid poly(vinyl chloride) ternary nanocomposites containing ultrafine full-vulcanized powdered rubber and untreated nano-

- [21] S.Montserrat , J. Málek ,“A Kinetic Analysis of The Curing Reaction of An Epoxy Resin”, *Thermochimica Acta*, 228, 47-60, 1993.
- [22] J.Málek ,“A computer program for kinetic analysis of non-isothermal thermo analytical data”, *Thermochimica acta*, 138, 337-346,1989.
- [23] J.Málek, “The kinetic analysis of non-isothermal data”, *Thermochimica acta*, 200, 257-269, 1992.
- [24] J.Zhang, G.Qi, X.Wang, B.Li,Z. Song, Y.Ru, X.Zhang , J.Qiao “ Novel conductive core-shell particles of elastomeric nanoparticles coated with polypyrrole ”, *Rsc advances*, 5, 98904-98909, 2015.
- [25] J.Wang, X.Zhang , L.Jiang, J. Qiao, “Advances in toughened polymer materials by structured rubber particles”, *Progress in polymer science*, 98, 101160, 2019.
- [26] M.Ghaffari,M. Ehsani, H.A.Khonakdar, G.V.Assche , H. Terry, “The kinetic analysis of isothermal curing reaction of an epoxy resin-glassflake nanocomposite”, *Thermochimica acta* , 549, 81-86,2012.
- [27] M.R.Kalae, M.H.N.Famili ,H. Mahdavi, “Cure kinetic of poly (Alkyltetrasulfide) using a rheological method”, *Polymer-plastics technology and engineering*, 48, 627-632, 2009.
- [28] S.Akhlaghi, M.R.Kalae, S.Mazinani, E.Jowdar, A.Nouri, A.Sharif, N.Sedaghat,“Effect of zinc oxide nanoparticles on isothermal cure kinetics, morphology *and* mechanical properties of EPDM rubber”, *Thermochimica acta* , 527, 91- 98 ,2019.
- [29] A.Allahbakhsh, S.Mazinani, M.R.Kalae, F.Sharif,“Cure kinetics and chemorheology of EPDM/graphene oxide nanocomposites”, *Thermochimica acta* , 563 , 22- 32,2013
- :Isoconversional models versus fitting model”, *Thermochimica acta*, 568, 67- 73,2013.
- [14]O.Zabihi, A.Omrani, A.A.Rostami, “Thermo-oxidative degradation kinetics and mechanism of the system epoxy nanocomposite reinforced with nano- $Al_2O_3$ ”, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 108, 1251-1260, 2012.
- [15] O.Zabihi, S. Ghasemlou, “Nano-cuo/epoxy Composites., Thermal characterizationa and thermo oxidative degradation” , *International journal of polymer analysis and characterization*, 17, 108-121, 2012.
- [16] O.Zabihi, H.Khayyam ,B. Fox ,M. Naeb , “Enhanced thermal stability and lifetime of epoxy nanocomposites using covalently functionalized clay: Experimental and Modelling”, *New journal of chemistry*, 39, 2269-2278 ,2015.
- [17] V.G. Martínez, N.R.Gude ,A. Ureña, “Understanding the curing kinetics and rheological behaviour of a new benzoxazine resin for carbon fibre composites”, *Reactive and functional polymers*, 129, 103-110, 2018.
- [18] A.Aghajani, M.R.Kalae, S.Mazinani “Physical, mechanical and thermal properties of epoxy coatings modified with nitrile-butadiene nano-rubber”, *Advance materials and novel coatings*, 28, 2036-2047 ,2019.
- [19] S.Giri, S.Samanta, S.Maji, S.Ganguli, A.Bhaumik, “Magnetic properties of  $\alpha-Fe_2O_3$  nanoparticle synthesized by a new hydrothermal method”, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 285, 296-302 ,2005.
- [20] D.Reso, C.N.Cascaval , F.Mustata ,C. Ciobanu., “Cure kinetics, epoxy resins studied by nonisothermal dsc data”, *Thermochimica acta*, 383, 119-127, 2002.

presence of elastomeric nanoparticles”, Proceeding of the national conference on advanced technologies in Energy, Water and environment, Sharif energy research institute, Tehran, Iran, 3 March, 2021.

[38] 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, 3 March, 2021.

[39] X.Luo, X. Yu, Y. Ma, K. Naito, Q.Zhang, “Preparation and cure kinetics of epoxy with nanodiamond modified with liquid crystalline epoxy”, *Thermochim. acta*, 663, 1-8, 2018.

[40] A.Aris, A.Shojaei, R.Bagheri, “Cure kinetics of nanodiamond-filled epoxy resin: influence of nanodiamond surface functionality”. *Industrial & engineering chemistry research*, 54, 8954-8962 2015.

[41] Y.Zhang, K.Y.Rhee, S.J.Park, “Nanodiamond nanocluster-decorated graphene oxide/epoxy nanocomposites with enhanced mechanical behavior and thermal stability”, *Composite. part B Engineering*, 114, 111-120, 2017.

[42] Y.Zhang, K.Y.Rhee, S.J.Park, “Enhanced interfacial interaction by grafting carboxylated-macromolecular chains on nanodiamond surfaces for epoxy-based thermosets”, *Journal of polymer science Part B: Polymer physics*, 55, 1890-1898, 2017.

[43] H.H.Zhang, Y.T. Liu, R. Wang, X.Y. Yu, X. Y, Qu, Q.X. Zhang, “ Functionalization of nanodiamond with epoxy monomer”, *Chinese chemical letters*, 22, 485-488, 2011.

[44] B.Singh, A. Mohanty, “Analysis of thermal and mechanical properties of annealed surface modified nanodiamond/epoxy nanocomposites”, *Materials research express*, 6, 125316, 2019.

[45] Y.Zhang, J.R. Choi, S.J. Park, “Thermal conductivity and thermo-physical properties of nanodiamond-attached exfoliated hexagonal boron nitride/epoxy nanocomposites for microelectronics”, *Composite Part A, Applied science manufacture*, 101, 227-236, 2017.

[46] M.R. Ayatollahi, E. Alishahi, R.S. Doagou, S.

[30] I.Jafari, M.Shakiba, F.Khosravi, S.Ramakrishna, E.Abasi, Y.S.Teo, M.R.Kalae, M. Abdouss, S.A.A.Ramazani, O.Moradi, G.E. Rezvani, “Thermal degradation kinetics and modeling study of ultra high molecular weight polyethylene(UHMWP)/graphene nanocomposite”, *Molecules*, 26, 1597, 2021.

[31] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, L. Favregeon, N. Koga, E. Moukhina, A. Luis, P. Maqueda, N.Sbirazzuoli, “ICTAC kinetics committee recommendations for analysis of multi-step kinetics”, *Thermochimica acta*, 689, 178597, 2020.

[32] J.Málek, “The kinetic analysis of non-isothermal data”, *Thermochimica acta*, 200, 257-269, 1992.

[33] M.H.Karami, M.R. Kalae, “Review of curing kinetics of epoxy nanocomposites in the presence of iron oxide nanoparticles”, *Polymerization*, 2021. <https://doi.org/10.22063/BASPARESH.2021.2824.1537>.

[34] M.H.Karami, M.R.Kalae, S.Mazinani, V.G. Martinez, R.M.R.Wellen, A.M. Shanmugaraj, K. Kim, “Isoconversional model approach and cure kinetics of epoxy/ NBR nanocomposites”, *Proceeding of the 14<sup>th</sup> International Seminar on Polymer Science and Technology (ISPST 2020)*, Tarbiat modares University, Tehran, Iran, 9-12 November, 2020.

[35] 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.

[36] 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.

[37] M.H.Karami, M.R. Kalae, “Chemorheology of epoxy nanocomposites in the

Shadlou, "Tribological and mechanical properties of low content nanodiamond/epoxy nanocomposites", Composite. Part B Engineering, 43, 3425-3430 ,2012.

[47] M.H.Karami, M.R. Kalaei, "A Review of the applications of Cross-linked elastomeric nanoparticles", Iranian rubber magazine, 25, 37-56,2021.

[48] M.H.Karami, M.R. Kalaei, "A review of the curing kinetics of epoxy nanocomposites/nano clay", Iran polymer technology, research and development, 6, 29-38,2021.

[49] M.H.Karami, M.R.Kalaei, "Review of degradation kinetics of epoxy nanocomposites in the presence of clay nanoparticles", Polymerization, 2021, DOI: 10.22063/BASPARESH.2021.2895.1552.

[50] M.H.Karami, M.R.Kalaei, " Investigation of the effect of carbon nanotubes on modeling of curing kinetics of epoxy resin" , Journal of science and engineering elites,6,162-175,2021.

# Effect of vulcanized nitrile butadiene elastomeric nanoparticles on curing kinetics of epoxy resin

M.H. Karami<sup>1</sup>, M. R. Kalae<sup>1,2\*</sup>, R. Khajavi, O. Moradi<sup>3</sup>, D. Zaree<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

<sup>2</sup>Nano Research Center, Islamic Azad University, South Tehran Branch

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Shahre-Qods Branch, Islamic Azad University, Shahre-Qods.

**Abstract:** In this study, the effect of elastomeric nanoparticles on the thermal and cure kinetic behavior of epoxy resin was investigated. The thermal behavior of epoxy resins and epoxy nanocomposites were investigated at three different temperatures of 65, 70, and 75 °C under isothermal conditions. For this purpose, scanning electron microscopy and differential scanning calorimeter tests were used. Morphological examination of epoxy nanocomposites showed that the appearance of elastomeric nanoparticles is spherical and shows good dispersion in the epoxy matrix at both 0.5% and 1%. Examination of the heat flow of epoxy resin and epoxy nanocomposite showed that it initially increases and decreases after reaching a maximum point and by adding elastomeric nanoparticles the degree of curing, the total enthalpy of the reaction and the peak heat flow time increased. Curing kinetics modeling showed that epoxy resin and epoxy nanocomposites follow the nth-order model and with increasing the presence of elastomeric nanoparticles, the activation energy decreased and this type of nanoparticles plays a catalytic role in reaction with epoxy resin and laboratory data are in good agreement with the results of curing kinetics modeling.

**Keywords:** Elastomer nanoparticles, Epoxy Resin, Curing Kinetics, Differential Scanning Calorimetric (DSC), nth order model.