Applied Research in Chemical - Polymer Engineering

Vol. 1, No. 1, Issue No. 1, Autom 2017, Quartery, Page: 61-70

Assessing the crosslinking behavior of nano-composites based on epoxy and starch-modified graphene oxide nanosheets potent to be applied as engineering coatings

Elham Yarahmadi[1], Khadijeh Didehban[1], Meisam Shabanian[2], Mohammad Reza Saeb[3*]

1- Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran

2- Faculty of Chemistry and Petrochemical Engineering, Standard Research Institute, Karaj,Iran

3- Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran

Abstract

In this research, nanocomposite coatings based on epoxy containing pristine graphene oxide and starch-modified graphene oxide are prepared and characterized by Fourier transfer infrared spectroscopy, and their crosslinking behavior is studied using nonisothermal differential scanning calorimetry. These nanocomposites, because of having platelet-like nanomaterials inside and their organic origin, can be applied as coating on metal surface in diverse industries.The reason behind using starch was its natural basis and abundance of hydroxyl groups in its structure which can take part in crosslinking reaction with epoxide. Neat epoxy systems having amine curing agent, and nanocomposites containing epoxy, amine curing agent, andpristine or starch-modified graphene oxide nanosheets were cured at different heating rates to assess their curing behavior. Change in hearing rate of test caused change in onset and peak temperature of the exotherm curves and consequently heat of reaction changed. It was observed that the presence of the graphene oxide nanosheets hindered the crosslinking reactions, while surface modification of them with starch natural polymer compensated for such a hindrance via catalytic role of starch, and increased cross-link density of system.

Keywords

Epoxy nanocomposite

Starch

Crosslinking reactions

Differential scanning calorimetry

*To whom correspondence should be addressed:
saeb-mr@icrc.ac.ir

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

پژوهش‌های کاربردی
مهندسی شیمی- پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی
سال اول، شماره۱، شماره پیاپی۱،
پاییز ۱۳۹۶، صفحه ۷۰-۶۱

بررسی رفتار شبکه‌ای شدن نانوکامپوزیت‌های اپوکسی/ نانوصفحات اکسید گرافن اصلاح شده با پلیمر طبیعی نشاسته با کاربرد پوشش‌های مهندسی

الهام یاراحمدی[۱]، خدیجه دیده بان[۱]، میثم شعبانیان[۲]، محمدرضا صائب*[۳]

۱- ایران، تهران، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور
۲- ایران، کرج، پژوهشگاه استاندارد، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، گروه سلولزی و بسته‌بندی
۳- ایران، تهران، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها

چکیده

در این پژوهش، پوشش‌های نانوکامپوزیتی بر پایه اپوکسی حاوی نانو صفحات اصلاح نشده اکسیدگرافن و اکسیدگرافن اصلاح شده با نشاسته تهیه و به کمک طیف‌سنجی مادون قرمز شناسایی شده و رفتار شبکه‌ای شدن آن‌ها با استفاده از داده‌های آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی غیر هم‌دما مطالعه شده است. این نانوکامپوزیت‌ها، به دلیل دارا بودن نانوذرات صفحه‌ای و منشأ آلی، می‌توانند به عنوان پوشش سطح فلزات در صنایع مختلف استفاده شوند. دلیل استفاده از نشاسته، طبیعی بودن آن و نیز فراوانی گروه‌های هیدروکسیل در ساختار آن است که می‌توانند با حلقه اپوکسی وارد واکنش پخت یا شبکه‌ای شدن شوند. سامانه‌های اپوکسی خالص دارای عامل پخت آمینی و نیز سامانه‌های کامپوزیتی حاوی رزین اپوکسی، عامل پخت آمینی و نانوصفحات اکسیدگرافن اصلاح نشده یا اصلاح شده با نشاسته در نرخ‌های حرارتی مختلف پخت شده‌اند تا رفتار حرارتی آن‌ها به‌دست آید. تغییر نرخ گرمایش در آزمون مذکور سبب تغییر دمای آغاز و دمای اوج منحنی‌های گرمازا شده و گرمای واکنش نیز به تبع آن تغییر می‌کند. مشاهده شد که حضور نانوصفحات اکسیدگرافن، واکنش‌های شبکه‌ای شدن را به تأخیر می‌اندازد. حال آنکه اصلاح سطحی آن‌ها با پلیمر طبیعی نشاسته از طریق نقش کاتالیزوری، این میزان تاخیر را جبران نموده و چگالی شبکه‌ای شدن سامانه بالا می‌رود.

واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت اپوکسی
نشاسته
واکنش‌های شبکه‌ای شدن
گرماسنجی روبشی تفاضلی

* مسئول مکاتبات:
saeb-mr@icrc.ac.ir

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

مقدمه

رزین‌های اپوکسی امروزه از جمله پرمصرف‌ترین رزین‌های پلیمری بوده و در صنایع متنوعی از قبیل صنعت رنگ، پوشش، کفپوش و کامپوزیت‌های پلیمری به عنوان پلیمرهای مهندسی استفاده می‌شوند [۱-۳]. این رزین‌ها قادرند در سامانه دوجزئی به همراه عوامل شبکه‌ای کننده مناسب و در مجاورت حرارت و در شرایط مختلفی از دما و زمان و از طریق واکنش‌های شبکه‌ای سه بعدی، تبدیل به ماده‌ای گرماسخت شده و استحکام مکانیکی بسیار بالا، چقرمگی مناسب، مقاومت شیمیایی بالا، مقاومت مناسب در برابر رطوبت و نیز مقاومت قابل قبولی در برابر خوردگی از خود نشان دهند [۴و۵]. باید به این ویژگی‌های مطلوب اپوکسی، قابلیت‌های دیگری همچون مقاومت حرارتی مناسب، چسبندگی قابل قبول به سطوح مختلف از جمله شیشه و فلزات و نیز مقاومت الکتریکی قابل قبول و جمع‌شدگی ناچیز آن پس از شبکه‌ای شدن را نیز اضافه کرد [۶]. بر این اساس، باید اذعان کرد که دامنه کاربرد رزین‌های اپوکسی در سطح قابلیت‌های مواد مهندسی بسیار گسترده است و کم‌تر پلیمری را می‌توان یافت که این طیف گسترده از رضایت‌مندی را پوشش دهد [۷]. این شاخصه‌های عملکردی بسیار مطلوب به همراه تنوع سامانه‌های اپوکسی (با توجه به امکان پخت شیمیایی آن با عوامل پخت گوناگون ونیز هزینه‌های منطقی و قابل قبول) ساخت پوشش‌های اپوکسی را موجه ساخته است [۸-۱۰].

باوجود ویژگی‌های مطلوب ذکر شده، رزین‌های اپوکسی کاستی‌هایی نیز دارند که از آن جمله می‌توان به شکنندگی آسان، چقرمگی اندک و نیز پایداری حرارتی نامناسب آن‌ها اشاره کرد [۱۲-۱۴]. استفاده از نانوپرکننده‌ها و نانوافزودنی‌های دارای ابعاد و اشکال هندسی مختلف یکی از ساده‌ترین روش‌های مرسوم برای رفع نقاط ضعف ذکر شده و تقویت اپوکسی از نظر خواص مکانیکی، حرارتی و رسانایی الکتریکی است [۱۵]. با این حال، باید توجه داشت که میزان بهبود خواص نهایی به میزان قابل توجهی به چگونگی پراکنش نانوپرکننده‌ها در بستر پلیمر و نیز به چگالی شبکه‌ای شدن یا اتصالات عرضی شبکه در حضور پرکننده‌ها بستگی دارد [۱۶]. از آنجا که خواص نهایی به نوعی تابع نحوه شکل‌گیری شبکه‌های سه بعدی در سامانه‌های اپوکسی حاوی نانوذرات است، بررسی مشخصه‌های شبکه‌ای شدن یا ویژگی‌های پخت شبکه از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است و می‌تواند به درک ارتباط میان ریزساختار و خواص نانوکامپوزیت‌های اپوکسی کمک کند. این رفتار در سامانه‌های دیگر که قابلیت پخت دارند نیز مشاهده شده است [۱۷-۲۰]. این مطالعات می‌تواند با استفاده از گرماسنجی روبشی تفاضلی صورت گیرد که در دو حالت هم‌دما و غیرهم‌دما، به ترتیب در نرخ‌های حرارتی ثابت و متغیر قابل انجام است و اطلاعات مهمی از قبیل دمای آغاز پخت، دمای اوج منحنی گرمازا و نیز میزان گرمای واکنش، همگی از این آزمون به دست می‌آیند [۲۱و۲۲]. اکسیدگرافن (graphene oxidem, GO) یکی از نانوپرکننده‌های صفحه‌ای از خانواده کربن است که به شکل صفحات جدا از هم از اسیدی شدن گرافیت به‌دست می‌آید و دارای مدول مکانیکی بسیار بالا و قابلیت رسانش گرمایی و الکتریکی مناسب است. بنابراین، افزودن این ماده به اپوکسی می‌تواند برخی نقیصه‌های این ماده را از میان بردارد. اکسیدگرافن در سطح خود به طور هم‌زمان دارای گروه‌های هیدروکسیل و اپوکسی است و می‌تواند نقش دوگانه‌ای در ایجاد واکنش میان رزین و نانوصفحات و عامل شبکه‌ای کننده و نانوصفحات ایفا کند. البته مشابه تمام نانوصفحات دیگر، انتظار می‌رود که حضور چنین ذرات صفحه‌ای بزرگی سبب جلوگیری از برخورد مناسب میان عوامل اپوکسیدی رزین و عامل شبکه‌ای کننده شده و واکنش‌های شبکه ای شدن را مختل کند. بنابراین برایند مزایا و معایب، می‌تواند میزان پیشرفت واکنش‌های شبکه‌ای شدن را تعیین کند. شایان ذکر است که درشرایطی که این صفحات به هم چسبیده باشند، نمی‌توانند زنجیرهای

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

پلیمری را در میان خود جای دهند و لذا از کارایی سطح فعال آن‌ها کاسته می‌شود. برای رفع دسته‌ای شدن این نانوصفحات، می‌توان آن‌ها را با عوامل شیمیایی مختلف با طول‌های مناسب اصلاح کرد تا واکنش پخت بدون اثر ممانعت فضایی نانوصفحات پیش رود [۲۳].

نشاسته پلیمری، طبیعی و دارای گروه‌های فعال هیدروکسیل است که می‌توانند پخت یا شبکه‌ای شدن اپوکسی را تسریع کنند. پیش‌تر، تأثیر کاتالیزوری گروه‌های هیدروکسیلی بر پیشرفت واکنش‌های شبکه‌ای شدن در سامانه‌های حاوی اپوکسی و عامل پخت آمینی در اصلاح‌کننده‌های شیمیایی یا ساختاری زیست‌سازگار و متفاوت از نشاسته در نتایج تحقیقات این گروه پژوهشی اثبات شده است. اصلاح‌کننده‌ها در سطح نانوپرکننده‌هایی با شکل هندسی متفاوتی از صفحات اکسید گرافن قرار گرفتند [۲۴]. در این تحقیق، پوشش‌های آلی از جنس نانوکامپوزیت‌های برپایه اپوکسی حاوی نانو صفحات اصلاح نشده اکسیدگرافن و اکسیدگرافن اصلاح شده با نشاسته تهیه و به کمک آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، مشخصه‌یابی شده، رفتار شبکه‌ای شدن آن‌ها با استفاده از داده‌های آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (differential scanning calorimetry, DSC) غیرهم‌دما مطالعه شده است. سامانه‌های اپوکسی خالص دارای عوامل پخت آمینی و نیز سامانه‌های کامپوزیتی تهیه شده حاوی رزین اپوکسی، عامل پخت آمینی و نانوصفحات اکسیدگرافن اصلاح نشده یا اصلاح شده با نشاسته در نرخ‌های حرارتی مختلف پخت شده و رفتار حرارتی آن‌ها مطالعه شده است. با تغییر نرخ گرمایش در آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی، مقادیر دمای آغازین و دمای اوج منحنی‌های گرمازای به‌دست آمده و نیز گرمای واکنش (مساحت محصور میان خط مبنای افقی در این آزمون و منحنی‌های گرمازای به‌دست آمده) تغییر کرده و در مورد نحوه تغییرات آن‌ها بحث شده است.

تجربی

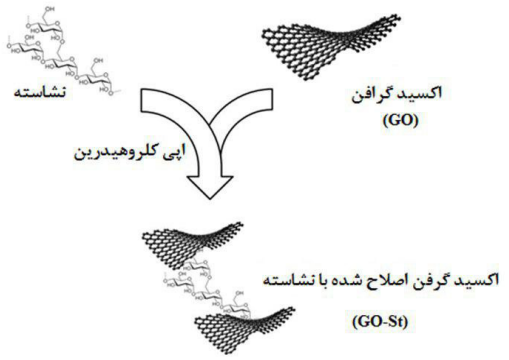
مواد

در این پژوهش، از رزین اپوکسی با شکل فیزیکی مایع در دمای محیط و ساخته‌شده بر پایه بیس‌فنول A / اپیکلروهیدرین از تولیدات شرکت Sigma Aldrich ایتالیا با شناسه تجاری ۴۰۶۸۲۱ استفاده شده است. وزن معادل اپوکسی (EEW) این رزین برابر با ۱۷۴ گرم بر اکی‌والان و گرانروی آن ۱۰۰–۴۰ پواز (اندازه‌گیری شده در دمای محیط) و چگالی آن ۱۶۹٫۱ گرم بر سانتیمتر مکعب بوده است. تری‌اتیلن‌تترامید نیز به عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده از همان شرکت تحت نام تجاری EPH ۹۲۵ تهیه شده است. نانوصفحات اکسید گرافن به روش Hummer از پودر گرافیت طبیعی دارای دانه‌بندی ۳۲۵ و خلوص ۹۹% تهیه شده از شرکت Alfa Aesar شهر Karl-sruhe کشور آلمان سنتز شده‌اند. روش اصلاح سطحی نانوصفحات اکسیدگرافن با نشاسته در بخش بعدی ذکر شده است. نشاسته به شکل پودر با چگالی توده‌ای ۰٫۳گرم بر سانتی‌متر مکعب و حلالیت ۳۰ گرم بر لیتر و pH معادل با ۷٫۵–۶ از شرکت Merck آلمان خریداری شد. سایر مواد شامل اسیدها، اکسیدکننده و حلال‌های مورد استفاده در سنتز و اصلاح سطحی اکسیدگرافن نیز از همین شرکت خریداری شدند و بدون اصلاح ثانویه استفاده شده‌اند.

روش کار

سنتز، شناسایی و اصلاح سطحی نانوصفحات اکسیدگرافن: نانو صفحات اکسید گرافن به روش Hummer بهبود یافته، سنتز شده‌اند. میان لایه‌ای شدن (intercalation) پودر گرافیت طبیعی با اسید انجام شد که طی آن ۲ گرم از گرافیت به محلول ۵۰ میلی‌لیتری از H_2SO_4 تحت هم‌زدن و در دمای محیط اضافه شد و یک ساعت ادامه پیدا کرد. در مرحله بعد، ۲ گرم نیترات‌سدیم به محلول تهیه شده اضافه شد و در دمای صفر درجه سانتی‌گراد با استفاده از حمام آب یخ به مدت یک ساعت دیگر به کمک هم‌زن مغناطیسی تحت اختلاط قرار گرفت. سپس ۷٫۳ گرم از اکسیدکننده $KMnO_4$ به تدریج به محتویات ظرف اضافه شده و به مدت ۲ ساعت در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گرادتحت اختلاط قرار گرفت. سپس ۴۶ میلی‌لیتر آب یون زدوده به مخلوط

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]



شکل۱- اصلاح سطحی اکسید گرافن با پلیمر طبیعی نشاسته برای تهیه GO-St

مواد واکنش‌دهنده اضافه شد و به سرعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت. در نهایت، برای خاتمه دادن به واکنش اکسایش، ۱۶ میلی‌لیتر آب اکسیژنه با درصد وزنی ۳۰ و متعاقباً ۱۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مخلوط اضافه شد و یک ساعت دیگر آمایش شد. محلول تعلیقی حاصل به کمک دستگاه گریز از مرکز با دور ۴۵۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۲۰ دقیقه تحت تأثیر نیروی گریز از مرکز قرار گرفت و ته‌ماند آن دوبار با اسید-کلریدریک ۱ مولار شست‌وشو و سه بار دیگر با آب یون‌زدوده شسته شد. فرایند تبادل حلال، تکمیل و پراکنش اکسیدگرافن در اتانول به‌دست آمد و برای اصلاح سطحی با نشاسته درمرحله بعدی آماده شد.

برای اصلاح سطحی نانوصفحات اکسیدگرافن با نشاسته، ابتدا ۲ گرم از پراکنش تهیه‌شده در مرحله قبل در ۷۰ میلی‌لیتر از محلول ۵ نرمال سود قرار گرفت و pH مخلوط به ۱۲ رسانیده شد. سپس ۴ میلی‌گرم از اپیکلروهیدرین (ECH) قطره قطره به مخلوط افزوده شد و برای مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط تحت اختلاط در حضور همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس ۳/۵ گرم از پودر نشاسته به ظرف واکنش اضافه شد و ۶ ساعت دیگر در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد تحت آمایش قرار گرفت. رسوب حاصل از این فعل و انفعالات با دستگاه نیروی گریز از مرکز جداسازی و پس از شست‌وشو با آب داغ و استون پودر حاصل که همان اکسیدگرافن اصلاح شده با نشاسته (GO-St) است در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد خشک و برای تهیه نمونه‌های نانوکامپوزیتی ذخیره شد. شکل ۱ روند تهیه این ماده را نشان می‌دهد. در این مرحله نیاز است که اتصال گروه‌های شیمیایی به سطح نانوصفحات تأیید شود. دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) برای شناسایی نمونه‌های تهیه شده به کار رفت. نمونه‌ها با استفاده از قرص KBr در محدوده طول موج بین ۴۰۰ تا ۱۴۰۰۰-cm با دقت ۱۴-cm مورد روبش قرار گرفت.

نحوه آماده‌سازی نانوکامپوزیت‌ها و آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی

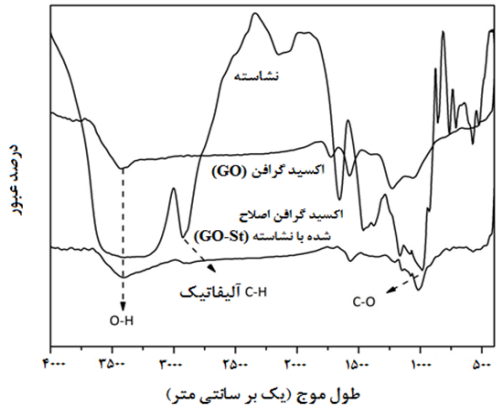
در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی اکسیدگرافن اصلاح نشده (GO) و اصلاح شده با نشاسته (GO-St) که در آنها ۰/۱ درصد وزن نمونه را نانوصفحات تشکیل می‌دهند، تهیه شده‌اند. مخلوط اپوکسی و نانوصفحات ابتدا به مدت سی دقیقه به کمک همزن مکانیکی و سپس در سه نوبت ده دقیقه‌ای در دستگاه فراصوت دارای کاوش‌گر با چرخه ۰/۵ و دامنه ۱۰۰، برای استحصال توزیع یکنواخت پرکننده در زمینه پلیمری تحت فرایند پراکنش قرار گرفتند. پیش از استفاده از دستگاه فراصوت و در جهت جلوگیری از خطا در آزمون‌ها، کاوشگر دستگاه به خوبی با استون شسته شد. برای جلوگیری از هرگونه خطای آزمایشگاهی، مخلوط حاصل در دمای پایین نگه‌داری شد. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها و کالیبره‌کردن دستگاه DSC، عامل شبکه‌ای کننده به نسبت استوکیومتری به مخلوط رزین و پرکننده اضافه شده و به مدت ۵ دقیقه با همزن مکانیکی مخلوط شد و سپس سریعاً در دمای صفر درجه سانتی‌گراد نگهداری شد تا از هرگونه پیش‌پخت جلوگیری شود. سپس مقدار ۵ میلی‌گرم از نمونه در محفظه دستگاه گرماسنج برای انجام آزمون قرار گرفت. آزمون گرماسنجی به کمک دستگاه Mettler-Toledo ساخت کشور ایتالیا و مدل Toledo ۸۸۲e صورت گرفت. پس از قرارگیری نمونه‌ها و برقراری جریان نیتروژن درون محفظه دستگاه، نمونه تحت ۴ نرخ حرارتی

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

مختلف اعم از ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه در محدوده دمایی ۳۰ تا ۲۵۰ درجه سانتی گراد حرارت دید. در این آزمون نمونه و ماده مرجع (ظرف آلومینیمی عاری از نمونه)، در محیط یکسان قرار می گیرند و هر دو با سرعتی ثابت گرم یا سرد می شوند تا میزان انرژی لازم برای حفظ اختلاف دمایی صفر میان نمونه و ماده مرجع اندازه گیری شود. ضمن گرمادهی، فرایند شبکه‌ای شدن یا پخت رزین با عامل پخت پیش می رود و پیوندهای عرضی تشکیل می شوند. حضور GO و نیز GO-St می تواند منجر به تغییر مشخصه های پخت اپوکسی شود که در بخش بعد مورد بحث قرار گرفته است. شایان گفتن است که نرخ تحولات سینتیک بستگی شدیدی به نرخ گرمایش دارد. معمولاً دقت محاسبات در نرخ حرارتی پایین به طور قابل توجه بالاتر و نتایج به‌دست آمده قابل اطمینان تر است. پس از انجام فرایند پخت با اعمال حرارت، فرایندهای پخت، بلورینگی و نیز تحولات کاتالیستی ناشی از حضور گروه‌های عاملی نشاسته همگی به طور هم‌زمان اتفاق می افتند. این تحولات حرارتی که درون ماده رخ می دهد به صورت اوج گرمازا یا گرماگیر (به ترتیب مربوط به پخت و بلورینگی) ظاهر می شود. دمای آغازین و دمای بیشینه به همراه گرمای آزاد شده ناشی از شبکه‌ای شدن اپوکسی (مساحت محصور میان خط افقی و منحنی گرمازای پخت) محاسبه می شود.

نتایج و بحث

طیف‌های تبدیل فوریه نشاسته، اکسیدگرافن و اکسیدگرافن اصلاح شده با نشاسته در شکل ۲ نشان داده شده است. اکسیدگرافن طیف‌های $3200\ cm^{-1}$ مربوط به پیوند کششی O-H, $1715\ cm^{-1}$ مربوط به پیوند کششی C=O و $1642\ cm^{-1}$ مربوط به پیوند خمشی O-H است. این در حالی است که نشاسته، طیف‌های $3412\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H, $2918 cm^{-1}$ مربوط به پیوند C-H و $1007 cm^{-1}$ مربوط به پیوند کششی C-H را نشان داد. طیف تبدیل فوریه اکسیدگرافن اصلاح شده با نشاسته، طیف پهنی در محدوده ۳۰۸۷ تا $3629\ cm^{-1}$



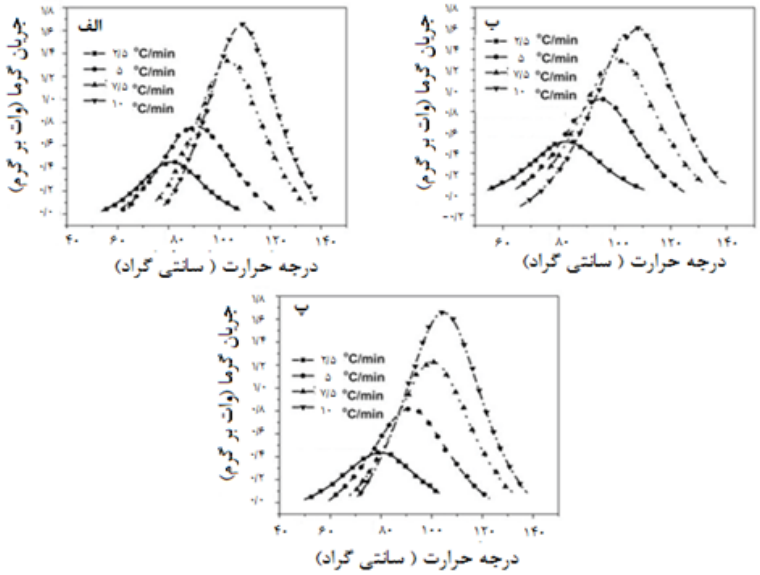
شکل ۲- طیف تبدیل فوریه مادون قرمز نشاسته، اکسیدگرافن، اکسیدگرافن اصلاح شده با نشاسته

با بیشینه $3412\ cm^{-1}$ مربوط به پیوند کششی O-H و $2918 cm^{-1}$ مربوط به پیوند C-H را نشان داد. طیف مربوط به اکسیدگرافن اصلاح شده در کار پیشین نیز همین گونه بوده است [۱۰].

عملکرد نانوصفحات اصلاح شده با نشاسته، یعنی GO-St در سامانه اپوکسی حاوی عامل پخت آمینی با مطالعه رفتار پخت یا شبکه‌ای شدن نمونه‌ها تحت شرایط گرمایشی مختلف اعمال شده در آزمون گرماسنجی تفاضلی روبشی درک می شود. از آنجایی که کلیه خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت‌های گرماسخت، مانند سامانه اپوکسی تهیه شده در این تحقیق، به نوعی وابسته به تحولات سینتکی و تغییرات شبکه‌های سه بعدی تشکیل شده است، بنابراین مطالعه رفتار پخت نمونه‌های حاوی GO و GO-St و مقایسه نتایج آن‌ها برحسب تغییرات مشاهده شده در مشخصه‌های پخت می تواند بسیار حائز اهمیت باشد. شکل ۳ منحنی‌های گرمازای به‌دست آمده از آزمون گرماسنجی تفاضلی روبشی را نشان می دهد.

مطابق آنچه در شکل ۳ مشاهده می شود، واکنش پخت برای تمام نمونه‌ها از خودتسریع شوندگی عبور کرده است؛ زیرا در همه نمونه‌ها و فارغ از نرخ گرمایش، تنها یک منحنی گرمازا دارای یک نقطه اوج مشاهده می شود [۲۳و۲۴]. همچنین صرف‌نظر از نوع نمونه، مشاهده می شود که با افزایش سرعت حرارت، تمامی نقاط اوج منحنی‌ها به سمت راست، یعنی به سمت دماهای

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]



شکل۳- منحنی های گرمازای به‌دست آمده در نرخ های گرمایش مختلف

بالاتـر جابه‌جـا می‌شـوند. ضمـن آنکـه پخـت در نرخ‌هـای گرمایـش بالاتـر در بـازه دمایـی گسـترده‌تری تکمیل می‌شـود کـه بیان‌گـر محتـوای بـالای انـرژی سـامانه و امـکان بالاتـر تحـرک مولکولـی اسـت.

بـه طـور کلـی، از آنجـا کـه ضمـن پخـت، رزیـن اپوکسـی از حالـت مایعـی گرانـرو بـه تدریـج بـه شـبکه‌ای شـبه‌جامد و در نهایـت بـه شـبکه‌ای جامـد تبدیـل می‌شـود، می‌تـوان میـزان فعالیـت گروه‌هـای واکنش‌گـر در سـامانه و نیـز توانایـی تحـرک مولکولـی آن‌هـا را بـا پایـش نـرخ حرارتـی تنظیـم کـرد. در ایـن راسـتا، دو مشـخصه اصلـی پخـت یعنـی دمـای اوج و میـزان گرمـای آزاد شـده در حیـن پخـت از منحنی‌هـای شـکل ۳ اسـتخراج و در جـدول ۱ گـردآوری شـده‌اند.

جـدول ۱ می‌توانـد اطلاعـات بیشـتری را بـه صـورت کمـی ارائـه دهـد. مشـاهده می‌شـود کـه در تمامـی نرخ‌هـای حرارتـی، مقـدار گرمـای آزاد شـده بـه عنـوان معیـاری از تعـداد اتصـالات عرضـی در واحـد حجـم نمونـه، افزایـش یافتـه اسـت. در نرخ‌هـای حرارتـی پایین‌تـر، جایـی کـه احتمـال بـروز خطـا یـا تأثیرپذیـری واکنـش از پدیـده نفـوذ

جدول ۱- اصلاح سطحی اکسیدگرافن با پلیمر طبیعی نشاسته برای تهیه GO-St

	نرخ حرارتی اعمال شده در آزمون DSC							
	۲/۵°C/min		۵°C/min		۷/۵°C/min		۱۰°C/min	
نمونه	دمای اوج (°C)	گرمای پخت (mJ/mg)	دمای اوج (°C)	گرمای پخت (mJ/mg)	دمای اوج (°C)	گرمای پخت (mJ/mg)	دمای اوج (°C)	گرمای پخت (mJ/mg)
Blank Epoxy	۸۱/۲۵	۴۴۸/۳	۹۱/۲	۴۵۲/۳	۱۰۳/۷	۴۹۷/۵	۱۰۸/۸	۵۰۷/۶
Epoxy/GO	۸۲/۴۶	۵۱۵/۶	۹۴/۸	۵۲۲/۶	۱۰۱/۰	۵۲۷/۵	۱۰۸/۱	۵۲۸/۰
Epoxy/GO-St	۸۰/۱۵	۴۶۸/۱	۹۱/۶	۴۸۸/۰	۱۰۰/۴	۵۰۲/۱	۱۰۴/۶	۵۲۸/۵

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

کم‌تر است و سامانه به تدریج شبکه‌ای می‌شود، مقادیر گرمای واکنش مربوط به سامانه حاوی GO-St بیشتر از سامانه‌های حاوی GO است. این موضوع به دلیل وجود گروه‌های فعال اپوکسی و نیز هیدروکسیل در سطح این نانوصفحات است که می‌توانند با هر دو جزء واکنش‌گر در سامانه (رزین و عامل پخت آمینی) برهم‌کنش موثر داشته باشند. افزوده شدن نشاسته به سطح نانوصفحات به‌دلیل پوشش دادن سطح می‌تواند فعالیت گروه‌های مذکور را به میزان قابل توجهی کاهش دهد، اما واکنش میان اپوکسی و گروه‌های هیدروکسیل به اشتراک گذاشته شده از سوی نشاسته را تقویت نماید. جزئیات بیشتر در این خصوص ضمن مطالعه سینتیک پخت و بررسی روند تغییرات محتوای انرژی فعال‌سازی واکنش به عنوان تابعی از درجه پیشرفت واکنش موضوع تحقیقات آتی این گروه پژوهشی است.

نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیتی برپایه اپوکسی حاوی نانو صفحات اصلاح نشده اکسیدگرافن (GO) و اکسید گرافن اصلاح شده با نشاسته (GO-St) در این پژوهش سنتز و شناسایی شده‌اند و سپس رفتار شبکه‌ای شدن آن‌ها به کمک آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی غیرهم‌دما در نرخ‌های حرارتی مختلف ارزیابی شده است. حضور مولکول‌های نشاسته و اتصال شیمیایی آن‌ها به سطح نانوصفحات GO می‌تواند واکنش‌های پخت را از طریق نقش خودتسریع‌شوندگی گروه‌های هیدروکسیل موجود در ساختار شیمیایی پلیمر طبیعی نشاسته، بهبود دهد و مانع از توقف یا کند شدن سریع پخت در درصدهای بالای تبدیل واکنش شود. بنابراین سامانه‌های اپوکسی در مجاورت عامل پخت آمینی در حضور و غیاب GO و GO-St پخت شده، مشخص‌های پخت آن‌ها به‌دست آمده است. نتایج نشان می‌دهد که تغییر نرخ گرمایش اعمال شده در آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی تأثیر چشمگیری درپیش‌برد واکنش و نیز افزایش گرمای واکنش پخت دارد. همچنین این تأثیر در نرخ‌های گرمایش کم‌تر، جایی که پخت به تدریج صورت می‌گیرد، بیشتر است. افزایش گرمای واکنش برای نمونه‌های حاوی GO کمی بیشتر از GO-St بوده است.

مراجع

1- Jouyandeh M., Moini Jazani O., Amir H Navarchian A.H., Saeb M.R., High-Performance Epoxy-based Adhesives Reinforced With Alumina and Silica for Carbon Fiber Composite/Steel Bonded Joints; J Reinf. Plast.& Compo.35, 1685-1695, 2016.

2- Bahlakeh Gh., Ghaffari M., Saeb M.R., Ramezanzadeh B., Frank De Proft, Terryn H., A Close-up of The Effect of Iron Oxide Type on The Interfacial Interaction Between Epoxy and Carbon Steel: Combined Molecular Dynamics Simulations and Quantum Mechanics, J. Phys. Chem. C, 120, 11014-11026, 2016.

3- Ghaffari M., Saeb M.R., Ramezanzadeh B., Taheri P., Demonstration of Epoxy/Carbon Steel Interfacial Delamination Behavior: Electrochemical Impedance and X-ray Spectroscopic Analyses; Corr. Sci., 102, 326-337, 2016.

4- Khamseh S., Alibakhshi E., Mahdavian M., Saeb M.R., Vahabi H., Jean-Sébastien Lecomte, Pascal Laheurte; High-Performance Hybrid Coatings Based on Diamond-like Carbon and Copper for Carbon Steel Protection, Diam. &Related Mat.,80, 84-92, 2017.

5- Khamseh S., Alibakhshi E., Mahdavian M, Saeb

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

M.R., Vahabi H., Kokanyan N., Pascal Laheurte; Magnetron-Sputtered Copper/Diamond-like Composite Thin Films With Super anti-corrosion Properties; Surf.&Coat. Tech., 333, 148-157, 2018.

6- Bakhshandeh E., Jannesari A., Ranjbar Z., Sobhani S., Saeb M.R., Anti-corrosion Hybrid Coatings Based on Epoxy–Silicanano-Composites: Toward Relationship Between The Morphology and EIS Data, Prog. Organ. Coat., 77, 1169-1183, 2014.

7- Kaffashi B., Kaveh A., Moini Jazani O., Saeb M.R., Improving Rheological Properties of Covalently MWCNT/Epoxy Nanocomposites Via Surface re-modification, Polym.Bull., 68, 2187-2197, 2012.

8- Saeb M.R., Bakhshandeh E., Khonakdar H.A., Mäder E., Scheffler Ch., Gert Heinrich; Cure Kinetics of Epoxy Nanocomposites Affected by MWCNTs Functionalization: A Review, The Sci. World J., 703708, 1-14, 2013.

9- Saeb M.R., Najafi F., Bakhshandeh E., Khonakdar H.A., Mostafaiyan M., scheffler Ch., Mäder E., Highly Curable Epoxy/MWCNTs Nanocomposites: An Effective Approach to Functionalization of Carbon Nanotubes, Chem. Eng. J., 259, 117-125, 2015.

10- Nonahal M., Rastin H., Saeb M.R., Ganjaee Sari M., Hamedian Moghadam M., Zarrintaj P., Ramezanzadeh B., Epoxy/PAMAM Dendrimer-modified Graphene Oxide Nanocomposite Coatings: Nonisothermal Cure Kinetics Study, Prog. Organ. Coat.,114, 233-243, 2018.

11- Bahlakeh Gh., Ramezanzadeh B., Saeb M.R., Terryn H., GhaffariM., Corrosion Protection Properties and Interfacial Adhesion Mechanism of an Epoxy/Polyamide Coating Applied on The Steel Surface Decorated With Cerium Oxide Film: Complementary Experimental, Molecular Dynamics (MD) and First Principle Quantum Mechanics (QM) Simulation Methods, Appl. Surf. Sci.,419, 650-669, 2017.

12- Saeb M.R., Rastin H., Nonahal M., Paran S.M.R., Khonakdar H.A., Puglia D., Cure Kinetics of Epoxy/Chicken Eggshell Biowaste Composites: Isothermal Calorimetric and Chemorheological Analyses, Prog. Organ.Coat.,114, 208-215, 2018.

13- Saeb M.R., Nonahal M., Rastin H., Shabanian M., Ghaffari M., Bahlakeh Gh., Ghiyasi S., Khonakdar H.A., Goodarzi V., Vijayan P., Puglia D., Calorimetric Analysis and Molecular Dynamics Simulation of Cure Kinetics of Epoxy/Chitosan-Modified Fe_3O_4 Nanocomposites, Prog. Organ.Coat.,112, 176-186, 2017.

14- Rastin H., Saeb M.R., Nonahal M., Shabanian M., Vahabi H., Formela K., Gabrion X., Seidi F., Zarrintaj P., Ganjaee Sari M., Laheurte P., Transparent Nanocomposite Coatings Based on Epoxy and Layered Double Hydroxide: Nonisothermal Cure Kinetics and Viscoelastic Behavior Assessments, Prog.Organ.Coat.,113, 126-135, 2017.

15- Vahabi H., Gholami F., Karaseva V., Laoutid F., Mangin R., Sonnier R., Saeb M.R., Novel Nanocomposites Based on Ooly(Ethylene-co-vinyl acetate) for Coating Applications: The Complementary Actions of Hydroxyapatite, MWCNTs and Ammonium Polyphosphate on Flame Retardancy, Prog. Organ.Coat.,113, 207-217, 2017.

16- Bakhshandeh E., Sobhani S., Jannesari A., Pakdel A., Ganjaee Sari M., Saeb M. R., Structure-property Relationship in Epoxy-Silica Hybrid Nanocomposites: The Role of Organic Solvent in Achieving Silica Domains, J. Vinyl & Add.Tech, 21, 305-313, 2015.

17- Keramatinia M., Najafi F., Saeb M. R., Synthesis and Viscoelastic Properties of Acrylated Hyperbranched Polyamidoamine UV-Curable Coatings With Variable Microstructures, Prog. Organ.Coat.,113, 151-159, 2017.

18- Shirkavand Hadavand B., Saeb M.R., Najafi F. Malekian A., Response Surface Analysis for Understanding the Effects of Synthesis Parameters on the Microstruc-

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

ture of Hyperbranched Polyesters, J Macrom. Sci. Part A: Pure & Appl. Chem., 53, 1-9, 2016.

19- Saeb M.R., Ghaffari M., Rastin H., Khonakdar H.A., Simon F., Najafi F., Goodarzi V., Vijayan P, Puglia D., Formela K., Biowaste Chicken Eggshell Powder as a Potential Cure Modifier for Epoxy/anhydride: Competitiveness With Terpolymer-modified Calcium Carbonate at Low Loading Level, RSC Advan., 7, 2218-2230, 2017.

20- Najafi F., Bakhshandeh E., Shirkavand Hadavand B., Saeb M.R., Towards UV-Curable Urethane Acrylate/silica Hybrid Coatings: Introducing Urethane Methacrylate Trimethoxysilane (UAMS) as Organic-inorganic Coupling Agent, Prog. Organ.Coat., 77, 1957-1965, 2014.

21- Vijayan P, Puglia D., Rastin H., Saeb M.R., Shojaei B., FormelaK., Cure Kinetics of Epoxy/MWCNTs Nanocomposites: Isothermal Calorimetric and Rheological Analyses, Prog. Organ. Coat., 108, 75-83, 2017.

22- Saeb M.R., Rastin H., Nonahal M., Ghaffari M., Jannesari A., Formela K., Cure Kinetics of Epoxy/MWCNTs Nanocomposites: Nonisothermal Calorimetric and Rheokinetic Techniques, J. Appl. Polym. Sci., 2017, in Print.

23- Nonahal M., Saeb M. R., Jafari S.H., Rastin H., Khonakdar H.A., Najafi F., Simon F., Design, Preparation, and Characterization of Fast Cure Epoxy/amine-functionalized Graphene Oxide Nanocomposites, Polym.Compo., 2017, in Print.

24- Saeb M.R., Rastin H., Shabanian M., Ghaffari M., Bahlakeh Gh., Cure Kinetics of Epoxy/β-cyclodextrin-functionalized Fe_3O_4 Nanocomposites: Experimental Analysis, Mathematical Modeling, and Molecular Dynamics Simulation, Prog. Organ. Coat.,110, 172-181, 2017.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]