

Investigation of the Properties and Curing Behavior of UV Curable Epoxyacrylate/Graphene Oxide Nanocomposite

Samane Jafarifard¹, Morteza Ebrahimi^{*1}, Farhad Sharif²

1- Color and Coatings Industry, Department of Polymer and Color Engineering, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

2- Polymerization Industry, Department of Polymer and Color Engineering, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 20-05-2023

Accepted: 18-09-2023

Available online: 29-11-2023

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.3.1.4

Keywords:

UV curable system

Nanocomposite

Curing kinetic

Graphene oxide

Real time FTIR

ABSTRACT

This paper investigates the curing behavior of epoxy acrylate/graphene oxide UV curable nanocomposite. Also, the simultaneous reduction of GO nanoplates during UV curing of nanocomposite containing type II photoinitiator was studied. Optical and transmission electron microscopies showed good GO nanoplate dispersion in UV curable matrix. Rheological results illustrate the shear thinning behavior of UV-curable nanocomposites so that in high shear rates, the viscosity of nanocomposite is lower than that of UV-curable matrix. Real-time FTIR analysis shows that GO causes a reduction in the curing rate and final conversion of the UV-curable system. However, gel content results show that more UV intensity and curing time led to perfect UV curing of the nanocomposite. An electrical resistance study on the UV-curable nanocomposites made GO reduction during UV irradiation, evidenced by halved electrical resistance of the nanocomposite in less than 150 seconds.

*Corresponding author: * Ebrahimi@aut.ac.ir





بررسی خواص و رفتار پخت سامانه تابش پز نانوکامپوزیت اپوکسی اکریلات/اکسید گرافن

سمانه جعفری فرد^۱، مرتضی ابراهیمی^{۲*}، فرهاد شریف^۳

۱- دانشجوی دکتری، گروه آموزشی صنایع رنگ، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۲- استاد، گروه آموزشی صنایع رنگ، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۳- دانشیار، گروه آموزشی صنایع پلیمریزاسیون، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

چکیده

در این پژوهش ویژگی‌ها و رفتار سینتیکی پخت نانوکامپوزیت اپوکسی اکریلات/گرافن اکسید و نیز احیای صفحات اکسید گرافن حین پخت سامانه با پرتو فرابنفش در حضور یک آغازگر نوع دوم بررسی شده است. آزمون‌های میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان داد صفحات اکسید گرافن از پراکندگی خوبی در سامانه تابش پز برخوردارند. نتایج رئومتری نشان داد نانو کامپوزیت رفتار رقیق‌شونده برشی (Shear Thinning) از خود نشان داده و ویسکوزیته سامانه در نرخ‌های برشی بالا کمتر از گرانیروی رزین تابش پز است. بررسی سینتیک پخت سامانه تابش پز با استفاده از آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز هم‌زمان (RT-FTIR)، نشان داد حضور اکسید گرافن موجب کاهش میزان پخت نمونه‌ها شده است. با این وجود نتایج مربوط به محتوای ژل نمونه‌های نانوکامپوزیتی نشان داد با افزایش شدت و زمان تابش پرتو فرابنفش شبکه پلیمری با پخت کامل ایجاد می‌شود. همچنین نتایج بررسی مقاومت الکتریکی نانوکامپوزیت نشان داد احیای تابشی نانو صفحات اکسید گرافن حین تابش فرابنفش انجام شده و مقاومت الکتریکی آن در کمتر از ۱۵۰ ثانیه تا ۵۰ درصد کاهش پیدا می‌کند.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۲/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۶/۲۷

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲/۹/۸

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.3.1.4

واژه‌های کلیدی:

سامانه تابش پز

نانوکامپوزیت

سینتیک پخت

اکسید گرافن

طیف‌سنجی زیر قرمز هم‌زمان



۱- مقدمه

سامانه‌های تابش پز، فرمول‌بندی‌های مایعی هستند که در معرض تابش پرتوی فرابنفش پلیمریزه شده و یک شبکه پلیمری ایجاد می‌کنند. آمیزه‌هایی که با این فرآیند پخت می‌شوند، در بیشتر موارد دارای محتوای جامد صد در صد بوده و عاری از اجزای فرار هستند. پخت سریع، قابلیت اعمال و پخت روی زیربندی‌های حساس به دما و مصرف کم انرژی برای پخت، از جمله ویژگی‌های بارز این فرمول‌بندی‌ها است (۴-۱). به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد سامانه‌های تابش پز، تحقیقات زیادی به منظور گسترش کاربرد آن‌ها در حوزه‌های مختلف از جمله انواع پوشش‌ها، جوهرهای چاپ و چسب‌ها در سال‌های اخیر صورت گرفته است. تولید نانوکامپوزیت بر پایه این سامانه‌ها با استفاده از انواع نانوذرات به منظور دستیابی به محصولی با ویژگی‌های مکانیکی (۵)، حرارتی (۶) و رسانایی الکتریکی بهبود یافته، یکی از مهم‌ترین حوزه‌های مطالعاتی در این زمینه به شمار می‌رود.

در این میان، برای بهبود رسانایی الکتریکی این نانو کامپوزیت‌ها دو راهبرد کلی استفاده از نانوذرات فلزی (۷) و یا ساختارهای رسانای کربنی مانند گرافن و یا نانو لوله‌های کربنی^۱ بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در صورت استفاده از نانوذرات فلزی برای بهبود رسانایی یک سامانه تابش پز، برای دستیابی به عملکرد بهینه نانوذرات فلزی در نانوکامپوزیت، به یک مرحله اعمال دمای بالا به منظور تف جوشی^۲ و نفوذ در یکدیگر و ایجاد شبکه رسانای پیوسته نیاز است. این موضوع استفاده از این نانو ذرات را با محدودیت مواجه می‌کند (۸). در میان نانو ذرات کربنی نیز گرافن به دلیل روش ساخت ساده‌تر و قیمت پایین‌تر بیش از نانولوله‌های کربنی برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری به کار رفته است (۹). گرافن یک نانوصفحه دو بعدی با ضخامت یک اتم بوده که متشکل از شبکه لانه زنبوری یا شش ضلعی از اتم‌های کربن است. گرافن به علت داشتن خواص فوق‌العاده رسانایی الکتریکی و رسانایی گرمایی، خواص مکانیکی و سطح ویژه بالا (از نظر تئوری: ۲۶۲۰ متر مربع بر گرم) به ماده‌ای منحصر به فرد در حوزه نانوکامپوزیت‌ها تبدیل شده است (۱۰). اکسید گرافن مهم‌ترین مشتق گرافن به شمار می‌رود که روش تولید بسیار ساده‌تری نسبت به گرافن دارد. این ماده به علت دارا بودن گروه‌های اکسیژن‌دار (قطبی) بر روی صفحات خود، قابلیت برقراری پیوندهای فیزیکی (دو قطبی یا هیدروژنی) با ساختارهای اتمی مجاور خود را داشته و به همین دلیل می‌تواند پراکنش خوبی در انواع محمل‌های پلیمری ایجاد کند. ولی همین گروه‌های اکسیژن‌دار سبب تخریب ساختار مزدوج در سطح گرافن شده و خواص الکتریکی این ماده را به شدت تحت تاثیر قرار می‌دهد. به همین دلیل تلاش

می‌شود با استفاده از روش‌های احیای متفاوت از اکسید گرافن به اکسید گرافن احیا شده^۳ دست پیدا کرد که شباهت زیادی به ساختار گرافن دارد (۱۱، ۹).

روش‌های متفاوتی برای احیای اکسید گرافن و کاهش گروه‌های اکسیژن‌دار سطح آن وجود دارد. احیای حرارتی، شیمیایی، الکتروشیمیایی و تابشی از جمله این روش‌ها هستند. در این میان، روش احیای تابشی به دلیل صرف انرژی کمتر و عدم استفاده از مواد شیمیایی اضافی برای انجام واکنش‌های شیمیایی احیا، یکی از گزینه‌های قابل توجه است. این فرآیند شامل تابش پرتو فرابنفش به سطح اکسید گرافن و جدایش گروه‌های اکسیژن‌دار اکسید گرافن به واسطه انرژی دریافتی از این پرتو است. در نانوکامپوزیت‌های تابش پز انتظار می‌رود فرآیند پخت سامانه و همچنین احیای اکسید گرافن در مجاورت تابش فرابنفش به طور هم‌زمان امکان‌پذیر باشد (۱۴-۱۲). این موضوع برای اولین بار توسط سانجرمانو در سال ۲۰۱۱ (۱۵) مورد بررسی قرار گرفت. در پژوهش مذکور تغییرات رسانایی الکتریکی و همچنین فرآیند پخت یک نانوکامپوزیت تابش پز بر پایه اکسید گرافن و پلی اتیلن گلیکول دی‌آکریلات^۴ (PEGDA) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این پژوهش نشان داد حضور درصد کمی اکسید گرافن (۵، ۰ تا ۲ درصد) موجب کاهش کمی در میزان تبدیل نهایی می‌شود. همچنین مشاهده شد که رسانایی نانوکامپوزیت پس از تابش فرابنفش افزایش پیدا کرده است که دلیل این پدیده احیای اکسید گرافن در فرآیند پخت بیان شد. این محقق در پژوهشی دیگر (۱۶) اثر آغازگر نوع اول رادیکالی Irgacure 2959^۵ را نیز بر احیای اکسید گرافن مورد بررسی قرار داده و برای پخت نانوکامپوزیت‌ها از شدت تابش ۳۰ mW/cm² و زمان‌های مختلف استفاده کرده است. نتایج این بررسی نشان داد که حضور آغازگر رادیکالی می‌تواند موجب تسهیل احیای اکسید گرافن و افزایش بیشتر رسانایی نانوکامپوزیت شود. در پژوهش دیگری، پورعباس و همکارانش (۱۷) نشان دادند که حضور ۰،۱ درصد از اکسید گرافن در سامانه تابش پز حاوی آغازگر کاتیونی سبب افت میزان تبدیل نهایی در حدود ۲۰ درصد می‌شود که این کاهش با استفاده از شدت تابش بالا برای پخت قابل جبران است. همچنین نتایج این پژوهش مشخص کرد که مقاومت الکتریکی سامانه حاوی ۳ درصد وزنی اکسید گرافن در حدود ۱۰^{۱۱} × ۰،۵ اهم است. این مطالعات نشان می‌دهند حضور اکسید گرافن در سامانه تابش پز تا حدودی موجب کاهش میزان تبدیل نهایی و افزایش هدایت الکتریکی می‌شود. براساس مطالعات انجام شده تاکنون پژوهش‌های محدودی در ارتباط با تاثیر حضور اکسید گرافن بر خواص و رفتار این نوع سامانه‌ها در قبل، حین و پس از پخت (به‌ویژه

3- Reduced graphene oxide (rGO)

4- Polyethylene Glycol Diacrylate

5- 4-(2-hydroxyethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)ketone

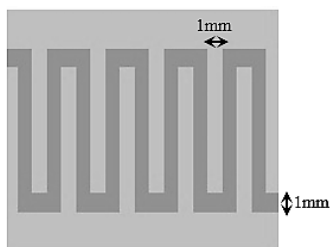
1- Carbone nanotubes (CNTs)

2- Sintering

از میکروسکوپ نوری (Leica، مدل DMRX، آمریکا) و میکروسکوپ الکترونی عبوری^۵ (Zeiss، مدل EM10C، سنگاپور) استفاده شد. رفتار رئولوژیکی نمونه‌های تابش پز با استفاده از حالت صفحات موازی^۶ دستگاه رئومتر مورد بررسی قرار گرفت (Anton Paar، مدل MCR302، اتریش). از روش طیف‌سنجی زیر قرمز هم‌زمان^۷ نیز برای بررسی رفتار سینتیکی پخت فرمولاسیون‌های تابش پز استفاده شد. در این آزمون طیف FTIR در ناحیه بین $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ و با سرعت ۲ اسکن بر ثانیه، حین تابش فرابنفش ثبت شد. در این روش، فرمول‌بندی مورد نظر بین دو فیلم پلی‌پروپیلنی^۸ قرار داده شد و هم‌زمان در مسیر تابش پرتو فرابنفش در محدوده UV A (منبع تابشی با فشار متوسط بخار جیوه، HAMAMATSU، مدل L9588، ژاپن)، برای پخت سامانه، و IR برای ثبت طیف FTIR حین انجام واکنش‌های پلیمری شدن قرار گرفت. میزان پیشرفت واکنش پخت با استفاده از تغییرات شدت پیک C=C اکریلاتی در ناحیه 1630 cm^{-1} بر اساس رابطه ۱ محاسبه شد.

$$\text{میزان تبدیل} = \frac{(A_{1630})_0 - (A_{1630})_t}{(A_{1630})_0} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه $(A_{1630})_0$ و $(A_{1630})_t$ به ترتیب میزان جذب در ناحیه 1630 cm^{-1} پیش از تابش و پس از t ثانیه از تابش پرتوی فرابنفش است. میزان مقاومت الکتریکی نانوکامپوزیت‌های تابش پز، هم‌زمان با اعمال تابش، با استفاده از تحلیل گر منطقی^۹ در حالت دو پروبی، اندازه‌گیری شد (Digilent، Analog discover، آمریکا). برای انجام این آزمون از الکتروده شانه‌ای^{۱۰}، با هندسه و ابعاد نشان داده شده در شکل ۱ استفاده شد. برای انجام این آزمون، نمونه مورد نظر بر روی الکتروده پوشش داده شد و میزان مقاومت الکتریکی آن در بازه‌های زمانی یک ثانیه‌ای حین تابش پرتوی فرابنفش اندازه‌گیری شد.



شکل ۱: طرح‌واره از الکتروده شانه‌ای در آزمون رسانایی الکتریکی (نواحی روشن‌تر لایه نشانی شده با فلز کروم و نواحی تیره‌تر شیشه است).

Figure 1: Interdigitated (ID) electrode used in electrical conductivity measurements.

- 5- Transmission electron microscopy (TEM)
- 6- Parallel plates
- 7- Real-time FT-IR (RT-FTIR)
- 8- Propylene film (pp)
- 9- Logic analyzer
- 10- Interdigitated (ID) electrode

در حضور آغازگر نوع دوم) انجام شده است.

هدف از انجام این پژوهش مطالعه نحوه اثرگذاری اکسید گرافن بر سامانه تابش پز بوده است. به این منظور اثر اکسید گرافن بر رفتار سامانه نانوکامپوزیتی اپوکسی اکریلات/اکسید گرافن قبل از پخت (گرانروی سامانه)، حین پخت (مراحل مختلف سینتیک پخت) و بعد از پخت (محتوای ژل فیلم پخت شده) بررسی شده است. همچنین در این پژوهش احیای هم‌زمان صفحات اکسید گرافن حین پخت با پرتو فرابنفش در حضور آغازگر نوع دوم بررسی شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

ذرات گرافیت، پتاسیم پرمنگنات (KMnO_4)، نیترات سدیم (NaNO_3)، اسید سولفوریک ۹۸ درصد، اسید هیدروکلریک ۳۷ درصد و آب اکسیژنه ۳۰ درصد از Sigma-Aldrich تهیه شد. ایزوپروپیل تیزانتون^۱ به عنوان آغازگر رادیکالی نوع دوم از شرکت TinToll (چین) تهیه شد. از تری‌اتیل‌آمین (TEA) محصول Merck هم به عنوان کمک‌آغازگر و عامل هیدروژن‌دهنده در آمیزه استفاده شد. همچنین اپوکسی-دی‌اکریلات (EA) بر پایه بیس فنول A (با جرم مولکولی تقریبی 500 g/mol ، رقیق شده با ۲۰ درصد مونومر تری‌پروپیلن گلیکول دی‌اکریلات^۲) تولید شرکت Eternal (تایوان) به عنوان رزین تابش پز استفاده شد. در این پژوهش برای تهیه اکسید گرافن از روش هامرز اصلاح شده^۳ استفاده شد که جزئیات آن قبلاً ارائه شده است (۱۹، ۱۸).

۲-۲- تهیه فرمولاسیون‌های تابش پز

مقدار معینی از ذرات اکسید گرافن به حلال DMF افزوده شده و در دو مرحله توسط هم‌زن مغناطیسی (به مدت ۴۸ ساعت) و هم‌کن کننده^۴ فراصوت حمامی با توان 40 kHz (به مدت ۱ ساعت) مخلوط گردید تا پراکنه یکنواختی با غلظت 5 mg/ml ایجاد شود. مقدار مورد نیاز از این پراکنه به EA اضافه شد تا سامانه‌هایی حاوی 0.5 phr و 1 phr از اکسید گرافن تهیه شود و به هرکدام از آن‌ها 4 phr آغازگر ITX و معادل وزنی کمک‌آغازگر اضافه شد. این نمونه‌ها به ترتیب 0.5 G و 1.0 G نامگذاری شدند. برای تبخیر حلال از نمونه‌ها، هر یک از آن‌ها به مدت ۷۲ ساعت در محیط تاریک و دمای 40°C قرار داده شد.

۲-۳- مشخصه‌یابی فرمول‌بندی‌های تابش پز

برای بررسی نحوه پراکنش نانو صفحات اکسید گرافن در رزین تابش پز

- 1- Isopropylthioxanthone (ITX)
- 2- Tripropylene glycol diacrylate (TPGDA)
- 3- The modified Hummers method
- 4- Homogenizer

آن‌ها است. از این تصاویر می‌توان نتیجه گرفت که صفحات اکسید گرافن پراکندگی مناسبی را در رزین تابش‌پز از خود نشان داده و نانوصفحات اکسید گرافن تجمعی در فرمول‌بندی تابش‌پز ایجاد نکرده است.

۳-۱-۲- رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیت

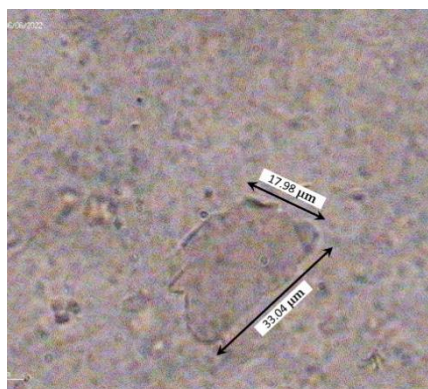
رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیت تابش‌پز از دو جهت حایز اهمیت است. یکی از جهت تاثیر گرانیوی نانوکامپوزیت بر کیفیت اعمال آن به عنوان پوشش بر روی سطوح مختلف است که در همین بخش تشریح می‌شود. از طرف دیگر گرانیوی بر سینتیک پخت نمونه‌ها نیز موثر بوده که در بخش مطالعات سینتیکی به آن اشاره خواهد شد.

نمودار گرانیوی در مقابل سرعت برش برای فرمول‌بندی‌های با درصدهای مختلف از اکسید گرافن در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود رفتار رئولوژیکی رزین EA مستقل از فرکانس اعمال برش بوده و رفتار نیوتونی از خود نشان می‌دهند. با افزودن اکسید گرافن، رفتار رئولوژیکی فرمول‌بندی تابش‌پز تغییر کرده و رفتار رقیق‌شونده برشی^۴ از خود نشان می‌دهند. نتایج نشان داد که در سرعت‌های برش پایین، گرانیوی نمونه 0.5 G در حدود ۱۰ برابر و نمونه 1.0 G حدود ۱۰۰ برابر نمونه عاری از اکسید گرافن است. با افزایش سرعت برش، میزان گرانیوی فرمول‌بندی‌های حاوی اکسید گرافن کاهش پیدا کرده؛ به طوری که گرانیوی نمونه 0.5 G در سرعت برش بالاتر از ۱۰ 1/s و نمونه 1.0 G در سرعت برش بالاتر از ۲۳۷ 1/s گرانیوی پایین‌تری در مقایسه با گرانیوی رزین دارد.

- 1- Gel content
- 2- Gaussian function
- 3- Few layers GO
- 4- Shear thinning



(b)



(a)

شکل ۲: تصاویر میکروسکوپی از نانو کامپوزیت 0.5G، (a) میکروسکوپ نوری با بزرگنمایی ۵۰۰X، (b) TEM.

Figure 2: Microscopic images of 0.5G nanocomposite a) Optical microscopy (500X), b) TEM.

لازم به ذکر است این آزمون برای هر نمونه سه بار تکرار شده و بازه خطای سه درصدی (±۳٪) برای داده‌های ارائه شده مشاهده شد. برای انجام آزمون محتوای ژل^۱ فرمول‌بندی‌های پخت‌شده (به مدت ۵ دقیقه توسط لامپ فشار بالای بخار جیوه با توان ۱۵۰ وات)، مدت ۸ ساعت در استن جوشان قرار داده شدند. وزن نمونه قبل و بعد از قرارگیری در استن اندازه‌گیری شده و میزان محتوای ژل به صورت درصد گزارش شده است (۲۰).

در این پژوهش از روش طیف‌سنجی رامان با طول موج لیزر ۵۳۲ nm (Horiba, مدل Xplora plus, فرانسه) برای بررسی احیاء اکسید گرافن در اثر تابش پرتوی فرابنفش استفاده شد. طیف رامان به دست آمده از فرمول‌بندی‌های پخت‌شده (به مدت ۵ دقیقه توسط لامپ فشار بالای بخار جیوه با توان ۱۵۰ وات) با استفاده از تابع گوسین^۲ در نواحی مورد نظر با ضریب همگرایی بیش از ۰.۹۵ برازش شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱-۲- مشخصه‌یابی نانو کامپوزیت تابش‌پز

۳-۱-۱-۱- بررسی پراکندگی اکسید گرافن در نانوکامپوزیت

تابش‌پز

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپی فرمول‌بندی تابش‌پز 0.5G را نشان می‌دهد. شکل ۲ از سطح نمونه 0.5G و با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر ثبت شده است و تک صفحه‌ای از اکسید گرافن را نشان می‌دهد. همان‌طور که بر روی تصویر نشان داده شده است ابعاد صفحه اکسید گرافن در حدود ۱۸ در ۳۳ میکرون می‌باشد. شکل ۲ نیز تصویر TEM یک ذره اکسید گرافن در فرمول‌بندی تابش‌پز را نشان می‌دهد. شفافیت لایه اکسید گرافن نشان داده شده بیانگر کم لایه بودن^۳ (۲۱، ۲۲) صفحات اکسید گرافن پراکنده شده در EA و عدم تجمع

پوشش دهی اعم از پاشش، انواع روش های چاپ و یا حتی اعمال دستی، سبب کاهش گرانیوی و انتقال بهتر فرمولاسیون به زیرآیند می شود. پس از اعمال و حذف نیروی تنشی از پوشش اعمالی، گرانیوی افزایش یافته و از جریان یافتن و کاهش دقت مکانی پوشش به ویژه در مناطق مرزی جلوگیری می شود. این موضوع در کاربردهایی مانند چاپ جوهرافشان و سه بعدی که ابعاد و مرزها اهمیت ویژه ای دارند، از اهمیت بیشتری برخوردار است (۲۳، ۲۴).

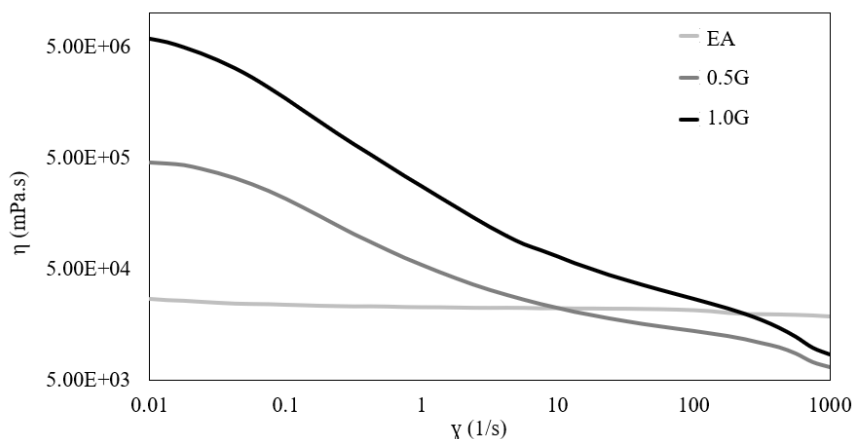
۳-۲- بررسی سینتیک پخت نانوکامپوزیت های تابش پز

رفتار سینتیکی پخت نمونه های نانوکامپوزیتی تابش پز بصورت نمودار درصد تبدیل باندهای دوگانه در مقابل زمان، در شدت تابش 80 mW/cm^2 ، در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود حضور اکسید گرافن بر سینتیک پخت سامانه تابش پز تاثیرگذار است و موجب کاهش مقدار درصد تبدیل نهایی از ۳۶ درصد (برای نمونه EA) به ۳۴ و ۳۱ درصد به ترتیب برای نمونه های 0.5 G و 1.0 G می شود. برای بررسی دقیق تر اثر اکسید گرافن بر سینتیک پخت سامانه تابش پز نیاز است تا اثر این ماده بر سرعت اولیه^۱ و بیشینه سرعت پخت^۲ نیز به عنوان مهم ترین مشخصه های سینتیکی در شدت های تابش مختلف مورد بررسی قرار گیرد.

- 1- Slip and sliding effect
- 2- Initial rate of conversion
- 3- Maximum rate of conversion

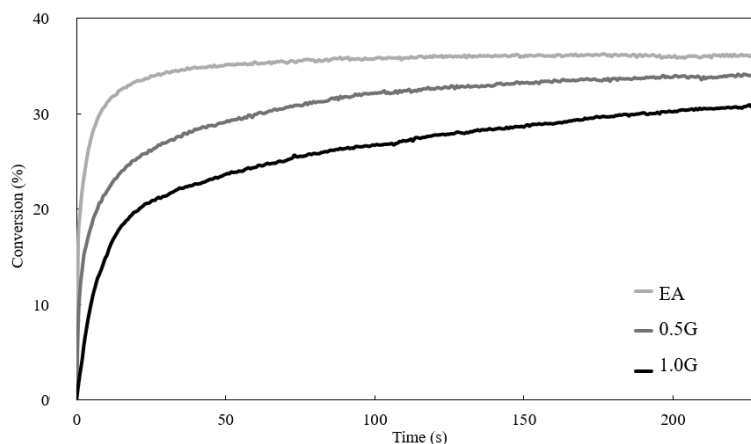
به نظر می رسد که در سرعت های برش کم، صفحات اکسید گرافن در جهت گیری های مختلفی قرار داشته و همین موضوع از جریان پذیری پراکنه جلوگیری می کند و باعث افزایش گرانیوی می شود. دلیل دیگر برای افزایش گرانیوی افزایش تعداد پیوندهای دو قطبی واندروالس در سامانه است. این موضوع به دلیل ایجاد پیوندهای واندروالس میان گروه های قطبی موجود در ساختار رزین اپوکسی و همچنین گروه های اکسیژن دار موجود روی سطح اکسید گرافن ایجاد می شود. این نیروهای واندروالس می توانند از نوع پیوندهای هیدروژنی و یا دو قطبی باشند. این موضوع سبب افزایش گرانیوی سامانه در سرعت های برش پایین می شود. با افزایش سرعت برش، تعداد قابل توجهی از این پیوندها شکسته شده و همین عامل سبب می شود گرانیوی سامانه کاهش پیدا کند تا جایی که گرانیوی آن با فرمول بندی بدون اکسید گرافن برابر شود (۲۳). با اعمال برش بیشتر، تنش اعمالی از طریق صفحات رنومتر، سبب آرایش یافتگی صفحات در جهت تنش اعمالی شده و پدیده سر خوردن^۱ سیال بر روی صفحات جامد اکسید گرافن در تنش های بالا، باعث تسهیل بیشتر حرکت سیال می شود. همچنین حرکت صفحات اکسید گرافن میان ساختارهای الیگومری EA موجود در سامانه سبب کاهش درگیری های فیزیکی میان آن ها می شود. همین موضوع سبب می شود در تنش های برشی زیاد، نانوکامپوزیت گرانیوی کمتری را در مقایسه با رزین EA ایجاد کند (۲۴).

رفتار رقیق شونده برشی، برای اعمال فرمول بندی پوشش بر روی سطوح مختلف و با استفاده از روش های متفاوت بسیار مطلوب است. چرا که تنش اعمالی به فرمول بندی در هریک از روش های



شکل ۳: نمودار گرانیوی در مقابل سرعت برش سامانه رزینی EA و نانوکامپوزیت های تابش پز.

Figure 3: Complex viscosities of EA and UV curable nanocomposites in different shear rates.



شکل ۴: نمودار درصد تبدیل در مقابل زمان پخت نانوکامپوزیت‌های تابش پز در شدت 80 mW/cm^2 .

Figure 4: Conversion of EA and UV curable nanocomposites under with 80 mW/cm^2 UV intensity.

تبدیل نهایی پایین‌تری نشان می‌دهد. برای بررسی دلیل این مشاهده باید اثر اکسید گرافن بر مراحل مختلف پخت نانوکامپوزیت‌های تابش پز مورد توجه قرار گیرد که در ادامه به آن پرداخته می‌شود. جدول ۲ مقادیر سرعت اولیه پخت مربوط به نانوکامپوزیت‌های تابش پز را در شدت‌های تابش مختلف نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود حضور اکسید گرافن موجب کاهش سرعت اولیه پلیمری شدن نانوکامپوزیت‌های تابش پز در مقایسه با EA می‌شود. دلیل این اثرگذاری عمدتاً به دلیل رقابت در جذب پرتو فرابنفش بین اکسید گرافن و آغازگر، جذب رادیکال تولیدی توسط اکسید گرافن و افزایش گرانیوی سامانه باشد (۲۶، ۲۵).

در جدول ۱ مقادیر تبدیل نهایی نانوکامپوزیت‌های تابش پز در شدت‌های تابش مختلف نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود حضور اکسید گرافن، در همه شدت‌ها، باعث کاهش میزان تبدیل نهایی می‌شود. همچنین مقدار کاهش تبدیل نهایی در هر شدت در اثر حضور اکسید گرافن به صورت درصد بیان شده است. به طور مثال در نانو کامپوزیت 0.5 G مقدار تبدیل نهایی در مقایسه با EA، در شدت تابش 40 mW/cm^2 ، ۱۱ درصد کاهش داشته و از ۲۸ به ۲۵ درصد رسیده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود هرچه شدت تابش کاهش پیدا می‌کند، درصد کاهش تبدیل نهایی در اثر حضور اکسید گرافن در فرمول‌بندی بیشتر شده و نانوکامپوزیت

جدول ۱: تبدیل نهایی EA و نانو کامپوزیت‌های تابش پز به همراه مقادیر تغییرات ایجاد شده در تبدیل نهایی.

Table 1: Final conversion of EA and UV curable nanocomposites and reduction in final conversion.

UV intensity (mW/cm ²)	Final conversion of EA (%)	0.5G		1.0G	
		Final Conversion (%)	*Reduction in final conversion (%)	Final Conversion (%)	*Reduction in final conversion (%)
80	36	34	5	31	14
40	28	25	11	22	22
20	21	17	19	15	29
10	17	14	20	11	36

*نحوه محاسبه: $((\text{Final conversion of EA} - \text{Final conversion of nanocomposite}) / \text{Final conversion of EA}) \times 100$

جدول ۲: سرعت اولیه (1/s) پخت نانوکامپوزیت‌های تابش پز در شدت‌های تابش مختلف.

Table 2: Initial conversion rate (1/s) of UV curable nanocomposites in different UV intensities.

UV intensity (mW/cm ²)	EA	0.5G	1.0G
40	0.0560	0.0152	0.0008
20	0.0045	0.0013	0.0006
10	0.0013	0.0014	0.0008

اجزای فعال موجود در سامانه کمتر شده و به همین دلیل واکنش رادیکال اولیه با مونومرها با سرعت کمتری انجام می‌شود. به همین دلیل در گرانیوی‌های بالا، تعداد گروه‌های فعال در دسترس برای واکنش با رادیکال اولیه تاثیر کمتری بر سرعت اولیه خواهند داشت و تحرک اجزای فعال و توانایی نفوذ آن‌ها برای واکنش با پیوندهای دوگانه تعیین کننده سرعت شروع واکنش‌های پلیمری شدن خواهند بود (۲۹). همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، حضور اکسید گرافن در سامانه باعث افزایش گرانیوی در سرعت برش‌های پایین می‌شود. به همین دلیل سرعت ابتدایی پخت نانوکامپوزیت‌های تابش پز حاوی اکسید گرافن از رزین EA کمتر است.

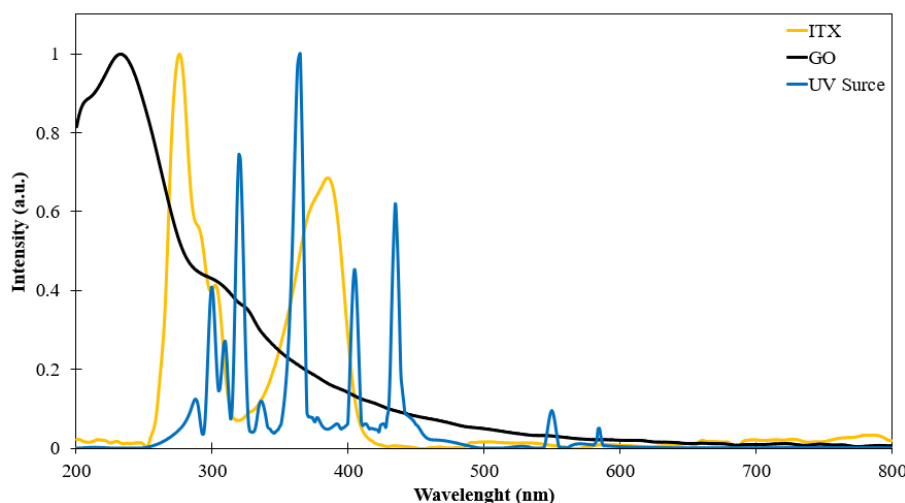
در جدول ۳ سرعت بیشینه پخت نانوکامپوزیت‌های تابش پز حاوی آغازگر ITX در شدت‌های تابش مختلف گردآوری شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در شدت‌های پایین تابش، حضور اکسید گرافن تاثیر زیادی بر سرعت بیشینه پخت ندارد. هرچه پخت با شدت تابش بالاتری انجام شود، حضور اکسید گرافن، افت سرعت بیشینه بیشتری را ایجاد می‌کند. به نظر می‌رسد علت این موضوع تاثیری است که اکسید گرافن در تولید گونه‌های فعال در ابتدای واکنش دارد. از آنجایی که تعداد رادیکال‌های تولیدی در ابتدای فرآیند پخت یکی از عوامل تاثیرگذار در واکنش‌های خودشتابیدگی^۲ پیش از ژل شدن سامانه است، کاهش عوامل فعال تولیدی در ابتدای فرآیند پخت می‌تواند موجب کاهش سرعت بیشینه پخت باشد.

- 1- Photosensitive
- 2- Autoacceleration

در شکل ۵ نمودار جذبی اکسید گرافن، آغازگر ITX و همچنین طیف نشری لامپ فرابنفش مورد استفاده نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در بیشتر نواحی تابشی لامپ فرابنفش، آغازگر ITX میزان جذب بالاتری در مقایسه با اکسید گرافن نشان می‌دهد. اما باید توجه داشت که به هر حال بخشی از پرتوهای تابشی توسط اکسید گرافن جذب شده که این امر یکی از دلایل کاهش سرعت اولیه نمونه‌های نانوکامپوزیتی است. برای تشریح بیشتر تاثیر منفی حضور اکسید گرافن بر سرعت اولیه پلیمری شدن، چگونگی تولید رادیکال توسط آغازگر ITX بررسی می‌شود.

همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، فرآیند تولید رادیکال در آغازگر نوع دوم دو مرحله‌ای است. مرحله اول شامل جذب نور توسط آغازگر اصلی و ایجاد حالت برانگیخته و مرحله دوم شامل جذب هیدروژن از مولکول کمک‌آغازگر و تولید رادیکال خواهد بود. حضور اکسید گرافن موجب می‌شود که بخشی از پرتوی فرابنفش جذب شده و در مرحله اول میزان پرتوی فرابنفش کمتری پرتوی فرابنفش به آغازگر برسد که همین امر موجب کاهش سرعت اولیه پلیمری شدن می‌شود. از طرف دیگر، اکسید گرافن می‌تواند موجب اختلال در مرحله دوم فرآیند تولید رادیکال که شامل جذب هیدروژن توسط ماده نور حساس^۱ و تولید رادیکال توسط کمک‌آغازگر است (۲۷، ۱)، شود.

هرچه شدت نور تابشی بیشتر باشد، تعداد رادیکال تولیدی بیشتر خواهد بود و انتظار می‌رود نمونه سرعت اولیه پخت بیشتری را در شدت‌های تابش بالاتر از خود نشان دهد (۲۸). ولی همان‌طور که مشاهده می‌شود در نمونه 1.0G با افزایش شدت تابش، سرعت اولیه پخت تغییری نشان نمی‌دهد. دلیل این موضوع تاثیر گذاری گرانیوی سامانه بر سرعت اولیه پخت است. هرچه گرانیوی بالاتر باشد تحرک



شکل ۵: نمودار جذبی اکسید گرافن و ITX و طیف نشری منبع تابشی در ناحیه فرابنفش و مرئی.

Figure 5: UV-Vis spectrum of GO, ITX and UV source.

جدول ۳: سرعت بیشینه (1/s) پخت نانوکامپوزیت‌های تابش پز در شدت‌های تابش مختلف.

Table 3: Maximum conversion rate (1/s) of UV curable nanocomposites in different UV intensities.

UV intensity (mW/cm ²)	EA	0.5G	1.0G
80	0.265	0.129	0.024
40	0.090	0.048	0.022
20	0.018	0.017	0.013
10	0.015	0.012	0.011

جدول ۴: میزان تبدیل در سرعت بیشینه پخت نانوکامپوزیت‌های تابش پز در شدت‌های تابش مختلف.

Table 4: Conversion at maximum rate of conversion of UV curable nanocomposites in different UV intensities.

UV intensity (mW/cm ²)	EA (%)	0.5 G (%)	1.0 G (%)
80	17.00	8.31	1.51
40	9.35	7.09	1.48
20	3.26	1.62	1.34
10	2.34	1.87	1.02

جدول ۵: محتوای ژل نانوکامپوزیت‌های تابش پز

Table 5: Gel content of UV curable nanocomposites.

Sample	EA	0.5 G	1.0 G
Gel content (%)	98%	98%	94%

باقی‌مانده‌اند (۳۱).

در جدول ۵ می‌توان مقدار محتوای ژل فرمول‌بندی‌های مختلف تابش پز حاوی مقادیر مختلف اکسید گرافن را مشاهده کرد. نتایج نشان می‌دهند حضور اکسید گرافن باعث کاهش نسبتاً کمی در محتوای ژل سامانه‌های تابش پز می‌شود. در نتایج حاصل از میزان تبدیل نهایی سامانه‌های تابش پز مشاهده شد که حضور اکسید گرافن در شدت تابش‌های بالا اثر کمتری بر روی تبدیل نهایی فرمولاسیون دارد. با توجه به اینکه برای انجام این آزمون، نمونه‌ها در شدت بالاتر و زمان بیشتر تحت تابش فرابنفش قرار داشتند، بنابراین فرآیند پخت همه نمونه‌ها، از جمله نمونه‌هایی که در فرمول‌بندی آن‌ها اکسید گرافن وجود دارد، به طور کامل انجام شده و تمام آن‌ها محتوای ژل بالایی نشان می‌دهند. این نتیجه نشان می‌دهد که می‌توان اخلال اکسید گرافن بر پخت سامانه تابش پز را با استفاده از شدت تابش بالاتر و مدت زمان تابش بیشتر تا حد زیادی جبران کرده و به پخت کاملی دست یافت.

عامل دیگر، گرانیوی سامانه است که علاوه بر سرعت اولیه، بر بیشینه سرعت پخت نیز تاثیرگذار است. برای بررسی بهتر این موضوع، می‌توان میزان تبدیل در سرعت بیشینه پخت را مورد بررسی قرار داد. همانطور که در جدول ۴ نشان داده شده است حضور اکسید گرافن، در همه شدت‌های تابش فرابنفش، سبب کاهش میزان تبدیل در سرعت بیشینه می‌شود. افزایش گرانیوی در سرعت برش‌های پایین به معنای کاهش تحرک گونه‌های فعال در سامانه حین پخت است. به بیان دیگر، با افزایش گرانیوی، حرکات مولکولی مورد نیاز در مرحله انتشار واکنش‌های پلیمری‌شدن محدود شده و همین موضوع می‌تواند فرآیند خودشتابیدگی پلیمری‌شدن را مختل کند و باعث گسترش کمتر شبکه پلیمری پیش از ژل شدن سامانه شود (۳۰، ۲۹).

برای تعیین میزان اثرگذاری اکسید گرافن بر شبکه پلیمری نهایی تشکیل شده پس از پخت با تابش فرابنفش می‌توان از آزمون محتوای ژل استفاده کرد. محتوای ژل یک سامانه نشان می‌دهد که چه میزان از مونومرها و الیگومرهای موجود در سیستم جزیی از شبکه پلیمری شده و چه میزان از آن‌ها بدون واکنش در سیستم

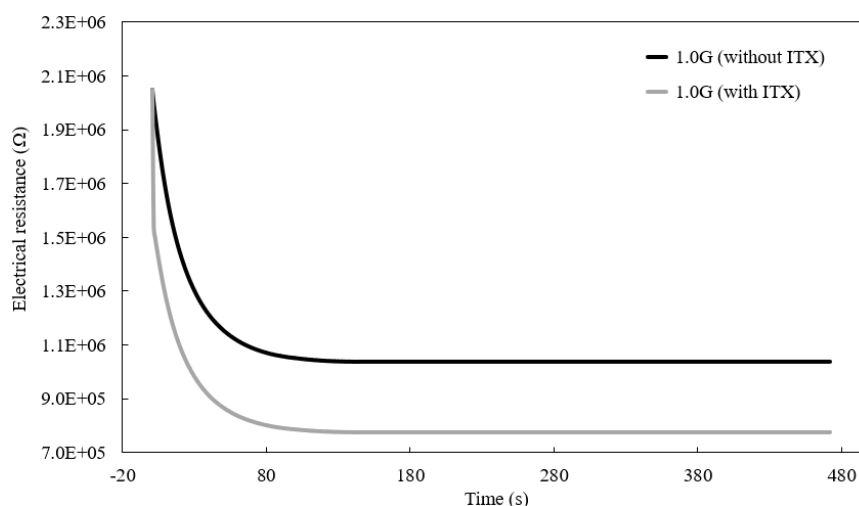
حدود ۱۵۰ ثانیه دیگر تغییری در میزان مقاومت الکتریکی رخ نمی‌دهد و ثابت باقی می‌ماند. در صورتی که انتظار می‌رود در تمام طول تابش، فرآیند احیا در حال انجام باشد و مقاومت الکتریکی به طور پیوسته کاهش پیدا کند. برای توضیح این پدیده می‌توان به میزان پایداری اکسید گرافن در مراحل مختلف احیا اشاره کرد.

اکسید گرافن سطح انرژی بالاتر و پایداری کمتری در مقایسه با گرافن دارد. گروه‌های اکسیژن‌دار و نواقصی که بر روی اکسید گرافن وجود دارند باعث ایجاد اعوجاج در صفحه و افزایش سطح انرژی اکسید گرافن می‌شود. هرچه تعداد گروه‌های اکسیژن‌دار که روی سطح اکسید گرافن وجود دارد کمتر شود، ساختار اکسید گرافن به گرافن نزدیک‌تر شده و پایداری آن افزایش پیدا می‌کند. بنابراین جدا کردن گروه‌های اکسیژن‌دار دیگری که بر روی آن باقی مانده‌اند نیاز به زمان و انرژی بیشتری خواهد داشت. این پدیده در مقالات دیگر با نام اثر اشباع^۱ بیان شده و در احیای حرارتی و تابشی اکسید گرافن نیز مشاهده شده است. به نظر می‌رسد در هنگام تابش فرابنفش بر روی نانو کامپوزیت نیز این اثر ایجاد شده و پس از گذشت ۱۵۰ ثانیه از تابش فرابنفش، دیگر انرژی لازم برای احیای بیشتر اکسید گرافن و کاهش بیشتر مقاومت الکتریکی وجود ندارد. به همین دلیل پس از گذشت این زمان مقدار مقاومت الکتریکی تقریباً ثابت باقی می‌ماند (۳۲، ۳۴).

۳-۳- بررسی احیای اکسید گرافن در حین پخت نانوکامپوزیت تابش پز

یکی از اصلی‌ترین روش‌ها برای بررسی روند احیای اکسید گرافن، بررسی میزان رسانایی آن است. در فرآیند احیای اکسید گرافن، گروه‌های اکسیژن‌داری که روی سطح قرار دارند حذف شده و به دلیل ترمیم شبکه مزدوج میزان رسانایی صفحه اکسید گرافن افزایش پیدا می‌کند که این موضوع سبب افزایش رسانایی نانوکامپوزیت حاوی اکسید گرافن خواهد شد (۳۲، ۳۳). به همین دلیل در این پژوهش برای بررسی احیای اکسید گرافن، میزان رسانایی نانوکامپوزیت حاوی اکسید گرافن در حین تابش فرابنفش با زمان مورد بررسی قرار گرفت. همچنین برای بررسی اثر آغازگر بر میزان احیای اکسید گرافن حین تابش، میزان تغییرات رسانایی نانوکامپوزیت با و بدون ITX مورد بررسی قرار گرفته و با یکدیگر مقایسه شد. شکل ۶ تغییرات مقاومت الکتریکی نانو کامپوزیت 1.0 G، با و بدون آغازگر ITX را حین تابش پرتوی فرابنفش نشان می‌دهد.

میزان کاهش مقاومت الکتریکی در فرمول‌بندی بدون آغازگر، به‌طور مستقیم مربوط به تاثیر گذاری پرتوی فرابنفش بر صفحات اکسید گرافن است. همانطور که مشاهده می‌شود مقاومت الکتریکی حین پخت فرمولاسیون حدود ۵۰ درصد کاهش پیدا کرده است که نشان می‌دهد تابش فرابنفش توانسته تا حدودی باعث حذف گروه‌های اکسیژن‌دار از روی سطح اکسید گرافن و ترمیم ساختار گرافنی شود. نکته‌ای که در این نمودار جلب توجه می‌کند این است که با وجود تابش فرابنفش در تمام زمان اندازه‌گیری، پس از گذشت



شکل ۶: تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه 1.0G با و بدون آغازگر ITX حین تابش فرابنفش با شدت 40 mW/cm^2 .

Figure 6. Real-time electrical resistance of 1.0G nanocomposites with and without ITX (UV intensity: 40 mW/cm^2).

1- Saturation effect

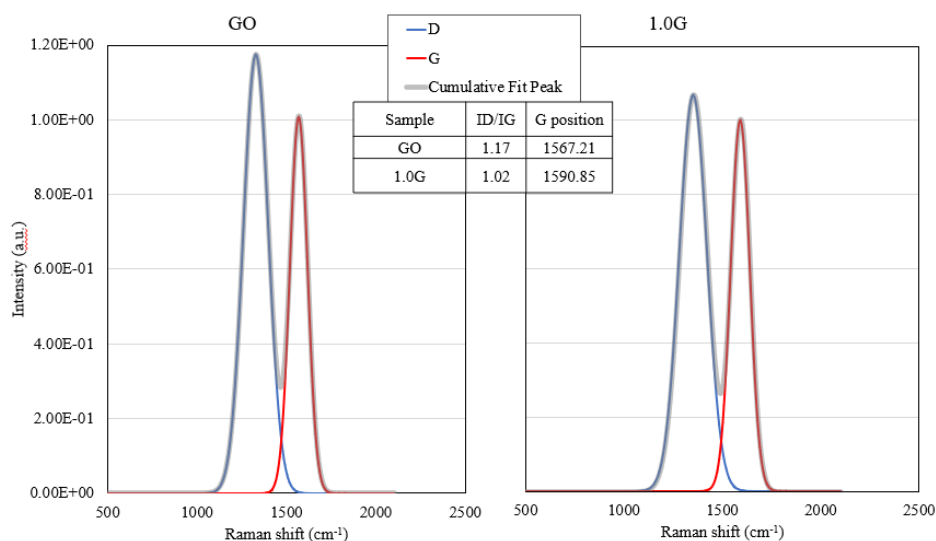
ID/IG (شدت پیک ناحیه D نسبت به شدت پیک ناحیه G) با اندازه-ی نواحی گرافیتی رابطه‌ی عکس دارد. بنابراین کاهش این نسبت به معنای بزرگتر شدن بخش گرافیتی موجود بر روی صفحات اکسید گرافن است (۳۸-۴۰). لازم به ذکر است، این دو طیف نسبت به شدت پیک G نرمال شده‌اند تا میزان ID/IG از روی طیف اصلی نیز قابل مشاهده باشد. همانطور که مشاهده می‌شود، اعداد ارائه شده در شکل ۷ نشان می‌دهد ID/IG در نمونه نانوکامپوزیت پخت شده نسبت به اکسید گرافن اولیه حدود ۱۳ درصد کاهش پیدا کرده است که نشان دهنده احیای اکسید گرافن حین پخت با تابش فرابنفش و گستردگی بیشتر ناحیه‌ی گرافیتی موجود روی سطح این ماده است. جابه‌جایی مکان قرار گیری پیک G نیز نشانه‌ای از وجود تنش مکانیکی بر روی صفحات اکسید گرافن است (۴۱، ۴۲). همان‌طور که مشاهده می‌شود مکان پیک G در نانوکامپوزیت نسبت به اکسید گرافن جابه‌جایی به عدد موجی‌های بالاتر^۱ نشان می‌دهد که احتمالاً دلیل این موضوع قرار گیری اکسید گرافن در سامانه تابش پز است. به دلیل گروه‌های اکسیژن‌داری که بر روی اکسید گرافن قرار دارند، پیوندهای فیزیکی بین این صفحات و رزین تابش پز وجود خواهد داشت. تشکیل پیوندهای شیمیایی جدید حین پخت نمونه موجب ایجاد جمع شدگی در شبکه پلیمری می‌شود. این موضوع از طریق پیوندهای فیزیکی به صفحه گرافنی منتقل شده و موجب ایجاد تنش مکانیکی در آن می‌شود. این تنش‌های مکانیکی از طریق انتقال ایجاد شده در پیک G قابل شناسایی است.

1- Blue shift

همان‌طور که شکل ۶ نشان می‌دهد، حضور آغازگر رادیکالی نوع دو تا حدودی موجب کاهش بیشتر مقاومت الکتریکی می‌شود. می‌توان حضور TEA را به عنوان کمک آغازگر و عامل هیدروژن‌دهنده در سیستم به عنوان دلیلی برای کمتر بودن مقاومت الکتریکی بیان کرد. احتمالاً TEA به عنوان عامل هیدروژن‌دهنده موجب احیای بیشتر صفحات اکسید گرافن شده است (۳۵). البته این پدیده می‌تواند در نقش کمک آغازکنندگی آن تاثیر منفی داشته که همین امر می‌تواند به عنوان یکی از دلایل کاهش سرعت اولیه نمونه‌های نانوکامپوزیتی در نظر گرفته شود. شایان ذکر است که مطابق نتایج به دست آمده، محدوده مقاومت الکتریکی نانو کامپوزیت تابش پز 1.0 G در مقیاس $10^6 \Omega$ بوده که در محدوده مقاومت الکتریکی پوشش‌های آنتی‌استاتیک قرار دارند و در این نوع کاربرد قابل استفاده خواهند بود (۳۶).

۴-۳ — بررسی احیای اکسید گرافن پس از پخت نانو کامپوزیت‌های تابش پز

شکل ۷ طیف رامان مربوط به اکسید گرافن و نانوکامپوزیت تابش پز 1.0G را نشان می‌دهد. در طیف سنجی رامان دو پیک شاخص برای صفحات اکسید گرافن مشاهده می‌شود. پیک G در ناحیه تقریبی 1570 cm^{-1} که مربوط به گرافن بوده و هرچه ماده از ساختار گرافیتی خود فاصله بگیرد شدت این پیک کمتر می‌شود. پیک D در ناحیه تقریبی 1340 cm^{-1} که مربوط به نواقص موجود بر روی صفحات گرافن است. این نواقص در اکسید گرافن ممکن است بر اثر حضور گروه‌های اکسیژن‌دار بر روی صفحه گرافنی ایجاد شود (۳۷). نسبت



شکل ۷: طیف رامان و مقایسه نسبت ID/IG در اکسید گرافن و نانو کامپوزیت 1.0 G

Figure 7: Raman spectra of GO and 1.0G nanocomposite and ID/IG ratio.

۴- نتیجه گیری

نانوکامپوزیت‌های حاوی اکسید گرافن دست یافت. نتایج آزمون رسانایی نیز نشان داد که تابش پرتوی فرابنفش می‌تواند در مدت زمان کوتاه (کمتر از ۱۵۰ ثانیه) موجب احیای نانو صفحات اکسید گرافن شده و تا ۵۰ درصد مقاومت الکتریکی نانوکامپوزیت را کاهش دهد. حضور آغازگر نوع دو و کمک آغازگر (در مقایسه با فرمول‌بندی بدون آغازگر) موجب احیای بیشتر نانو صفحات اکسید گرافن و دستیابی به رسانایی الکتریکی بالاتر می‌شود. طیف سنجی رامان نیز نتایج حاصل از آزمون رسانایی را تایید کرد. همچنین محدوده مقاومت الکتریکی به دست آمده از آزمون رسانایی الکتریکی نشان داد که امکان استفاده از این نانوکامپوزیت‌های تابش‌پز در پوشش‌های آنتی‌استاتیک وجود دارد.

تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

در این پژوهش نانوکامپوزیت تابش‌پز حاوی اکسید گرافن تهیه شد و تصاویر میکروسکوپی نشان دادند که حضور ۱ phr اکسید گرافن در بستر رزین اپوکسی اکریلات می‌تواند پراکنه مناسبی ایجاد کند. بررسی نتایج رئومتر سامانه تابش‌پز نشان داد حضور اکسید گرافن در فرمولاسیون تابش‌پز موجب افزایش گرانشی رزین اپوکسی اکریلات در سرعت‌های برشی پایین شده به طوری که هر ۰٫۵ phr از اکسید گرافن، مقدار گرانشی را در سرعت برش ۰٫۱ 1/s یک مرتبه ده‌دهی افزایش می‌دهد. همچنین حضور اکسید گرافن موجب می‌شود رفتار رئولوژیکی رزین از نیوتونی به رقیق‌شونده برشی تغییر کند. بررسی سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های تابش‌پز نشان داد افزودن هر ۰٫۵ phr اکسید گرافن موجب کاهش ۲ تا ۲٫۵ درصدی در میزان تبدیل نهایی رزین تابش‌پز حاوی آغازگر رادیکالی نوع دوم می‌شود. با این وجود، نتایج آزمون محتوای ژل نشان داد با افزایش شدت و زمان تابش پرتوی فرابنفش می‌توان به پخت کامل

۵- مراجع

- Decker C. Photoinitiated curing of multifunctional monomers. *Acta Polym.* 1994;347(43):333–47. <https://doi.org/10.1002/actp.1994.010450501>
- Andrzejewska E, Andrzejewski M. Polymerization Kinetics of Photocurable Acrylic Resins. *Polym Sci Part A-polymer Chem.* 1997;36:665–73. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(199803\)36:4<665::AID-POLA15>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199803)36:4<665::AID-POLA15>3.0.CO;2-K)
- Decker C. The use of UV irradiation in polymerization. *Polym Int.* 1998;45(2):133–41. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199802\)45:2<133::AID-PI969>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199802)45:2<133::AID-PI969>3.0.CO;2-F)
- Decker C. Kinetic Study and New Applications of UV Radiation Curing. *Macromol Rapid Commun.* 2002;23(18):1067–93. <https://doi.org/10.1002/marc.200290014>
- Ghanbari D, Shirkavand Hadavand B, Pishvaei M. Morphology and viscoelastic properties of UV cured-polyurethane acrylate/silicon carbide nanocomposites. *Iran Polym J (English Ed [Internet]).* 2021;30(1):35–45. Available from: <https://doi.org/10.1007/s13726-020-00871-z>
- Madhi A, Hadavand BS. UV-curable urethane acrylate zirconium oxide nanocomposites: Synthesis, study on viscoelastic properties and thermal behavior. *J Compos Mater.* 2018;52(21):1–10. <https://doi.org/10.1177/0021998318756173>
- Sangermano M, Chiolerio A, Marti G, Martino P, Martino P. UV-Cured Acrylic Conductive Inks for Microelectronic Devices. *Macromol Mater Eng.* 2012;298(16):607–11. <https://doi.org/10.1002/mame.201200072>
- Giardi R, Porro S, Chiolerio A, Celasco E, Sangermano M. Inkjet printed acrylic formulations based on UV-reduced graphene oxide nanocomposites. 2013;48(3):1249–55. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6866-4>
- Namvar Amghani A, Rezvani-Moghaddam A, Salami-Kalajahi M, Ranjbar Z. Role of Interphase Region on Electrical Conductivity of Epoxy-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites. *Journal of Color Science and Technology.* 2023 Apr 21;17(1):77-91.
- Loh KP, Bao Q, Ang PK, Yang J. The chemistry of graphene. *J Mater Chem* 2010;20(12):2277–89. <https://doi.org/10.1039/B920539J>
- Pei S, Cheng HM. The reduction of graphene oxide. *Carbon N Y.* 2012;50(9):3210–28. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>
- Plotnikov VG, Smirnov VA, Alifimov M V, Shulga YM. The graphite oxide photoreduction mechanism. *High Energy Chem.* 2011;45:411–415. <https://doi.org/10.1134/S0018143911050158>
- Smirnov VA, Denisov NN, Alifimov M V. Photochemical Reduction of Graphite Oxide. *Nanotechnologies Russ.* 2014;8:1–22. <https://doi.org/10.1134/S1995078013010151>
- Smirnov VA, Denisov NN, Plotnikov VG, Alifimov M V. Photochemical Processes in Graphene Oxide Films. *High Energy Chem.* 2016;50:54–63. <https://doi.org/10.1134/S0018143916010070>
- Sangermano M, Marchi S, Valentini L, Bon SB, Fabbri P. Transparent and conductive graphene oxide/poly(ethylene glycol) diacrylate coatings obtained by photopolymerization. *Macromol Mater Eng.* 2011;296(5):401–7. <https://doi.org/10.1002/mame.201000372>
- Fabbri P, Valentini L, Bittolo Bon S, Foix D, Pasquali L, Montecchi M, et al. In-situ graphene oxide reduction during UV-photopolymerization of graphene oxide/acrylic resins mixtures. *Polymer (Guildf).* 2012;53(26):6039–44. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.10.045>
- Sharif M, Pourabbas B, Sangermano M, Sadeghi Moghadam F, Mohammadi M, Roppolo I, et al. The effect of graphene oxide on UV curing kinetics and properties of SU8 nanocomposites. *Polym Int.* 2017;66(3):405–17. <https://doi.org/10.1002/pi.5271>
- Bazargan AM, Sharif F, Mazinani S, Naderi N. Highly conductive reduced graphene oxide transparent ultrathin film through joule-heat induced direct reduction. *J Mater Sci Mater*

- Electron. 2016;28:1419–1427. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5676-x>
19. Mohamadzadeh MH, Sabury S, Gudarzi MM, Sharif F. Graphene Oxide-Induced Polymerization and Crystallization to Produce Highly Conductive Polyaniline / Graphene Oxide Composite. *Polym Chem.* 2014;52(11):1545–54. <https://doi.org/10.1002/pola.27147>
 20. Chowdhury AS, Rahman MM, Das HC, Islam MN, Khan MA. Enhancement of physico-mechanical properties of plywood surface with urethane acrylate (M-1200) by UV curing method. *Polymer-Plastics Technology and Engineering.* 2006. 45(12):1295-300. <https://doi.org/10.1080/03602550600948913>.
 21. Chakrabarti A, Lu J, Skrabutenas JC, Xu T, Xiao Z, Maguire JA, et al. Conversion of carbon dioxide to few-layer graphene. *J Mater Chem.* 2011;21(26):9491–3. <https://doi.org/10.1039/C1JM11227A>
 22. Parvin N, Kumar V, Joo SW, Park SS, Mandal TK. Recent Advances in the Characterized Identification of Mono-to-Multi-Layer Graphene and Its Biomedical Applications: A Review. *Electron.* 2022;11(20). <https://doi.org/10.3390/electronics11203345>
 23. Arrigo R, Malucelli G. Rheological behavior of polymer/carbon nanotube composites: An overview. *Materials.* 2020.13(12):2771. <https://doi.org/10.3390/ma13122771>.
 24. Kotsilkova R, Tabakova S. Exploring Effects of Graphene and Carbon Nanotubes on Rheology and Flow Instability for Designing Printable Polymer Nanocomposites. *Nanomaterials.* 2023. 13(5):835. <https://doi.org/10.3390/nano13050835>
 25. Baali N, Khecha A, Bensouici A, Speranza G, Hamdouni N. Assessment of Antioxidant Activity of Pure Graphene Oxide (GO) and ZnO-Decorated Reduced Graphene Oxide (rGO) Using DPPH Radical and H₂O₂ Scavenging Assays. *J Carbon Res.* 2019;5(4):75. <https://doi.org/10.3390/c5040075>
 26. Zhang C, Chen S, Alvarez PJJ, Chen W. Reduced graphene oxide enhances horseradish peroxidase stability by serving as radical scavenger and redox mediator. *Carbon N Y [Internet].* 2015;94:531–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.07.036>
 27. Ley C, Carré C, Ibrahim A, Allonas X. Application of High Performance Photoinitiating Systems for Holographic Grating Recording. In: Naydenova I, Babeva T, Nazarova D, (eds.) *Holographic Materials and Optical Systems.* Intechopen. Croatia. National and University Library in Zagreb. 2017.
 28. Andrzejewska E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Progress in polymer science.* 2001 May 1;26(4):605-65. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00004-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00004-1)
 29. Kardar P, Ebrahimi M, Bastani S. Curing behaviour and mechanical properties of pigmented UV-curable epoxy acrylate coatings. *Pigment Resin Technol.* 2014;43(4):177–84. <https://doi.org/10.1108/PRT-07-2013-0054>
 30. Kardar P, Ebrahimi M. Influence of temperature and light intensity on the photocuring process and kinetics parameters of a pigmented UV curable system. *J. Therm. Anal. Calorim.* 118. 541–549. 2014. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3984-z>
 31. Rahman MM, Khan MA, Uddin MK, Ali KMI, Mustafa AI. Effect of CaCo₃ on the performance of partex surface modification by ultraviolet radiation curing method. *J Appl Polym Sci.* 2001;81(8):1858–67. <https://doi.org/10.1002/app.1619>.
 32. Pei S, Cheng H. The reduction of graphene oxide. *Carbon N Y [Internet].* 2012;50(9):3210–28. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>.
 33. Zhu BY, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR, et al. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv Mater.* 2010;22:3906–24. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>
 34. Smirnov VA, Arbuzov AA, Baskakov SA. Photoreduction of Graphite Oxide. *High Energy Chem.* 2011;45:57–61. <https://doi.org/10.1134/S0018143911010176>
 35. Le GTT, Manyam J, Opaprakasi P, Chanlek N, Grisdanurak N, Sreearunothai P. Divergent mechanisms for thermal reduction of graphene oxide and their highly different ion affinities. *Diam Relat Mater.* 2018. 246–56. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.09.006>
 36. Sangermano M, Pegel S, Po P, Voit B. Antistatic Epoxy Coatings With Carbon Nanotubes Obtained by Cationic Photopolymerization. 1991;396–400. <https://doi.org/10.1002/marc.200700720>
 37. Childres I, Jauregui LA, Park W, Caoa H, Chena YP. Raman spectroscopy of graphene and related materials. in: Jang, Joon I (ed.) *New developments in photon and materials research 1.* 2013; 403–18.
 38. Bon SB, Piccinini M, Mariani A, Kenny JM, Valentini L. Wettability and switching of electrical conductivity in UV irradiated graphene oxide films. *Diam Relat Mater.* 2011 Jul;20(7):871–4. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.04.013>.
 39. Lin Z, Yao Y, Li Z, Liu Y, Li Z, Wong C-P. Solvent-Assisted Thermal Reduction of Graphite Oxide. *J Phys Chem.* 2010 Sep 9;114(35):14819–25. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp1049843>
 40. Yang D, Velamakanni A, Bozkolu G, Park S, Stoller M, Piner RD, et al. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon N Y.* 2009;47(1):145–52. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.045>.
 41. Ferralis N. Probing mechanical properties of graphene with Raman spectroscopy. *J Mater Sci.* 2010;45(19):5135–49. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4673-3>.
 42. Fishlock SJ, Grech D, McBride JW, Chong HMH, Pu SH. Mechanical characterisation of nanocrystalline graphite using micromechanical structures. *Microelectron Eng.* 2016;159:184–9. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.03.040>.

How to cite this article:

Jafarifard S, Ebrahimi M, Sharif F. Investigation of the Properties and Curing Behavior of UV Curable Epoxyacrylate/Graphene Oxide Nanocomposite. *J Color Sci Tech.* 2023;17(3):189-201. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1402.17.3.1.4>. [In Persian]