

بررسی اثر جرم مولکولی رزین بر سینتیک پخت آمیزه اپوکسی/دی آمینو دی فنیل متان

فاطمه فردوسیان، مرتضی ابراهیمی*⁺

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

علی جان نثاری، شادی منتظری

تهران، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، گروه رزین و مواد اولیه پوشش‌ها، صندوق پستی ۶۵۴-۱۶۷۶۵

چکیده: رزین اپوکسی به علت ویژگی‌های فیزیکی - مکانیکی ویژه‌ای که دارد یکی از پرکاربردترین آمیزه‌های گرماسخت است. دستیابی به این ویژگی‌ها نیازمند دانستن شرایط پخت این آمیزه‌ها می‌باشد. مطالعات به نسبت گسترده‌ای در زمینه سینتیک پخت آمیزه‌های اپوکسی مایع/آمین انجام شده و نتیجه آن‌ها نیز گزارش شده است اما در مورد رزین‌های اپوکسی جامد تاکنون هیچ‌گونه مطالعه سینتیکی گزارش نشده است. از آنجا که استفاده از رزین اپوکسی با جرم مولکولی بالا در کاربردهای مختلف صنعتی از جمله آمیزه‌های پودری بسیار مورد توجه می‌باشد، از این رو در این پژوهش تأثیر جرم مولکولی رزین بر سینتیک پخت آمیزه‌های اپوکسی/آمین بررسی شده است. مطالعات سینتیکی با استفاده از دستگاه گرماسنجی روبشی تفاضلی صورت گرفته و تحلیل نتیجه‌ها به کمک روش بدون مدل و یازوکین صورت گرفته است. نتیجه‌ها نشان داد که انرژی فعالسازی واکنش پخت آمیزه اپوکسی مایع در زمان فرایند پخت در حدود $48 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ می‌باشد که در کل فرایند پخت به تقریب ثابت باقی مانده است اما در آمیزه اپوکسی جامد با پیشرفت واکنش پخت میزان انرژی فعالسازی افزایش می‌یابد و این افزایش در درصد تبدیل بالای ۶۰ درصد بسیار شدید می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: رزین اپوکسی، جرم مولکولی، سینتیک پخت، دستگاه گرماسنجی روبشی تفاضلی، روش‌های بدون مدل.

KEY WORDS: Epoxy resin, Molecular weight, Curing kinetics, DSC, Model Free Kinetics.

مقدمه

و مقاومت بالا در برابر عوامل خوردنده، همواره مورد توجه صنایع پوششی و حفاظتی و صنایع الکترونیک بوده است [۱-۶]. همچنین با توجه به ملاحظه‌های زیست محیطی و تشدید قوانین در این زمینه، فناوری‌های پودری مورد توجه بیشتری قرار گرفته است.

در سال‌های اخیر، کاربرد رزین‌های گرماسخت به‌طور چشمگیری افزایش یافته است. در این میان، رزین اپوکسی به علت ویژگی‌های مطلوب نظیر چسبندگی مناسب به سطوح مختلف، مقاومت عالی در برابر مواد شیمیایی و محیط‌های اسیدی، ویژگی‌های دی الکتریک

*E-mail: ebrahimi@aut.ac.ir

*عده دار مکاتبات

بخش تجربی

مواد شیمیایی

در این پژوهش از دو نوع رزین اپوکسی بر مبنای بیس فنل آ با نام‌های تجاری Epikote 828 و Epikote 3003 (شرکت Huntsman) استفاده شد. رزین اپوکسی جامد (Epikote 3003) که برای پوشش پودری مناسب می باشد دارای جریان پذیری مناسب و شفافیت بالا می‌باشد، وزن معادل اپوکسی آن حدود 700 g/mol و جرم مولکولی آن در حدود 1400 می‌باشد. رزین مایعی که در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفته است Epikote 828 با وزن معادل اپوکسی حدود 190 g/mol می‌باشد. همچنین از عامل پخت دی آمینو دی فنیل متان (DDM)^(۱) تهیه شده از کمپانی BASF استفاده شد. این عامل پخت یک آمین آروماتیک با چهار عاملیت و جرم مولکولی پایین که قابلیت ایجاد پلیمری با چگالی اتصالات عرضی بالا را دارا می‌باشد.

روش تهیه نمونه

برای تهیه نمونه‌های مایع، اختلاط رزین اپوکسی مایع با نسبت استوکیومتری عامل پخت با استفاده از همزن مکانیکی و در دمای محیط صورت گرفت و به سرعت پس از تهیه نمونه‌ها آزمون‌های بررسی سینتیک پخت انجام شد. همچنین نمونه‌های جامد اپوکسی به روش اختلاط خشک با نسبت استوکیومتری از عامل پخت با استفاده از آسیاب ماهواره‌ای تهیه شدند. شایان گفتن است که مهمترین ملاحظات در تهیه نمونه‌ها، کمینه‌سازی میزان واکنش در زمان فرایند ساخت بود.

روش دستگاهی

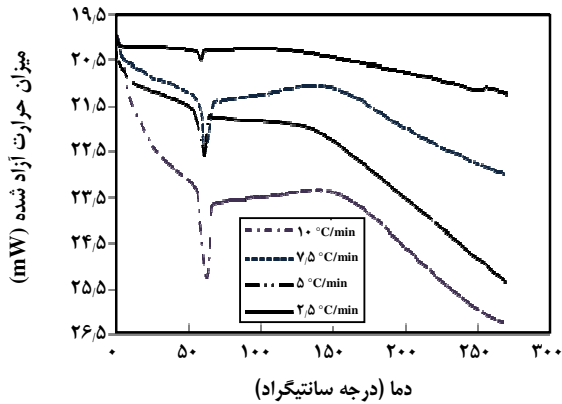
مطالعه فرایند پخت با استفاده از دستگاه گرماسنجی روشی تفاضلی (DSC)^(۲) مدل Pyris 6 ساخت شرکت Perkin-Elmer و آزمون‌های حرارتی در شرایط دینامیکی انجام شد. در شرایط دینامیکی نمونه‌ها در طی چهار برنامه حرارتی از دمای 25°C تا دمای 270°C گرما داده شد و در هر آزمون 2.5 میلی‌گرم از نمونه در پین‌های آلومینیمی با در پوش سوراخ‌دار قرار داده شد و در چهار سرعت گرمادهی $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ، $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ و $1.0^\circ\text{C}/\text{min}$ تحت گاز نیتروژن با دبی 50 ml/min آزمون انجام شد.

رزین پودری اپوکسی فقط برای کاربردهای خاص استفاده می‌شد، ولی پس از مدت کوتاهی توانایی آنها جهت مصرف در پوشش‌های تزئینی آشکار شد. امروزه پوشش‌های پودری اپوکسی تزئینی و موظف بیش از 40% درصد سهم بازار پوشش‌های پودری گرماسخت را به خود اختصاص می‌دهند [۵، ۶].

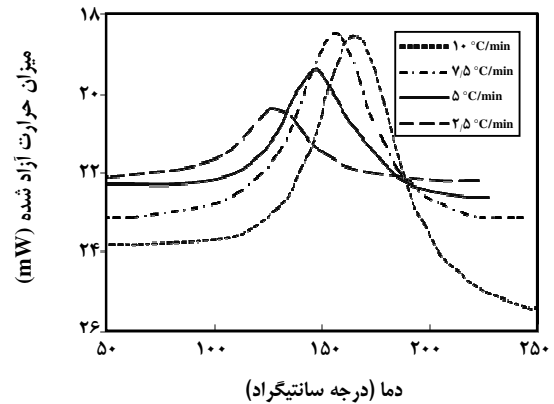
رزین اپوکسی قابل استفاده در پوشش‌های پودری، دارای جرم مولکولی بالا است از این رو گروه‌های هیدروکسیل آزاد زیادی در طول زنجیر پلیمری اپوکسی وجود دارد که سبب ایجاد خواص ویژه‌ای در رزین اپوکسی از جمله افزایش چسبندگی پوشش به زیرآیندهای فلزی می‌شود. از سایر خواص ویژه پوشش‌های پودری اپوکسی می‌توان به مقاومت عالی در برابر خراش و سایش اشاره نمود. برای دستیابی به نهایت کاربری رزین‌های اپوکسی، باید فرایند پخت آن‌ها به طور کامل صورت گیرد و برای دانستن دما و زمان فرایند پخت کامل، بحث‌های سینتیکی مطرح می‌شود [۷]. از این رو مطالعه زیادی بر روی سینتیک پخت رزین اپوکسی مایع و عامل پخت آمینی صورت گرفته است. مطالعه‌ای که توسط مرکادو و همکاران [۸] بر روی سینتیک پخت رزین اپوکسی مایع/DDM انجام شده است، نشان می‌دهد که انرژی فعالسازی در مراحل انتهایی واکنش به‌طور شدیدی کاهش می‌یابد و به مقدار 30 kJ/mol می‌رسد. در توجیه این روند بیان شده است که در پایان فرایند پخت واکنش از نوع کنترل سینتیکی به کنترل نفوذی تغییر می‌کند و هم نفوذپذیری کوچک مولکول‌ها کاهش می‌یابد و همچنین تحرک زنجیرهای پلیمری در این مرحله محدود می‌شود. در مطالعه‌ای مشابه توسط لیو و همکاران روند تغییرهای انرژی فعالسازی کاهش دیده شد. این تغییرها در بازه‌ی 62 تا 47 kJ/mol گزارش شده است [۷]. شایان گفتن است که نتیجه‌های داده شده مربوط به نمونه‌های مایع می‌باشند که در دمای بالا تهیه شده‌اند. اما از آنجا که تاکنون سینتیک پخت رزین اپوکسی جامد مورد بررسی قرار نگرفته است، برای این منظور سعی شده است سینتیک پخت رزین اپوکسی جامد و مایع در حضور عامل پخت آمینی را به‌طور همزمان مورد بررسی قرار گیرد تا تأثیر اختلاف جرم مولکولی بر سینتیک پخت آن‌ها آشکار شود. همچنین روش مطالعه سینتیک پخت با استفاده از دستگاه گرماسنجی روبشی تفاضلی صورت گرفت و تحلیل داده‌ها براساس روش بدون مدل می‌باشد.

(۱) 4,4'-diaminodiphenylmethane

(۲) Differential Scanning Calorimetry



شکل ۱- منحنی‌های فرایند پخت دینامیکی نمونه‌های اپوکسی جامد/DDM.



شکل ۱- منحنی‌های گرمازا فرایند پخت دینامیکی نمونه‌های اپوکسی مایع/DDM.

کمینه‌سازی تابع $\varphi(E_{\alpha})$ مقدار انرژی فعالسازی در هر درصد پیشرفت واکنش به دست می‌آید [۱۲، ۱۳، ۱۵]:

$$\varphi(E_{\alpha}) = \sum_{i=1}^s \sum_{j \neq i}^s \frac{J(E_{\alpha}, T_i(t_{\alpha}))}{J(E_{\alpha}, T_j(t_{\alpha}))} \quad (2)$$

که در این معادله:

$$J(E_{\alpha}, T_i(t_{\alpha})) = \int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_{\alpha}} \exp\left[-\frac{E_{\alpha}}{RT_i(t)}\right] dt \quad (3)$$

در این معادله‌ها، S تعداد آزمون‌های دینامیکی انجام شده بر روی نمونه می‌باشد.

نتیجه‌ها و بحث

در این پژوهش، بررسی سینتیک پخت سامانه‌های اپوکسی مایع و جامد با استفاده از آزمون DSC در شرایط دینامیکی انجام شد. نتیجه‌های به دست آمده از این بررسی برای سامانه اپوکسی مایع و جامد به ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ ارائه شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود منحنی‌های به دست آمده از آزمون DSC نمونه‌های اپوکسی مایع و جامد با یکدیگر متفاوت می‌باشد. نمونه‌های اپوکسی مایع تنها یک پیک گرمازا مربوط به واکنش شیمیایی را نشان می‌دهد اما نمونه‌های جامد اپوکسی دارای یک پیک گرماگیر مربوط به فرایند ذوب و یک پیک گرمازا مربوط به واکنش شیمیایی را نشان می‌دهند. جدول‌های ۱ و ۲ خلاصه‌ای از نتیجه‌های به دست آمده از آزمون DSC را نشان می‌دهند. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش سرعت گرمادهی دمای شروع واکنش، دمای بیشینه پیک گرمازا

اصول مطالعات سینتیکی

معادله سرعت واکنش در مدل توانی شامل دو تابع مستقل دمایی و کسر تبدیل واکنش می‌باشد، که در معادله ۱ نمایش داده شده است [۹]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha).k(T) \quad (1)$$

در این معادله ثابت سرعت واکنش، $k(T)$ با استفاده از معادله آرنیوس تعریف می‌شود و بسته به نوع واکنشی که در زمان فرایند پخت رخ می‌دهد، معادله ای برای تابعیت کسر تبدیل واکنش، $f(\alpha)$ ، ارائه می‌شود. اما با به وجود آمدن نگرش جدید هم تبدیلی^(۱) دیگر نیازی به تعیین تابعیت سرعت واکنش با درصد پیشرفت نمی‌باشد. زیرا در روش هم تبدیلی میزان سرعت واکنش در یک میزان معین از پیشرفت واکنش تعیین می‌شود، که در این حالت تنها تابعیت دمایی باقی می‌ماند و تابعیت غلظتی در کلیه بررسی‌ها ثابت در نظر گرفته می‌شود.

در روش‌های هم تبدیلی، انرژی فعالسازی به صورت تابعی از میزان پیشرفت واکنش ارزیابی می‌شود. از این رو می‌توان هر گونه تغییر در میزان انرژی فعالسازی واکنش را به تغییر در مکانیسم پدیده پخت نسبت داد [۱۲ - ۱۰].

یک معادله بسیار دقیق براساس روش هم تبدیلی، روش هم تبدیلی پیشرفته می‌باشد که توسط ویازوکین^(۲) ارائه شده است (معادله‌های (۲) و (۳)) [۱۴ - ۱۳]. در این روش فرض شده است که مدل ارائه شده مستقل از برنامه گرمادهی است. بر این اساس در این روش با حذف جمله‌های ثابت در هر سرعت گرمادهی و

(۱) Isoconversional

(۲) Vyazovkin

جدول ۱- نتیجه‌های به دست آمده از آزمون DSC برای نمونه اپوکسی مایع/DDM.

میزان گرمای آزاد شده (J/g)	دمای بیشینه پیک گرمازا (°C)	دمای شروع واکنش (°C)	سرعت گرمادهی (°C/min)
۶۵۶٫۵	۱۲۸٫۰	۶۲٫۴	۲٫۵
۶۲۲٫۹	۱۴۷٫۳	۷۴٫۲	۵
۶۵۶٫۵	۱۵۵٫۹	۷۸٫۲	۷٫۵
۶۵۲٫۷	۱۶۵٫۵	۱۰۴٫۷	۱۰

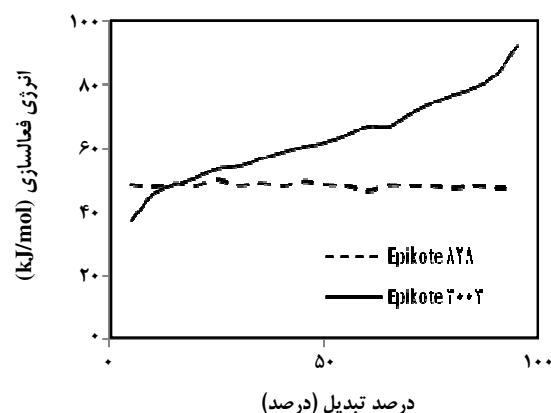
جدول ۲- نتیجه‌های به دست آمده از آزمون DSC برای نمونه اپوکسی جامد/DDM.

میزان گرمای آزاد شده (J/g)	دمای بیشینه پیک گرمازا (°C)	دمای شروع واکنش (°C)	سرعت گرمادهی (°C/min)
۱۷۴٫۰	۱۱۸٫۳	۶۰٫۲	۲٫۵
۱۸۲٫۰	۱۳۴٫۳	۶۶٫۳	۵
۱۸۰٫۷	۱۴۴٫۳	۶۸٫۴	۷٫۵
۱۷۶٫۲	۱۵۲٫۹	۸۴٫۵	۱۰

میزان گرمای آزاد شده برای آمیزه اپوکسی مایع در مقایسه با آمیزه اپوکسی جامد بیشتر می‌باشد.

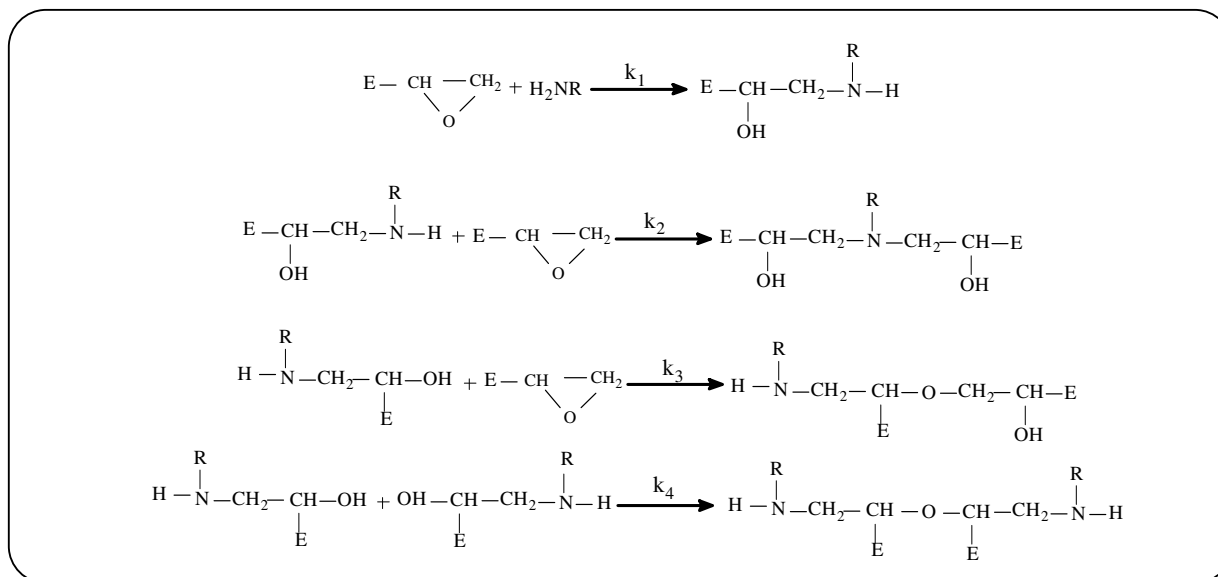
با توجه به داده‌های به دست آمده از مطالعه‌های حرارتی انجام شده برای آمیزه‌های اپوکسی و با توجه به مدل ویاژوکین (معادله ۳) میزان تغییر انرژی فعالسازی در حین فرایند پخت محاسبه شد. شکل ۳ مقایسه روند تغییر انرژی فعالسازی واکنش پخت دو آمیزه اپوکسی مایع و جامد را با استفاده از مدل ویاژوکین نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، میزان انرژی فعالسازی برای آمیزه اپوکسی مایع در حدود 48 kJ/mol می‌باشد که در کل فرایند پخت به تقریب ثابت می‌ماند. اما برای آمیزه اپوکسی جامد میزان انرژی فعالسازی یک روند افزایشی در کل فرایند پخت دیده می‌شود که در ابتدای فرایند پخت انرژی فعالسازی در حدود 39 kJ/mol و در مراحل پایانی، انرژی فعالسازی به حدود 94 kJ/mol افزایش می‌یابد.

فرایند پخت آمیزه اپوکسی یک فرایند پیچیده می‌باشد زیرا امکان انجام واکنش‌های مختلفی وجود دارد که هر یک از این واکنش‌ها دارای انرژی فعالسازی خاصی هستند و با تغییر نوع واکنش میزان انرژی فعالسازی تغییر می‌کند [۱۶]. شکل ۴ شمایی از واکنش‌های محتمل در فرایند پخت رزین اپوکسی را نشان می‌دهد. با توجه به واکنش‌های ارایه شده در آمیزه اپوکسی مایع در ابتدای فرایند پخت تعداد گروه‌های هیدروکسیل اندک است و با پیشرفت واکنش تعداد این عامل افزایش می‌یابد.



شکل ۳- مقایسه انرژی فعالسازی واکنش پخت برای سیستم اپوکسی مایع و جامد/DDM با استفاده از مدل ویاژوکین.

و دمای پایان واکنش به دماهای بالاتر انتقال یافته است و میزان گرمای آزاد شده در هر چهار سرعت گرمادهی برای هر آمیزه به تقریب مقدار یکسانی دارند. برای آمیزه اپوکسی مایع میزان انرژی آزاد شده در حدود 650 J/g و برای آمیزه اپوکسی جامد در حدود 180 J/g می‌باشد. این یکسان بودن حرارت آزاد شده در زمان فرایند پخت هر یک از آمیزه‌ها حاکی از آن می‌باشد که در کلیه سرعت‌های گرمادهی فرایند پخت به یک میزان پیشرفت کرده است. اما به علت این‌که عاملیت رزین اپوکسی در جرم یکسانی از ماده برای آمیزه اپوکسی مایع بیشتر می‌باشد، از این رو



شکل ۴- واکنش‌های محتمل در فرایند پخت رزین اپوکسی.

در نتیجه در مرحله‌های پایانی انرژی فعالسازی واکنش پخت افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

سینتیک پخت آمیزه‌های اپوکسی با دو جرم مولکولی گوناگون با استفاده از دستگاه گرماسنجی روبشی تفاضلی به روش دینامیکی بررسی شد. داده‌های به دست آمده از مطالعه گرمایی نشان داد که میزان گرمای آزاد شده در حین فرایند پخت آمیزه‌های اپوکسی جامد کمتر از آمیزه‌های اپوکسی مایع می‌باشد. همچنین داده‌های به دست آمده از آزمون گرماسنجی با استفاده از روش پیشرفته ویاژوکین تحلیل شد. نتیجه‌ها نشان داد که روند تغییر انرژی فعالسازی واکنش پخت آمیزه اپوکسی با جرم مولکولی پایین در کل فرایند پخت در حدود ۴۸ kJ/mol ثابت می‌ماند اما آمیزه‌های اپوکسی با جرم مولکولی بالا دارای یک روند افزایشی در انرژی فعالسازی از میزان ۳۹ kJ/mol تا ۹۴ kJ/mol هستند.

اما در آمیزه اپوکسی جامد به علت جرم مولکولی بالای رزین اپوکسی در ابتدای فرایند پخت تعداد عاملیت گروه هیدروکسیل بر روی ساختار اپوکسی زیاد می‌باشد و از همان ابتدا این عوامل اثر کاتالیستی بر روی فرایند پخت دارند و از آنجا که غلظت عامل پخت در ابتدای واکنش زیاد است سرعت واکنش در این مرحله، بیشترین مقدار خود را دارند. برای تأیید این ادعا که در آمیزه اپوکسی جامد از همان ابتدا اثر کاتالیستی دیده می‌شود می‌توان به مقایسه انرژی فعالسازی این دو آمیزه استناد کرد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که انرژی فعالسازی آمیزه اپوکسی جامد در ابتدای واکنش در حدود ۳۹ kJ/mol می‌باشد در حالی که برای آمیزه اپوکسی مایع در حدود ۴۸ kJ/mol می‌باشد. کمتر بودن انرژی فعالسازی در لحظات اولیه واکنش حاکی از آسان شدن فرایند پخت در این حالت می‌باشد. اما در مرحله‌های پایانی فرایند پخت آمیزه اپوکسی مایع، همپوشانی انرژی فعالسازی واکنش اتریفیکاسیون و پدیده نفوذپذیری، انرژی فعالسازی واکنش پخت بدون تغییر باقی می‌ماند. اما در مورد آمیزه اپوکسی جامد انرژی فعالسازی واکنش پخت در مراحل انتهایی افزایش شدیدی دارد که می‌توان به آغاز واکنش‌های اتریفیکاسیون نسبت داد اما به علت این که دانسیته اتصال عرضی آمیزه اپوکسی جامد پایین‌تر از آمیزه اپوکسی مایع است، پدیده نفوذپذیری در حدی نیست که بتواند اثر افزایش شدید انرژی فعالسازی واکنش اتریفیکاسیون را کاهش دهد

تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۵/۲۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۴/۱۳

مراجع

- [1] Ellis B., "Chemistry and Technology of Epoxy Resin", Chapman & Hall, (1993).
- [2] Ivankovic M., Incarnato L., Kenny J.M., Nicolais L., Curing Kinetics and Chemorheology of Epoxy/Anhydride System, *Journal of Applied Polymer Science*, **90**, p. 3012 (2003).
- [3] Teil H., Page S.A., Michaud V., Manson J.A.E., TTT-Cure Diagram of an Anhydride-Cured Epoxy System Including Gelation, Vitrification, Curing kinetics Model, and Monitoring of the Glass Transition Temperature, *Journal of Applied Polymer Science*, **93**, p. 1774 (2004).
- [4] Ramakrishna H.V., Rai S.P.P., Flexural S.K., Compression, Chemical Resistance, and Morphology Studies on Granite Powder-Filled Epoxy and Acrylonitrile Butadiene Styrene-Toughened Epoxy Matrices, *Journal of Applied Polymer Science*, **104**, p. 171 (2007).
- [5] Yu H., Shi Q., Jiang S., Jiang G., Preparation of Epoxy resin/CaCO₃ Nanocomposites and Performance of Resultant Powder Coatings, *Journal of Applied Polymer Science*, **101** p. 2656 (2006).
- [6] Shi Q., Wang L., Yu H., Jiang S., Zhao Z., Dong X., A Novel Epoxy Resin/CaCO₃ Nanocomposite and its Mechanism of Toughness Improvement, *Macromolecular Materials and Engineering*, **291**, p. 53 (2006).
- [7] Liu G., Zhou X., Wang J., Gao J., Qu X., Zhang L., Curing Kinetics of Diglycidyl Ether of Bisphenol a and Diaminodiphenylmethane Using a Mechanistic Model, *Macromolecular Theory and Simulations*, **15**, p. 339 (2006).
- [8] Mercado L.A., Galià G.R., M., Cádiz V., Curing Studies of Epoxy Resins with Phosphorus-Containing Amines, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **44**, p. 1676 (2006).
- [9] Starink M.J., The Determination of Activation Energy from Linear Heating Rate Experiments: A Comparison of the Accuracy of Isoconversion Methods, *Thermochimica Acta*, **404**, p. 163 (2003).
- [10] Sbirrazzuoli N., Vyazovkin S., Mititelu A., Sladic C., Vincent L., A Study of Epoxy-Amine Cure Kinetics by Combining Isoconversional Analysis with Temperature Modulated DSC and Dynamic Rheometry, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **204**, p. 1815 (2003).
- [11] Seo K.S., Kim D.S., Curing Behavior and Structure of an Epoxy/Clay Nanocomposite System, *Polymer Engineering and Science*, **46**, p. 1318 (2006).
- [12] Vyazovkin S., Some Confusion Concerning Integral Isoconversional Methods that May Result from the Paper by Budrugaec and Segal Some Methodological Problems Concerning Nonisothermal Kinetic Analysis of Heterogeneous Solid-Gas Reactions, *International Journal of Chemical Kinetics*, **34**, p. 418 (2002).
- [13] Vyazovkin S., Modification of the Integral Isoconversional Method to Account for Variation in the Activation Energy, *Journal of Computational Chemistry*, **22**, p. 178 (2001).
- [14] Vyazovkin S., Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers, *Macromolecular Rapid Communications*, **27**, p. 1515 (2006).

- [15] Vyazovkin S., Isoconversional Method to Explore the Mechanism and Kinetics of Multi-Step Epoxy Cures, *Macromolecular Rapid Communications*, **20**, p. 387 (1999).
- [16] Sbirrazzuoli N., Mititelu-Mija A., Vincent L., Alzina C., Isoconversional Kinetic Analysis of Stoichiometric and Off-Stoichiometric Epoxy-Amine Cures, *Thermochimica Acta*, **447**, p. 167 (2006).