



ارزیابی میزان فشردگی مولکولی در رزین اپوکسی پخت شده با روش پراش اشعه X

مهران جهان، مهرزاد مرتضایی*، حسن فتاحی، امیررضا پولادوند

پژوهشکده مهندسی کامپوزیت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران،

صندوق پستی ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵

mortezaee@mut.ac.ir*

چکیده

در این مقاله برای مطالعه اثر ساختار عامل پخت بر فشردگی مولکولی از روش پراش اشعه X استفاده شد. برای تایید درستی این روش، مطالعه بر روی سه نوع عامل پخت متا فیل دی آمین (m-PDA)، ارتو فیلین دی آمین (o-PDA) و ۲،۴-دی آمینو تولوئن (4,2-DAT) انجام گرفت. جهت کمتر شدن خطا نمونه ها به روش ذوبی ساخته شدند، سپس با استفاده از تکنیک پراش اشعه X (XRD) و آزمون دانسیته فشردگی مولکولی مورد مطالعه قرار گرفتند. همچنین برای بررسی تاثیر فشردگی مولکولی بر خواص مکانیکی از آزمون کشش مورد استفاده قرار گرفت. نتایج به دست آمده از آزمون های XRD و خواص مکانیکی نشان داد که فشردگی مولکولی با استحکام مکانیکی یک رابطه مستقیم دارد و با تغییر ساختار عامل پخت و افزایش فشردگی مولکولی، استحکام کششی نیز افزایش می یابد. به این صورت که فشردگی مولکولی برا اپوکسی پخت شده با o-PDA بیشترین مقدار فشردگی مولکولی و رزین پخت شده با m-PDA و 4,2-DAT به ترتیب فشردگی نسبت به o-PDA دارند و مقادیر استحکام کششی اندازه گیری شده نیز برای اپوکسی پخت شده با این عوامل پخت به ترتیب برابر ۸۴MPa، ۷۸MPa و ۷۲MPa است.

کلید واژگان: فشردگی مولکولی، رزین اپوکسی، ساختار عامل پخت، پراش اشعه X، خواص مکانیکی

۱- مقدمه

رزین های اپوکسی از جمله مهم ترین پلیمرهای گرماسخت در صنعت هستند که به دلیل تنوع خواص که این خانواده از رزین ها دارند. نسبت به سایر گرماسخت ها پر کاربردتر هستند. از این رو تحقیقات بسیاری روی خواص اپوکسی ها از جمله خواص مکانیکی آنها صورت گرفته است. عوامل بسیاری روی خواص مکانیکی رزین های اپوکسی پخت شده مؤثر هستند. از جمله این عوامل می توان به دانسیته اتصالات عرضی، ساختار مولکولی، حجم آزاد و ... اشاره کرد. یکی از این عوامل، فشردگی مولکولی است. طبق نظریه نظم محلی در یک پلیمر آمورف نواحی وجود دارند که در آنها فاصله بین لایه های زنجیرها بزرگ تر از فاصله بین لایه های یک کریستال پلیمری و کوچکتر از حالت تمام آمورف است. مقدار فشردگی در این نواحی را می توان با پارامتری بنام فشردگی مولکولی مطرح نمود. مهم ترین اطلاعات در حمایت از نظریه نظم محلی و روش برای اندازه گیری آن آزمون پراش اشعه ایکس زاویه بزرگ (WAXS) است. هاله تولید شده از پراش اشعه X، می توان به عنوان ویژگی از فشردگی مولکولی و نشان دهنده ماهیت فاز آمورف باشد. تغییرات در این نواحی نیز مانند فاز کریستال متأثر از عوامل مختلفی مانند ساختار مواد تشکیل دهنده، افزودنی، دانسیته اتصالات عرضی، دما و ... هستند. بر همین اساس در این مقاله با استفاده از آزمون پراش اشعه X به بررسی تاثیر ساختارهای مختلف عامل پخت بر فشردگی مولکولی پرداخته خواهد شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاهها

رزین اپوکسی استفاده شده در این تحقیق از نوع بیس فنل A (DGEBA) با کد تجاری EPON828 و دارای وزن اکی والان



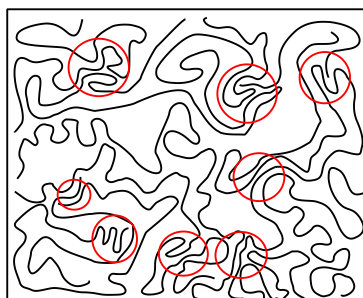
۱۸۸g/mol است. عوامل پخت مورد استفاده قرار گرفته برای پخت اپوکسی شامل متا فنیلن در آمین (m-PDA)، ارتو فنیلن در آمین (o-PDA) و ۲و۴-دی آمینو تولوئن (2,4-DAT) است. اندازه‌گیری مقدار فشردگی مولکولی با استفاده از معادله براگ صورت می‌گیرد. دستگاه XRD استفاده شده در این آزمون دارای آند مس بود و این آزمون به صورت پراش اشعه ایکس زاویه بزرگ (WAXD) با اندازه گام 0.02° و ولتاژ ۴۰kV و شدت جریان ۳۰mA انجام گرفت. همچنین آزمون دانسیته با توجه به استاندارد ASTM D 792 و در دمای اتاق اندازه‌گیری شد آزمون کشش نیز با توجه به استاندارد ASTM D 638 و با نرخ اعمال نیرو ۲mm/min اندازه‌گیری شد.

۲-۲- روش‌ها

تهیه نمونه برای این عوامل پخت به روش ذوبی صورت می‌گیرد. به این گونه که ابتدا به مقدار استوکیومتری از عامل پخت مورد نظر را ذوب کرده و سپس رزین اپوکسی را آرام آرام به آن اضافه می‌کنیم. پس از افزودن کامل رزین اپوکسی به عامل پخت ذوب شده، مخلوط حدود ۵ دقیقه حباب‌گیری می‌شود تا برای قالب‌گیری آماده گردد. به منظور پخت کامل نمونه‌ها و همچنین جلوگیری از ایجاد خطا در اندازه‌گیری فشردگی مولکولی، از یک مرحله پیش پخت در چرخه پخت نمونه‌ها استفاده شد تا زنجیره‌های پلیمر فرصت بیشتری برای آرایش پذیری داشته باشند.

۳- نتایج و بحث

آزمون پراش اشعه X متشکل از حلقه‌ها هم مرکزی است که قادر به نشان دادن نظم در درجات مختلف هستند. با توجه به مدل خوشه، الگوی WAXD نشان دهنده آرایش ویژه‌ای از زنجیره‌ها با طول و زاویه ثابت است. طبق این مدل در یک پلیمر آمورف، علاوه بر وجود حجم‌های آزاد بزرگ پراکنده در توده ماده، برخی نواحی با فواصل کم (از ۳Å تا ۵Å) وجود دارد. این نواحی فشرده مرز مشخصی ندارند و در توده ماده به صورت تصادفی توزیع شده‌اند، پراش اشعه X منتشر شده از این نواحی به صورت هاله و دارای پیکی پهن است. این پیک پهن نشان دهنده یکنواخت نبودن فاصله بین زنجیره‌ها در بین نواحی فشرده است، به عبارت دیگر در یک پلیمر آمورف با دارا بودن نظم محلی، توزیعی از فاصله بین زنجیره‌ها وجود دارد. شکل ۱ توده یک پلیمر و نواحی فشرده را به صورت شماتیک نشان می‌دهد. در یک پلیمر آمورف مقدار فاصله بین زنجیره‌ها (فشردگی مولکولی)، تعداد نواحی منظم و بازه فواصل بین زنجیره‌ها، بر خواص مکانیکی پلیمر تأثیرگذار است. بنابراین می‌توان گفت نحوه تأثیر این نواحی فشرده بر خواص مکانیکی پلیمرهای آمورف تا حدی مشابه تأثیر بلورها در پلیمرهای نیمه بلورین است.



شکل ۱: زنجیره‌های یک پلیمر آمورف همراه با نواحی فشرده

اندازه‌گیری مقدار فشردگی مولکولی را می‌توان به وسیله معادله (۱) و میانگین جدایی بین زنجیره‌ای در ماده را به وسیله معادله (۲) محاسبه کرد.

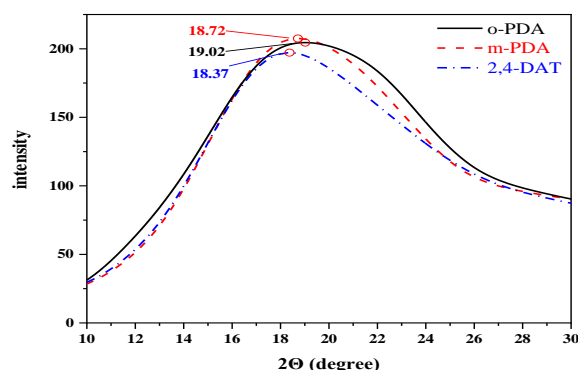


$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (۱)$$

$$[R] = \frac{5}{8} (\lambda / \sin \theta) \quad (۲)$$

$$S_p = \frac{HW = d_1 - d_2}{I} \times 1000 \quad (۳)$$

که در اینجا n مرتبه بازتاب، λ طول موج اشعه تابیده شده، θ زاویه تفرق، d فاصله در یک صفحه و $[R]$ میانگین جدایی بین زنجیره‌ای است. S_p توزیع فشردگی زنجیره‌ای، HW اندازه پهنای پیک در نیمه شدت منتشر شده و I برابر با مقدار شدت پیک است. در شکل ۲ پیک‌های منتشر شده اپوکسی پخت شده با سه عامل پخت مختلف نشان داده شده است. شدت پیک XRD منتشر شده از اپوکسی پخت شده، متأثر از مقدار نظم محلی در توده اپوکسی است. شکل ۲ نشان می‌دهد که شدت پیک اپوکسی پخت شده با عامل پخت m-PDA بیشتر از سایر سامانه‌ها است. بنابراین ساختار شبکه اپوکسی پخت شده با m-PDA بیشتر از دو سامانه دیگر، توانایی منظم بودن دارد که دلیل آن قرار گرفتن عامل آمینی در موقعیت متا است که کمترین ازدحام فضایی را نسبت به دو عامل پخت دیگر دارد. قرارگیری عامل‌های واکنش‌دهنده آمینی در موقعیت متا، سبب شده تا پس از واکنش، صفحات گروه‌های آروماتیک با نظم بهتری نسبت هم قرار گیرند که موجب بیشتر شدن تمایل به نظم و فشردگی مولکولی در این عامل پخت نسبت به دو عامل دیگر می‌شود. اما در عامل پخت o-PDA به دلیل قرارگیری دو عامل واکنش‌دهنده آمینی در موقعیت ارتو، سبب کاهش تمایل به منظم شدن به دلیل ایجاد مزاحمت فضایی شده است. رزین پخت شده با عامل 2,4-DAT دارای کمترین شدت نسبت به سایر سامانه‌هاست. وجود استخلاف متیلی در ساختار عامل پخت باعث بی نظمی در ساختار شبکه شده است که سبب مشکل‌تر شدن تشکیل ساختارهای منظم فضایی می‌شود. بنابراین پیک منتشر شده از اپوکسی پخت شده با 2,4-DAT نسبت به دو سامانه دیگر از شدت کمتری برخوردار است.



شکل ۲: منحنی XRD برای رزین اپوکسی پخت شده با سه عامل پخت: o-PDA، m-PDA و 2,4-DAT.

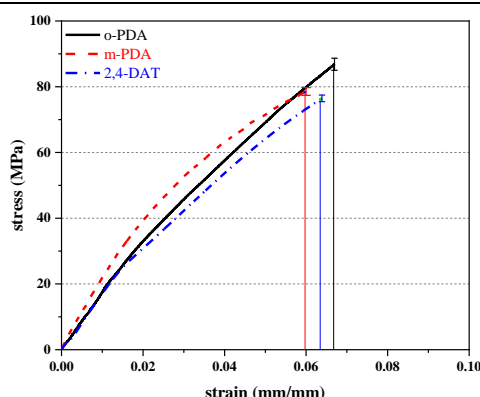
مقادیر دانسیته اندازه‌گیری شده برای اپوکسی پخت شده با هر سه عامل پخت در جدول ۱ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که مقدار دانسیته با کاهش مقدار فاصله بین زنجیره‌ها، افزایش می‌یابد. بنابراین دانسیته را می‌توان معیاری از فشردگی مولکولی دانست و برای اندازه‌گیری تقریبی فشردگی مولکولی از آن استفاده کرد. افزایش دانسیته را نیز می‌توان تاییدی نتایج XRD دانست. مقادیر میانگین فاصله بین زنجیره‌ای و توزیع فشردگی مولکولی در جدول ۱ قابل مشاهده است. مشاهده می‌شود که اپوکسی پخت شده با عامل پخت m-PDA دارای توزیع باریکتری نسبت به سایر سیستم‌هاست. زیرا همانطور که اشاره شد شبکه تشکیل شده با عامل پخت m-PDA تمایل بیشتری برای تشکیل ساختارهای منظم دارد بنابراین در حین پخت سیستم به سمت تشکیل ساختارهای منظم با اندازه معین پیش می‌رود. در شکل ۳ نیز مشاهده می‌شود که استحکام کششی با کاهش در فشردگی مولکولی کاهش یافته است که نشان از تأثیر مستقیم فشردگی مولکولی بر استحکام کششی است. همچنین مدول کششی نیز به تمایل ماده



به تشکیل ساختارهای منظم بستگی دارد و با افزایش شدت پیک XRD و کاهش توزیع فشردگی مولکولی، مدول کششی افزایش می‌یابد.

جدول ۱: خصوصیات رزین اپوکسی پخت شده با سه نوع عامل پخت آمینی آروماتیک.

Density (kg/m ³)	(HW/I)*1000 (nm)	[R] (Å)	d-space (Å)	عامل پخت
۱۲۰۰	۱/۵۵	۵/۸۲	۴/۶۶	o-PDA
۱۲۰۸	۱/۴۹	۵/۹۱	۴/۷۳	m-PDA
۱۱۹۳	۵/۸۳	۶/۰۳	۴/۸۲	2,4-DAT



شکل ۳: نمودار تنش-کرنش رزین DGEBA پخت شده با سه عامل پخت: o-PDA، m-PDA و 2,4-DAT.

۴- نتیجه‌گیری

بررسی اثر ساختارهای عوامل پخت o-PDA، m-PDA و 2,4-DAT بر فشردگی مولکولی با استفاده از تکنیک XRD و دانسیته نشان داد که تغییر در موقعیت عامل واکنش دهنده آمینی روی حلقه بنزن از موقعیت متا به ارتو سبب افزایش فشردگی مولکولی و کاهش تعداد نواحی منظم در تویده پلیمر می‌شود. همچنین افزوده شدن استخلاف در ساختار عامل پخت سبب افزایش فاصله بین زنجیره‌ای و کاهش فشردگی مولکولی می‌گردد. نتایج از مون کشش نیز نشان داد که فشردگی مولکولی بر استحکام کششی تاثیرگذار است و با آن رابطه مستقیم دارد. همچنین مقدار مدول کششی نیز به تمایل به نظم و توزیع فاصله بین زنجیره‌ای بستگی دارد و با افزایش تمایل به نظم و یا کاهش توزیع فشردگی مدول کششی افزایش می‌یابد.

مراجع

- [1] Grishchuk, S., Schmitt, S., Vorster, O. & Karger-Kocsis, J. (2012). Structure and Properties of Amine-Hardened Epoxy/Benzoxazine Hybrids: Effect of Epoxy Resin Functionality. *Journal of applied polymer science*, 124, 2824-2837.
- [2] Guo, H., Li, Y., Zheng, J., Gan, J., Liang, L., Wu, K. & Lu, M. (2015). Reinforcement in The Mechanical Properties of Shape Memory Liquid Crystalline Epoxy Composites. *Journal of applied polymer science*, 132, 42616-42716
- [3] Kwon, S. C., Adachi, T., Araki, W. & Yamaji, A. (2006). Thermo-Viscoelastic Properties of Silica Particulate-Reinforced Epoxy Composites: Considered in Terms of The Particle Packing Model. *Acta materialia*, 54, 3369-3374.
- [4] Pan, G., Du, Z., Zhang, C., Li, C., Yang, X. & Li, H. (2007). Effect of Structure of Bridging Group on Curing and Properties of Bisphenol-A Based Novolac Epoxy Resins. *Polymer journal*, 39, 478-487.
- [5] Kumar, S. & Adams, W. W. (1987). Structural Studies of Epoxy Resins, Acetylene Terminated Resins and Polycarbonate. *Polymer*, 28, 1497-1504.