



مطالعه واکنش پخت Epoxy/ Dicy در نسبت کمتر از استوکیومتری با استفاده از تکنیک FT-IR

سوگند جعفری، مهرزاد مرتضایی*، ایرج امیری امرایی و امیررضا پولادوند

تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، پژوهشکده مهندسی کامپوزیت، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۵۸۷۵_۱۷۷۴

*mortezaee@mut.ac.ir, mhrmorteza@gmail.com

چکیده

در فرآیند تولید پیش‌آغشته، دی سیان دی آمید (Dicy) به طور گسترده به عنوان یک عامل پخت تاخیری در سیستم‌های پخت دما بالا، برای رزین اپوکسی مورد استفاده قرار می‌گیرد. مسئله اصلی این پژوهش در گام اول نامشخص بودن نسبت عامل پخت جهت دستیابی به پخت ۱۰۰ در صد در غیاب شتاب دهنده، در سیستم پخت اپوکسی/دایسی است. بدین منظور دایسی در چهار در صد وزنی مختلف و کمتر از نسبت استوکیومتری، ۱۲ phr و ۱۰، ۸، ۶ به رزین اپوکسی اضافه شد و بر اساس آزمون DSC، تکمیل فرآیند پخت به ازای ۸ phr عامل پخت در دمای ۲۲۰ درجه گزارش شد. گام دوم مسئله، نامشخص بودن علت تکمیل واکنش پخت، به ازای مقادیر کمتر از نسبت استوکیومتری عامل پخت می‌باشد که هدف از این پژوهش تعیین و تحلیل گروه‌های عاملی تولید یا مصرف شده حین واکنش پخت و محاسبه‌ی در صد پیشرفت واکنش با استفاده از تکنیک FT-IR است.

کلید واژگان: درصد پخت، اپوکسی دایسی، نسبت استوکیومتری، طیف سنجی FT-IR

۱- مقدمه

امروزه استفاده از پیش‌آغشته‌ها در ساخت کامپوزیت‌ها در صنایع مختلف از جمله هوافضا، نظامی و حمل و نقل حائز اهمیت است. پیش‌آغشته‌ها موادی واسطه هستند که از آغشتن یک جزء تقویت کننده مانند الیاف کربن به یک رزین مانند اپوکسی به دست می‌آیند و با استفاده از آنها می‌توان به خواص بالا و وزن کم قطعات کامپوزیتی دست یافت. دی سیان دی آمید یا سیانوگوانیدین یکی از اولین عامل‌های پخت رزین اپوکسی است که بدلیل غیرقابل حل بودنش در رزین اپوکسی در دمای محیط، به عنوان یک عامل پخت تاخیری در نظر گرفته می‌شود. به طور کلی سینتیک پخت و مکانیسم واکنش پخت در سیستم اپوکسی دایسی، تحت تاثیر عوامل زیادی از جمله: دمای پخت، جرم مولکولی رزین اپوکسی، شتاب دهنده و نسبت اپوکسی به دایسی است [۱]. باتوجه به اینکه وزن اکسی والان اپوکسی (EEW) ۱۸۰ گرم بر مول و وزن مولی دایسی ۸۴ گرم بر مول است، محاسبات استوکیومتری نشان می‌دهد که از نظر تئوری به ازای هر ۱۰۰ گرم اپوکسی ۱۲ گرم دایسی نیاز است تا تمام گروه‌های اپوکسی به طور کامل وارد واکنش شوند. از طرفی آزمون DSC نشان می‌دهد که کسر وزنی یا مقدار مناسب دایسی کمتر از مقدار بدست آمده از نسبت استوکیومتری و محاسبات تئوری است. هدف از این پژوهش، مطالعه و بررسی روند پیشرفت واکنش برای درک و اثبات نظریه‌ی بالا می‌باشد. در این تحقیق، ابتدا با استفاده از آزمون DSC، دما و حداقل کسر وزنی بهینه برای دستیابی به پخت ۱۰۰ در صد به دست می‌آید و در ادامه نمونه‌هایی با کسر وزنی‌های مختلف و کمتر از نسبت استوکیومتری از عامل پخت فرموله می‌شوند تا تولید و مصرف گروه‌های عاملی مختلف در طول واکنش پخت توسط آزمون طیف سنجی FT-IR تعیین شود.

۲- بخش تجربی

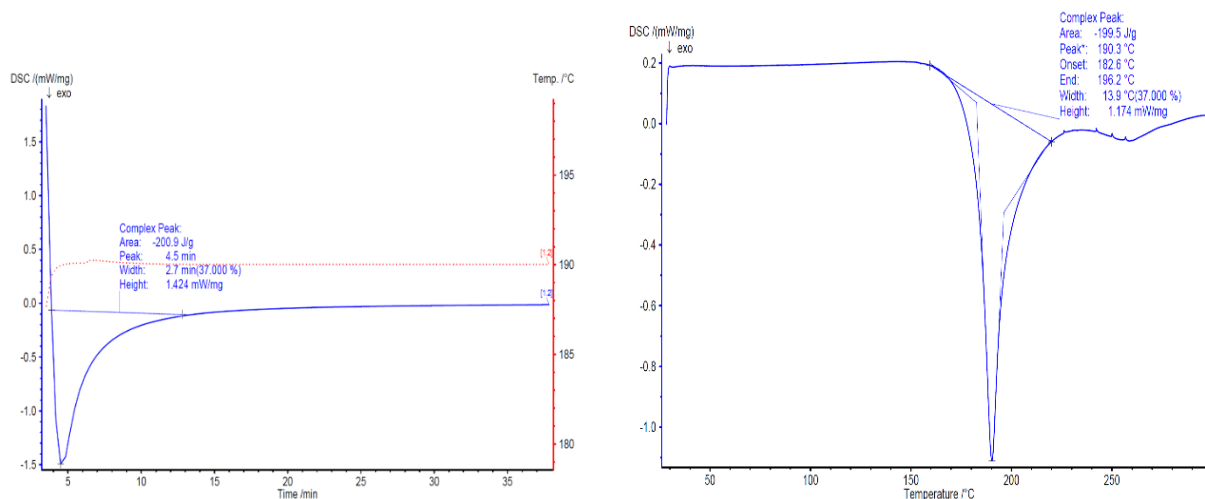
در این تحقیق از رزین اپوکسی Epon 828 با EEW= 180 gr/mol و عامل پخت دایسی با وزن مولکولی ۸۴ gr/mol استفاده شد. برای ساخت نمونه‌ها، دایسی در حالت پودری در چهار در صد وزنی مختلف ۱۲ phr و ۱۰، ۸، ۶ به رزین اپوکسی به مدت ۶ ساعت



تحت همزن مکانیکی مخلوط شد. جهت بررسی شرایط واکنش پخت از آزمون DSC استفاده شد و آزمون طیف سنجی FT-IR جهت بررسی روند واکنش پخت استفاده شد. برای این منظور، نمونه‌های ساخته شده برای آزمون FT-IR روی قرص KBr به مدت ۲ ساعت در کوره‌ای با دمای ۲۲۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند تا فرایند پخت آن‌ها تکمیل شود.

۳- نتایج و بحث

مطابق نمودار DSC دینامیک (شکل ۱) از نمونه‌ی ۱۲ phr دایسی، گرمای حاصل از واکنش ۵ J/gr به دست آمد که در مقایسه با نتایج سایر مقالات، بیانگر تکمیل واکنش پخت است. مطابق این نمودار دمای واکنش در محدوده‌ی ۱۸۲ تا ۲۲۰°C می‌باشد.



شکل ۱. نمودار DSC دینامیک اپوکسی با ۱۲ phr دایسی

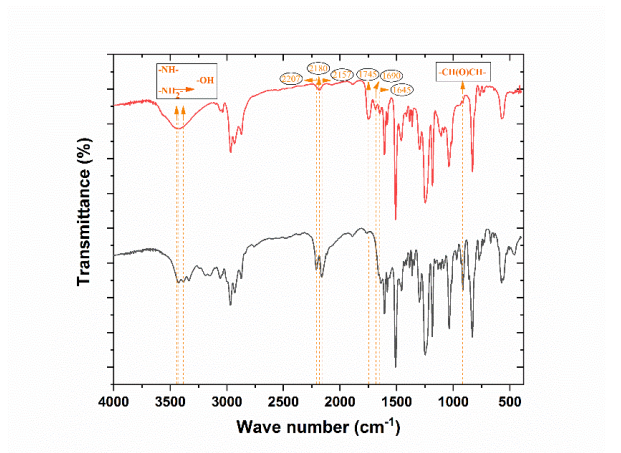
شکل ۲. نمودار DSC ایزوترمال اپوکسی و ۸ phr دایسی در دمای ۱۹۰°C

آزمون DSC ایزوترمال برای نمونه‌ی ۸ phr در دمای ۱۹۰°C انجام شد (شکل ۲) و همانطور که مشاهده می‌شود گرمای واکنش در حدود ۲۰۰ J/gr است که در تطابق با آزمون دینامیک نمونه‌ی ۱۲ phr برای پخت کامل می‌باشد. این آزمون نشان داد که به ازای مقدار ۸ phr از عامل پخت، علیرقم اینکه کمتر از نسبت استوکیومتری است، برای پخت کامل رزین اپوکسی کافی است. در ادامه نمونه‌های مختلف با نسبت‌های کمتر از استوکیومتری ساخته شده و روند واکنش پخت با استفاده از آزمون FT-IR بررسی شد. به طور کلی غلظت یک پیوند را می‌توان براساس شدت پیک عبور و همچنین سطح زیر پیک هر گروه تعیین کرد [۲ و ۳]. سه پیک مربوط به گروه‌های اپوکسی، دایسی و هیدروکسیل را می‌توان به عنوان معیاری از انجام واکنش پخت در نظر گرفت و روند پیشرفت واکنش پخت را با توجه به تغییر شدت این پیک‌ها بررسی کرد. پیک موجود در ناحیه‌ی 915 cm^{-1} مربوط به حلقه‌ی اپوکسی است [۴]. از مقایسه‌ی تغییرات شدت پیک‌ها در نمونه‌های قبل و بعد از پخت مشاهده می‌شود که در نمونه‌ی ۶ phr دایسی، حتی بعد از پخت، حدود ۱۰٪ از گروه‌های اپوکسی واکنش نداده در سیستم باقی مانده است؛ اما از نمونه‌ی ۸ phr دایسی، پیک حلقه‌ی اپوکسی در 916 cm^{-1} حذف شده است، که این بیانگر وجود مقدار کافی عامل پخت در سیستم و واکنش آن با تمام اپوکسی است که واکنش پخت را تکمیل کرده است (شکل ۳ و ۴).

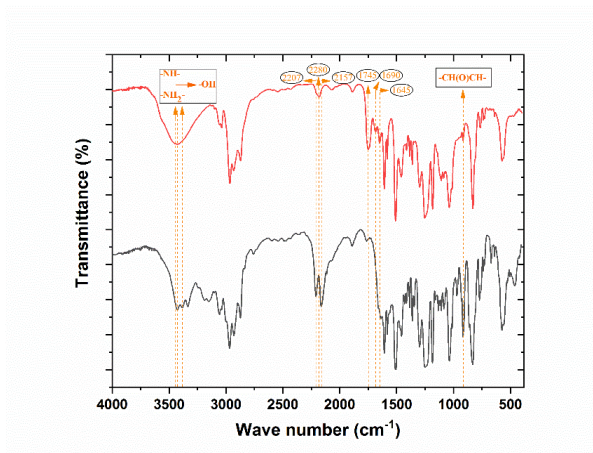
همچنین پیک پهنی در ناحیه‌ی 3422 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به گروه هیدروکسیل است [۴]. این گروه از طریق حمله‌ی هیدروژن فعال آمین‌های نوع اول و دوم (در ناحیه‌ی 3422 cm^{-1} و 3380 cm^{-1} قبل از پخت) در دایسی به حلقه‌ی اپوکسی تشکیل می‌شود که تشکیل آن را نیز می‌توان به عنوان معیاری از انجام واکنش پخت ارزیابی کرد [۵ و ۶]. علاوه براین، پیک دوقلوی موجود در



ناحیه‌ی ۲۲۱۰ و ۲۱۶۵ به گروه سیانو و (N=C=C) در دایسی قبل از پخت و پیک موجود در ناحیه‌ی بین ۲۱۸۰ و ۲۱۹۰ به تشکیل دایسی آلکیل شده و مصرف آن طی واکنش پخت نسبت داده می‌شود [۱].



شکل ۴. طیف FT-IR نمونه EP-D 8phr قبل و بعد از پخت



شکل ۳. طیف FT-IR نمونه EP-D 6phr قبل و بعد از پخت

مطابق شکل ۳ و ۴ مشاهده می‌شود که پیک دوقلوی موجود در حوالی محدوده‌ی مذکور در دایسی، بعد از پخت از نمونه‌ی ۸ phr به بعد حذف شده و پیک سیانو با پیشرفت و تکمیل واکنش پخت توسط پیک در ناحیه‌ی بین ۲۱۸۰ و ۲۱۹۰ جایگزین شده است. همچنین تشکیل پیوندهای جدید در ناحیه‌ی ۱۷۵۰ و ۱۶۹۰ به ترتیب مربوط به ۲-اکسازولیدون و گوانیل اوره است [۱]. پیک موجود در ناحیه‌ی ۱۶۵۰ و ۱۰۱۱ نیز مربوط به پیوند ایمینو و پیوند اتری است [۴]. مطابق شکل ۳ و ۴ پیک‌های جدیدی بعد از واکنش پخت با عدد موجی (۱۷۴۶، ۱۶۸۵ و ۱۶۴۹) تشکیل شده‌اند که بیانگر واکنش دایسی با اپوکسی است. در این پژوهش درصد تبدیل واکنش پخت بر اساس تغییرات مساحت زیر پیک گروه‌های مختلف با استفاده از معادله‌ی زیر محاسبه شد تا به عنوان معیاری از واکنش پخت بررسی شوند.

$$\alpha_t = 1 - \frac{(A_{916})_t}{(A_{916})_0} \quad (1)$$

جدول ۲. مساحت پیک سایر گروه‌های مشخصه

Code Name Wave no	EP-D6		EP-D8		EP-D12	
	t=0	t=2	t=0	t=2	t=0	t=2
1745	-	659.85	-	396.32	-	200.73
1645	-	139.54	-	80.08	-	73.25
1680	-	114.02	-	51.12	-	18.55
3420 to 3440	3719	7973.07	1916.12	4242.52	2713.27	3556.6
2207	228.37	-	161.71	-	219.57	-
2157	631.89	-	424.18	-	595.87	-
2180	-	355.78	-	160.23	-	1095.63

جدول ۱. مساحت پیک و درصد پخت اپوکسی

Sample code	Area (916) in t=0	Area (916) in t=2	DOC (%)
EP-D6	1142.76	95.04	91%
EP-D8	673.92	-	100
EP-D10	764.63	-	100
EP-D12	646.38	-	100



بنابراین مساحت زیر پیک عبور و درصد تبدیل گروه اپوکسی قبل و بعد از پخت در چهار نمونه محاسبه شده است (جدول ۱). همچنین مساحت زیر پیک سایر گروه‌های مشخصه برای مقایسه مقدار عددی آن‌ها در نمونه‌های مختلف محاسبه شده که براساس آن‌ها می‌توان در مورد مقدار تولیدی و مصرفی گروه‌ها بحث کرد (جدول ۲). با توجه به اینکه پس از اتمام گروه‌های آمینی دایسی در نمونه‌ی ۶ phr هم مقداری گروه‌های اپوکسی واکنش نداده باقی مانده است و هم گروه هیدروکسیل زیادی از واکنش قبل تولید شده است، همچنین چون شدت پیک اتری در نمونه‌ها قبل و بعد از پخت ثابت است، مشخص می‌شود که شاهدهی برای انجام واکنش‌های اتری شدن و هموپلیمریزاسیون در سیستم پخت اپوکسی دایسی وجود ندارد.

۴- نتیجه گیری

براساس محاسبات تئوری و نسبت استوکیومتری، مقدار ۱۲ phr از دایسی واکنش پخت اپوکسی را تکمیل می‌کند اما در این تحقیق مقادیر کمتر از نسبت استوکیومتری عامل پخت برر سی شد و نتایج DSC نشان داد که رزین اپوکسی با نسبت ۸ phr از عامل پخت دایسی که کمتر از مقدار استوکیومتری است واکنش پخت را به ۱۰۰ درصد می‌رساند. نتایج بدست آمده از آزمون FT-IR علاوه بر اینکه با نتایج حاصل از آزمون DSC مطابقت داشت، دلیل تکمیل واکنش پخت را از طریق تعیین گروه‌های عاملی تولید یا مصرف شده حین واکنش پخت در نمونه‌ی ۸ phr نیز تشریح کرد.

مراجع

- [1]. Hong, S. G. & Wu, C. S. (1998). DSC and FTIR analyses of the curing behavior of epoxy/dicy/solvent systems on hermetic specimens. *Thermochemical Acta*, 316, 167-175.
- [2]. Kumar, S. A. & Denchev, Z. (2009). Development and characterization of phosphorus-containing siliconized epoxy resin coatings. *Progress in Organic Coatings*, 66, 1-7.
- [3]. Bhattacharyya, A. S., Kumar, S., Sharma, A., Kumar, D., Patel, S. B., Paul, D., Dutta, P. P., Bhattacharjee, G., Metallization, A. P. J. (2017). Treatment of bismaleimide. *High Performance Polymers*, 29, 816-826.
- [4]. Tiefenthaller, R., Fluch, R., Strauß, B & Hild, S. (2017). Thermal Stability and Lifetime Prediction of an Epoxide Adhesive System. *Springer Series in Materials Science*, 247, 297-311
- [5]. Hong, S. G. & Wu, C. S. (2000). DSC and FTIR analyses of the curing behavior of epoxy/dicy/solvent systems on hermetic specimens. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 59, 711-719.
- [6]. Wu, F., Zhou, X. & Yu, X. (2018). Reaction mechanism, cure behavior and properties of a multifunctional epoxy resin, TGDDM, with latent curing agent dicyandiamide. *RSC advances*, 15, 8248-8258.