# مطالعه واکنش پخت Dicy /Epoxy 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 1774\_15875

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

**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 100 درصد در غیاب شتاب دهنده، در سیستم پخت اپوکسی/ دایسی است. بدین منظور دایسی در چهار درصد وزنی مختلف و کمتر از نسبت استوکیومتری، phr12و 10، 8، 6 به رزین اپوکسی اضافه شد و بر اساس آزمون DSC، تکمیل فرآیند پخت به ازای phr8 از عامل پخت در دمای 220 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 درصد پیشرفت واکنش با استفاده از تکنیک FT-IR است.

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

**1- 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 [1].

باتوجه به اینکه وزن اکی والان اپوکسی (EEW) 180 گرم بر مول و وزن مولی دایسی 84 گرم برمول است، محاسبات استوکیومتری نشان می­دهد که از نظر تئوری به ازای هر 100 گرم اپوکسی 12 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 100 درصد 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.

**2- بخش تجربی**

در این تحقیق از رزین اپوکسی Epon 828 با EEW= 180 gr/molو عامل پخت دایسی با وزن مولکولی gr/mol 84 استفاده شد. برای ساخت نمونه­ها، دایسی در حالت پودری در چهار درصد وزنی مختلف phr12و 10، 8، 6 با رزین اپوکسی به مدت 6 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 2 ساعت در کوره­ای با دمای 220 درجه سانتیگراد قرار گرفتند تا فرایند پخت آن­ها تکمیل شود.

**3- نتايج و بحث**

مطابق نمودار DSC دینامیک (شکل 1) از نمونه­ی phr 12دایسی، گرمای حاصل از واکنش J/gr 5. 199به دست آمد که در مقایسه با نتایج سایر مقالات، بیانگر تکمیل واکنش پخت است. مطابق این نمودار دمای واکنش در محدوده­ی 182 تا C220º می­باشد.

|  |  |
| --- | --- |
| C:\Users\ASUS1\Desktop\DSC Dynamictif.tif | C:\Users\ASUS1\Desktop\DSC Isothermaltif.tif |
| شکل1. نمودارDSC دینامیک اپوکسی با phr12دایسی | شکل2. نمودارDSC ایزوترمال اپوکسی و phr8 دایسی در دمای C190º |

آزمون DSC ایزوترمال برای نمونه­ی phr 8 در دمای C190º انجام شد (شکل 2) و همانطور که مشاهده می­شود گرمای واکنش در حدود J/gr 9/200 است که در تطابق با آزمون دینامیک نمونه­ی phr 12 برای پخت کامل می­باشد. این آزمون نشان داد که به ازای مقدار phr 8 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[2 و 3]. 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 cm-1915 مربوط به حلقه­ی اپوکسی است[4]. از مقایسه­ی تغییرات شدت پیک­ها در نمونه­های قبل و بعد از پخت مشاهده می­شود که در نمونه­ی phr 6 دایسی، حتی بعد از پخت، حدود %10 از گروهای اپوکسی واکنش نداده در سیستم باقی مانده است؛ اما از نمونه­ی phr 8 دایسی، پیک حلقه­ی اپوکسی در cm-1 916 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 3و4).

همچنین پیک پهنی در ناحیه­یcm-1 3422 مشاهده می‌شود که مربوط به گروه هیدروکسیل است[4]. این گروه از طریق حمله­ی هیدروژن فعال آمین­های نوع اول و دوم (در ناحیه­یcm-1 3422و 3380 قبل ازپخت) در دایسی به حلقه­ی اپوکسی تشکیل می­شود که تشکیل آن را نیز می­توان به عنوان معیاری از انجام واکنش پخت ارزیابی کرد [5 و 6]. علاوه براین، پیک دوقلوی موجود در ناحیه­ی 2210 و 2165 به گروه سیانو و (N=C=C) در دایسی قبل از پخت و پیک موجود در ناحیه­ی بین 2180 و 2190 به تشکیل دایسی آلکیله شده و مصرف آن طی واکنش پخت نسبت داده می­شود [1].

|  |  |
| --- | --- |
| شکل3. طیف FT-IR نمونه EP-D 6phr قبل و بعداز پخت C:\Users\ASUS1\Desktop\esfahan\amiir\6phr.tif | C:\Users\ASUS1\Desktop\esfahan\amiir\8 phr.tifشکل4. طیف FT-IR نمونه EP-D 8phr قبل و بعداز پخت |

مطابق شکل 3و4 مشاهده می­شود که پیک دوقلوی موجود در حوالی محدوده­ی مذکور در دایسی، بعداز پخت از نمونه­ی phr 8 به بعد حذف شده و پیک سیانو با پیشرفت و تکمیل واکنش پخت توسط پیک در ناحیه­ی بین 2180 و 2190 جایگزین شده است. همچنین تشکیل پیوند­های جدید درناحیه­ی1750و 1690 به ترتیب مربوط به 2-اکسازولیدون و گوانیل اوره است[1]. پیک موجود در ناحیه­ی 1650و 1011 نیز مربوط به پیوند ایمینو و پیوند اتری است[4]. مطابق شکل3و4 پیک­های جدیدی بعد از واکنش پخت با عدد موجی) 1746، 1685 و 1649 (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.

|  |  |
| --- | --- |
| (1) |  |

|  |  |
| --- | --- |
| جدول1. مساحت پیک و درصد پخت اپوکسی | جدول2. مساحت پیک سایر گروه­های مشخصه |
| |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | | 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 | | |  |  |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | 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 | |

بنابراین مساحت زیر پیک عبور و درصد تبدیل گروه اپوکسی قبل و بعداز پخت در چهار نمونه محاسبه شده است (جدول1). همچنین مساحت زیر پیک سایر گروه­های مشخصه برای مقایسه مقدار عددی آن­ها در نمونههای مختلف محاسبه شده که براساس آن­ها می­توان درمورد مقدار تولیدی و مصرفی گروه­ها بحث کرد (جدول2).

با توجه به اینکه پس از اتمام گروه­های آمینی دایسی در نمونه­ی phr 6 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 شاهدی برای انجام واکنش­های اتری شدن و هموپلیمریزاسیون در سیسیتم پخت اپوکسی دایسی وجود ندارد.

**4-نتیجه گیری**

براساس محاسبات تئوری و نسبت استوکیومتری، مقدار phr 12 از دایسی واکنش پخت اپوکسی را تکمیل می­کند اما در این تحقیق مقادیر کمتر از نسبت استوکیومتری عامل پخت بررسی شد و نتایج DSC نشان داد که رزین اپوکسی با نسبت phr 8 از عامل پخت دایسی که کمتر از مقدار استوکیومتری است واکنش پخت را به 100درصد 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 phr 8 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.