



مطالعه سینتیک پخت رزین اپوکسی با استفاده از دی آمین آروماتیک جدید.

سمیه خوشخوی سیار^{1*}، حسین بهمدی²، محمد برغمندی³

قوچان، ایران. 1- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قوچان، گروه شیمی،

Email: somayeh_khoshkhou@yahoo.com

2- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مشهد، گروه شیمی، مشهد، ایران.

Email: behmadi@mshdiau.ac.ir

3- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد سبزوار، گروه علوم پایه، سبزوار، ایران.

Email: m.barghamadi@iaus.ac.ir

چکیده:

مواد ترموست بطور گسترده‌ای در کاربردهای صنعتی روزمره وارد شده‌اند. در میان مواد ترموست رزینهای اپوکسی به علت چسبندگی عالی و خواص دی‌الکتریک مناسب زیاد مورد توجه بوده‌اند و به همین خاطر مطالعه پخت رزین اپوکسی با عوامل پخت مختلف بطور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است. در این تحقیق دی آمین آروماتیک بر پایه کربازول و کینوکسالین سنتز و بعد از شناسایی به عنوان عامل پخت رزین DGEBA مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز سینتیکی واکنش پخت با استفاده از مد دینامیک DSC انجام و مقادیر پارامتر سینتیکی انرژی فعال-سازی با استفاده از روشهای غیر ایزوترمال مختلف از جمله کیسینجر، ازاولا محاسبه شد. این مقادیر به ترتیب برای روش کیسینجر، 89/44 کیلوژول بر مول و برای روش ازاولا، 91/38 کیلوژول بر مول محاسبه شد.

واژه های کلیدی: سینتیک، رزین اپوکسی، پخت پلیمر، DSC، دی آمین آروماتیک.

1- مقدمه:

رزینهای اپوکسی بعد از گرماسخت شدن بخاطر خواص منحصربه‌فردشان بطور گسترده به عنوان پوشش و همچنین در کاربردهای ساختمانی مورد استفاده قرار می‌گیرند. اکثر رزینهای اپوکسی بواسطه دانسیته شبکه‌ای شدن بالا و اسکلت آروماتیک، موادی سخت و شکننده می‌باشند [1]. عوامل پخت مختلفی که مورد استفاده قرار می‌گیرند، بستگی به نوع کاربرد محصول و فرایند تولید آن دارد و خواص پلیمر گرماسخت حاصل تحت تاثیر ساختار رزین اپوکسی و عامل پخت قرار می‌گیرد [2-3]. عوامل پخت آروماتیک باعث افزایش پایداری حرارتی، مقاومت شیمیایی و خواص مکانیکی رزین پخت شده می‌شوند. عموماً برای مطالعه سینتیک واکنش‌ها، بر پایه معادله آرنیوس با بهره‌گیری از مدل سینتیکی مناسب، پیشرفت واکنش را به صورت تابعی از زمان (در دمای ثابت) و یا برای زمانی که دما با سرعت مشخصی تغییر می‌کند، مورد مطالعه قرار می‌دهند.

سینتیک واکنش پخت رزینهای اپوکسی با استفاده از تکنیکهای مختلف از جمله طیف‌سنجی FT-IR و همچنین آنالیز حرارتی DSC مورد مطالعه قرار می‌گیرد. خصوصیات سینتیکی رزینهای گرماسخت یکی از مسائل اساسی برای فهم بهتر ارتباط بین



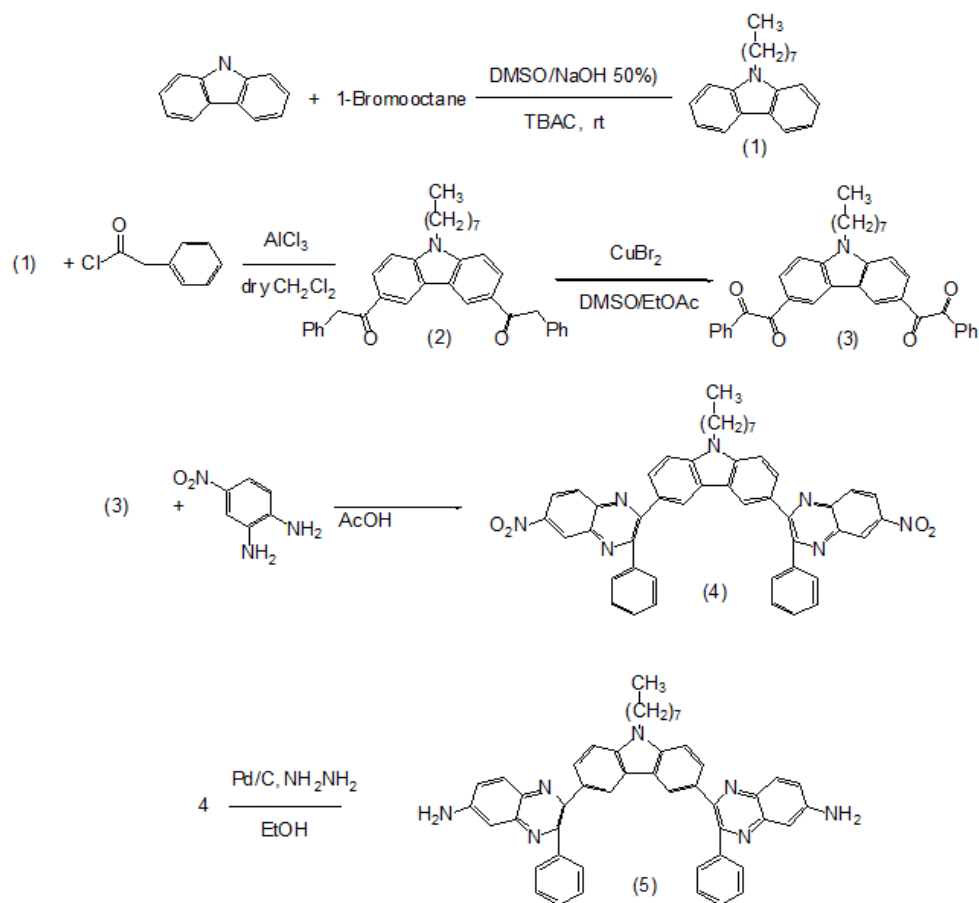
ساختار، خواص و فرایندشدن، برای تولید و استفاده آنها به عنوان کامپوزیتهای با عملکرد بالا می‌باشند. DSC به طور وسیعی برای مطالعه سینتیک پخت سیستمهای گرماسخت بدلائل مختلفی از جمله پیش‌بینی زمان ماند (shelf life) و شرایط فرایندشدن ایده‌آل، مورد استفاده قرار می‌گیرد. در بررسی سینتیکی که با بهره‌گیری از DSC انجام می‌گیرد، متناسب بودن جریان با سرعت واکنش اساسی‌ترین فرضیه به شمار می‌رود. انرژی فعال‌سازی، فاکتور فرکانس و ثابت سرعت، پارامترهای مفیدی برای مطالعه کاربردهای اپوکسی می‌باشند، این داده‌های سینتیکی اطلاعاتی را برای چرخه‌های پخت رزین‌های اپوکسی فراهم کرده و توانایی رزین پخت شده اپوکسی را بعد از استفاده تضمین می‌کند [1].

در این پروژه، ابتدا دی‌آمین آروماتیکی بر پایه کربازول و کینوکسالین سنتز و بعد از شناسایی به عنوان عامل پخت رزین دی-گلیسیدیل اتر بیس فنل A (DGEBA) با استفاده از روش دینامیک DSC مورد استفاده قرار گرفت.

2- بخش تجربی —

2-1- سنتز دی‌آمین کینوکسالین —

سنتز این عامل پخت در 5 مرحله مطابق مکانیسم نشان داده شده در طرح 1 انجام می‌گیرد، مرحله اول شامل واکنش افزایشی یک مول اکتیل به موقعیت 9 (N) کربازول می‌باشد. این عمل از طریق واکنش بین کربازول و 1- برمواکتان در حضور محلول سود و در حلال DMSO انجام و 9- اکتیل کربازول سنتز می‌شود. مرحله دوم شامل افزایش 2- فنیل استیل کلرید به ترکیب 9- اکتیل کربازول طی واکنش آسیلاسیون فریدل - کرافتس در حضور کلرید آلومینیوم می‌باشد سپس مرحله بعد شامل اکسیداسیون ترکیب شماره (2) در حضور مس (II) برمید می‌باشد. مرحله چهارم واکنش افزایشی ترکیب شماره (3) با 4- نیتروفنیل دی‌آمین می‌باشد که این واکنش منجر به تشکیل حلقه کینوکسالین می‌شود. مرحله نهایی شامل واکنش احیا ترکیب 4) 3و 6- بیس (2- 4- نیتروفنیل (4- فنیل کینوکسالین- 5- ایل)- 9- اکتیل - کربازول توسط هیدرازین هیدرات در حضور پالادیوم/کربن و در حلال اتانول می‌باشد که دی‌آمین مربوطه سنتز می‌شود.



طرح (1): مراحل سنتز دی آمین کینوکسالین

2-2- تهیه ترموگرام های دینامیک DSC¹

به منظور بهبود حلالیت و تهیه مخلوطهای هموزن، عوامل پخت تهیه شده بعد از خشک شدن، به طور کامل پودر می شود. سطح الحاق عامل پخت می تواند بر اساس تعداد اتمهای هیدروژن فعال در عامل پخت و وزن اکی والان اپوکسی تعیین شود. برای وزن مولکولی عامل پخت حدود 711g/mol و تعداد اتمهای هیدروژن برابر با 97 گرم از این دی آمین برای 100 گرم رزین اپوکسی نیاز است. جهت آزمایش مقدار یک گرم از رزین اپوکسی را به دقت وزن نموده و سپس به آن مقادیر استوکیومتری از عامل پخت افزوده و مخلوط را خوب هم زده تا مایع ویسکوز به دست آید. باید دقت شود در حین هم زدن هیچ حبابی درون مایع ایجاد نشود.

¹. Differential Scanning Calorimetry



تقریباً 5 میلی گرم مخلوط را برداشته و درون ظرف آلومینیومی مخصوص برای نمونه در دستگاه DSC قرارداده و سپس با قرار دادن درپوش آن، با دستگاه پرس سر ظرف محکم می‌شود. این ظرف در قسمت راست کوره DSC قرار گرفته و در سمت چپ کوره یک ظرف خالی بعنوان شاهد قرار می‌گیرد. دستگاه را از دمای 50 تا 350°C تنظیم کرده و ترموگرامهای مورد نظر بصورت دینامیک با چهار سرعت گرمادهی 5، 10، 15 و 20°C/min تهیه می‌گردند. ترموگرامهای حاصله بصورت اگزوترم می‌باشد که از ماکزیمم دمای پخت این ترموگرامها برای مطالعات سینتیکی استفاده می‌شود.

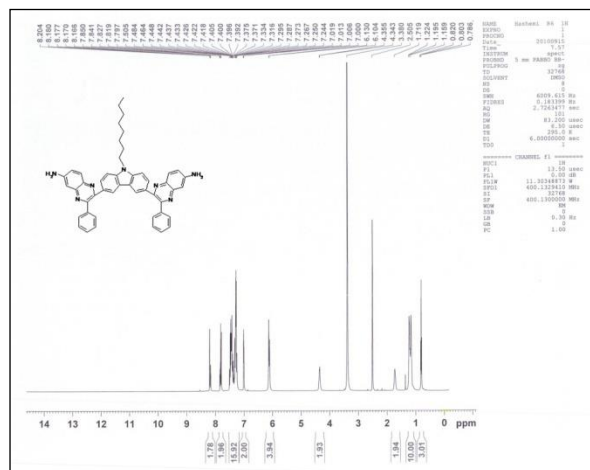
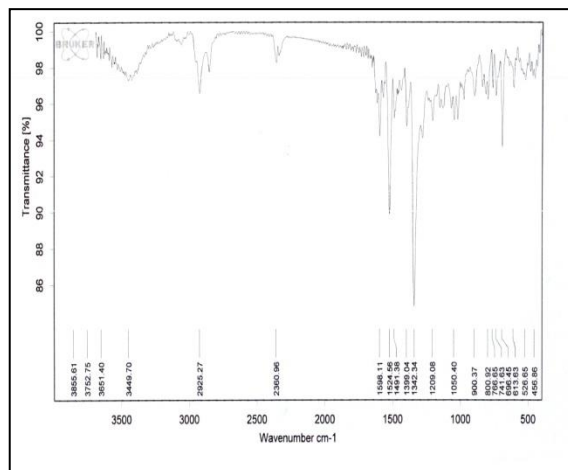
3- بحث و بررسی

3-1- شناسایی عوامل پخت

عامل پخت سنتز شده با استفاده از طیف‌سنجیهای FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ و همچنین آنالیز عنصری مورد شناسایی قرار گرفت. طیف FT-IR این ترکیب پیکهای شاخصی را در 3449 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی N-H و 2925 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-H آلیفاتیک و 1598 cm^{-1} مربوط به C=N و 1524 cm^{-1} مربوط به C=C، نشان می‌دهد و طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب نیز پیکهای شاخصی را در 7/24 و 7/82 و 8/16ppm مربوط به پروتونهای آروماتیک و 6/13ppm مربوط به پروتونهای NH_2 نشان می‌دهد. طیف FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب به ترتیب در شکل‌های 1 و 2 نمایش داده شده‌اند و خلاصه این نتایج در جدول (1) لیست شده است. بازده این ماده حدوداً 86٪ و نقطه ذوب آن 172°C تعیین شد.

جدول 1- آنالیز طیف‌سنجی و عنصری ترکیب دی‌آمین کینوکسالین(5).

$^1\text{H NMR(DMSO)}\text{ (ppm)}$	FT-IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	Elemental Analyses					
		Calculated			Found		
		%C	%H	%N	%C	%H	%N
8/2(m,2H), 7.8(m,2H), 7.2-7.5(m,16H), 7(m,2H), 6.1(d,4H), 4.3(b,2 H), 1.7(b,2H), 1.1-1.2(m,10H), 0.7(t,3H)	3449 (NH); 2925 (C-H); 1598 (C=N); 1524 (C=C);	80.31	6.04	13.66	80.11	5.88	13.47

شکل ۲- طیف $^1\text{H-NMR}$ دی آمین کینوکسالیین

شکل ۱- طیف FT-IR دی آمین کینوکسالیین

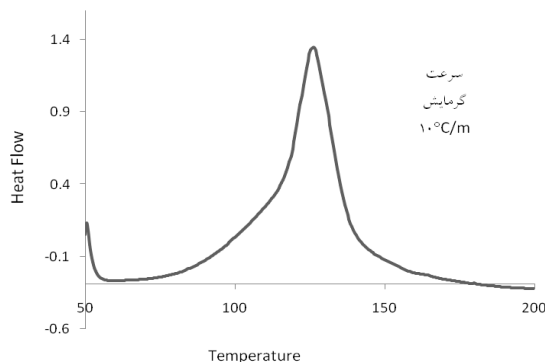
3-2- آنالیز سینتیکی تحت شرایط دینامیک

نمونه‌ای از ترموگرام DSC رزین پخت شده با مقدار استوکیومتری از دی آمین کینوکسالیین در شکل 3 نشان داده شده است. پیک گرمای که در این ترموگرام دیده می‌شود مربوط به واکنشهای پلیمری شدن گروههای اپوکسید و با گروههای آمینی است که در طول زنجیر پلیمر در حین پلیمریزاسیون تشکیل شده‌اند، می‌باشد. اطلاعات بدست آمده از آنالیز منحنی‌های DSC در سرعت های گرمایش مختلف ، در جدول 2 گردآوری شده است.

جدول ۲- اطلاعات بدست آمده از منحنی‌های DSC

Hardener	$\beta, (^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_p, (^{\circ}\text{K})$
(5)	5	393.4
	10	398.9
	15	406.8
	20	412.1

T_p : دمای ماکزیمم ترموگرام گرمای



شکل ۳- ترموگرام DSC در سرعت گرمایش



معمولا از دمای ماکزیمم، یعنی دمایی که در آن لحظه، تبدیل ماکزیمم است (T_p) و سرعت گرمایش (β)، برای محاسبه پارامترهای سینتیکی، با استفاده از روشهای مختلف از جمله کیسینجر و ازوا استفاده می شود.

الف - روش کیسینجر^۲

طبق روش کیسینجر انرژی اکتیواسیون می تواند از ماکزیمم سرعت واکنش، در جایی که $d(\frac{da}{dt})/dt$ برابر صفر است، بدست آید. این روش به منحنی های DSC ثبت شده در حداقل چهار سرعت گرمایش مختلف قابل اعمال می باشد. رابطه حاصله برای آنالیز داده های DSC می تواند به صورت ذیل بیان شود:

$$d[Ln(\beta/T^2)] = -(E_a/R)d(1/T)$$

- در اینجا T دمای و β سرعت گرمایش می باشد، انرژی اکتیواسیون می تواند از طریق شیب نمودار خطی $Ln(\beta/T^2)$ بر حسب $1/T$ محاسبه گردد [4].

ب - روش فلین - وال - ازوا (FWO)^۳

اما روش ازوا که براساس تکنیکی خاص برای محاسبه انرژی فعالسازی است و از معادله زیر استفاده می شود:

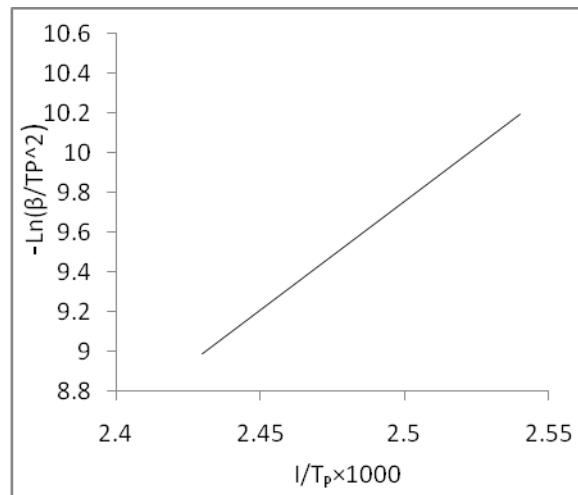
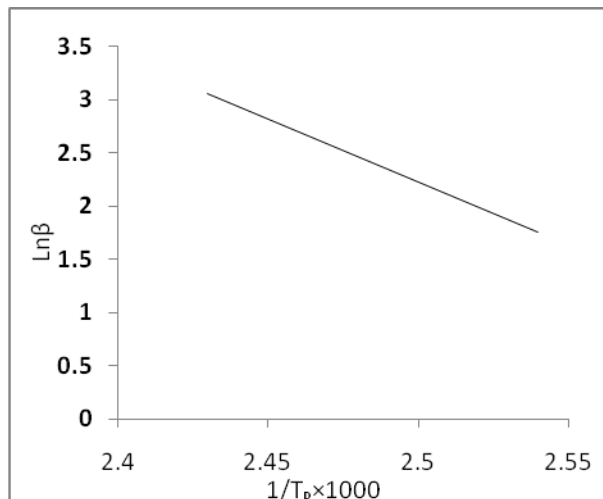
$$Ln(\beta) = Const. - 1.052 E_a / RT$$

تمام پارامترهای این معادله، همان پارامترهای معادله کیسینجر است. و انرژی فعالسازی را می توان از شیب نمودار خطی

$$Ln\beta \text{ بر حسب } 1/T \text{ که برابر با } \frac{1.052}{R} E_a \text{ - است، محاسبه نمود [5,6].}$$

². Kissinger

³. Flynn-wall- Ozawa



شکل 5- نمودار تعیین E_a با استفاده از روش ازوا

شکل 4- نمودار تعیین E_a با استفاده از روش کسینجر

جدول 2- مقادیر محاسبه شده انرژی فعالسازی

Comp.	^(a) E_a (KJ/mol)	^(b) E_a (KJ/mol)
(5)	89.44	91.38

^(a) روش کسینجر ^(b) روش ازوا

انرژی اکتیواسیون محاسبه با هر دو روش در جدول 2 گردآوری شده است. انرژیهای فعالسازی بدست آمده با استفاده از هر دو روش سینتیکی تقریباً در توافق با هم می باشند. که این به این معنی است که این دو مدل مناسب مطالعه سینتیک واکنش پخت رزین اپوکسی می باشد.



4- نتیجه گیری

همانطور که بیان شد، دی آمینهای آروماتیک باعث بهبود خواص رزین پخت شده در مقایسه با سایر عوامل پخت می شوند. در این پروژه دی آمین کینوکسالیل سنتز و بعد از شناسایی با روشهای مختلف طیف سنجی از جمله FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ و همچنین آنالیز عنصری به عنوان عامل پخت DGEBA با تکنیک دینامیک DSC به منظور بررسی سینتیک واکنش پخت و اندازه گیری پارامتر سینتیکی انرژی فعالسازی با روشهای کیسینجر، ازوا مورد بررسی قرار گرفت. تمامی ترموگرامهای DSC برای تمامی سیستمهای پخت شده فقط یک پیک گرمای تیز نشان می دادند. این به این معنی است که واکنش پخت بین گروههای اپوکسی و آمینی نوع اول و دوم در یک مرحله صورت می گیرد. ترموگرامهای DSC با افزایش سرعت پخت به دماهای بالاتر انتقال می یابد. در روش ازوا و کیسینجر از ماکزیمم دمای پخت به منظور محاسبه پارامترهای سینتیکی استفاده میشود. انرژیهای فعالسازی بدست آمده با استفاده از هر دو روش سینتیکی مختلف برای تمامی سیستمها تقریباً در توافق با هم می باشند. همچنین این مطالعه نشان داد که این دو مدل مناسب مطالعه سینتیک واکنش پخت رزین اپوکسی می باشد.

5- مراجع

1- برغمدی، م، 1387، مطالعه سینتیک پخت رزین اپوکسی با استفاده از دی آمینهای آروماتیک و سنتز پلی آمیدها و پلی -

ایمیدهای محلول و مقاوم حرارتی بر پایه 9و9-دی-اکتیل فلورن، پایان نامه دوره دکترا (پلیمر)، دانشگاه مازندران

دانشکده شیمی

2- Fisher, M.; Lohse, F.; Schmid, R. Makromol. Chem., 1980, 181, 1251.

3- Dusek, K.; Bleha, M.; Lunak, S. J. Polym. Sci., Polym., Chem. Ed., 1977, 15, 2393

4- Kissinger, H. E. Anal. Chem., 1957, 29, 1702.

5-Ozawa T. J. Therm. Anal. Calorim., 1970, 2, 301.

6- Flynn, J. H.; Wall, L. A. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett., 1966, 4, 323.