

دراسة خصائص معالجة الايبوكسي عن طريق المسح الحراري التفاضلي

د.م. صباح السباعي*

(الإيداع: 31 كانون الثاني 2021، القبول: 24 آذار 2021)

الملخص

يستخدم المسح الحراري التفاضلي (DSC) بشكل واسع في دراسة خصائص معالجة الايبوكسي في النظم المختلفة درست في هذا البحث دراسة المصلبات ثنائية الأمين و الانهيدريد حيث حددت قيم حرارة التفاعل و درجة التزجج T_g كم تم وقيست طاقة التنشيط E_r للتفاعلات وتم دراسة تأثير نسبة الأمين إلى الايبوكسي r على حرارة التفاعل و الوزن الجزئي بين السلاسل MC فقد وجد ان أعلى قيمة لدرجة التزجج T_g وجدت عند $r=1$ كما تم دراسة النهايات المتشكلة عن عملية المعالجة ودراسة تغير السعة الحرارية للبوليمير مع النسب الاستوكيومترية r وقد حددت المعطيات الحرارية للمصلبات المختلفة .

كلمات مفتاحية: ايبوكسي، مصلبات، مركبات أمينية، مسح حراري، حرارة تفاعل

* قسم الهندسة الكيميائية، كلية الهندسة الكيميائية والبترولية، جامعة البعث.

Study of cure epoxy resin by differential scanning calorimetry

Dr.Sabah Sibai *

(Received: 31 January 2021, Accepted: 24 March 2021)

:Abstract

Differential Scanning Calorimetry (DSC) is used to study the curing behavior of epoxy systems. For non-catalyzed diamine-epoxy systems, the reaction enthalpy ΔH and the glass transition temperature T_g are evaluated and related to the structure of the hardener. A method is developed to determine the activation energy. The effect of variations in the amine-to-epoxy ratio r on T_g is also examined. A maximum value is observed for $r = 1$. and the ends formed by the curing process have been studied, the change in the heat capacity of the polymer with the stoichiometric ratio r has been studied, and the thermal parameters of the differential scanning have been determined

Keywords: epoxy, hardeners, amine compounds, Thermal scanning, Reaction heat

* Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Al-Baath University.

1. مقدمة

يستخدم الايبوكسي في العديد من التطبيقات بفضل خصائصه الميكانيكية العالية كما في القولية وفي التغليف وكما مادة لاصقة وكطلاء للأسطح وكمواد رابطة للعديد من مواد التقوية مثل الألياف الزجاجية. يتم معالجة الايبوكسي السائل وتحويله إلى الشكل الصلب عن طريق معالجته بمصلب اميني او انهيدريد مناسب حيث يتم تشكيل روابط بينية بين السلاسل من خلال الحلقة الايبوكسيدية او الروابط الهيدروكسيلية

تتعلق خصائص الايبوكسي المصلب بشكل كبير ببنية الشبكة المتشكلة وكثافة الترابط الحاصل ضمن هذه الشبكة حيث تعتبر درجة التزجج للبوليمير من العوامل الهامة التي تعكس هذه البنية وبالتالي تأثيرها على الخصائص الميكانيكية والكيميائية للبوليمير المصلب

ترتبط درجة التزجج T_g بكثافة التشابك بين السلاسل Crosslink density حيث تزداد بازديادها من جهة ويؤدي أيضا إلى تقليل قابلية السلاسل للتحرك من جهة أخرى مما يؤدي إلى انخفاض تغير السعة الحرارية ΔCp للبوليمير عند درجة التزجج T_g وقد استطاع كل من Fox و Loshaek [1] اشتقاق معادلة تربط بين درجة التزجج والوزن الجزئي بين السلاسل حيث افتراضا ان الحجم النوعي للبوليمير تابع خطي للحرارة عند درجة حرارة التزجج وفق ما يلي :

$$T_g = T_{g\infty} + \frac{K_R}{M_C}$$

حيث $T_{g\infty}$ درجة التزجج للبوليمير عند وزن لانهائي، K_R ثابت متعلق بطبيعة المادة M_C الوزن الجزئي ما بين السلاسل ، وقد قام Chompff [2] بتحسين المعادلة السابقة من خلال دراسة الشبكة كتابع ثلاثي الابعاد حيث اخذ بالحسبان نهايات السلاسل و نقاط التشابك و طول قطاعات السلسلة.

تم اعتماد في الكثير من التجارب على ايبوكسي BADGE ببس فينول A دي غليبيسيدل ايتير bisphenol A diglycidyl ether والذي تتراوح درجة بلمرته من 3 حتى 5

تتعلق درجة التشابك وتوزع السلاسل المتشابكة بشكل كبير على ستوكيومترية تفاعل التصلب والوظيفية المتعلقة بالمصلب والايوكسي ومن خلال ضبط هذه العوامل يمكن التحكم بكثافة التشابك الحاصل وتوزع التشابك ضمن الشبكة.

أظهرت الدراسات النظرية ان أعظم قيمة ل T_g يتم الحصول عليها من التكافؤ بالنسب الستوكيومترية للتفاعل وهذا السلوك قد تحقق مع عدد محدد من عوامل التصلب مثل DDM دي امينو دي فينيل ميثان و DETA دي ايتيلين تترامين [9]

تم في هذا البحث دراسة درجة التزجج لمجموعة من عوامل التصلب ثنائية الأمين والانهيدريد حيث يظهر بشكل واضح أن درجة التزجج تعكس سير التفاعلات وتوضع الشبكة اثناء عملية المعالجة.

2. هدف البحث

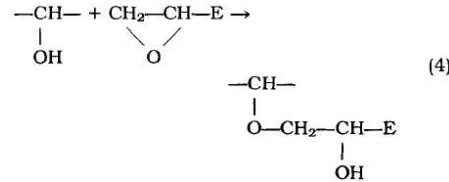
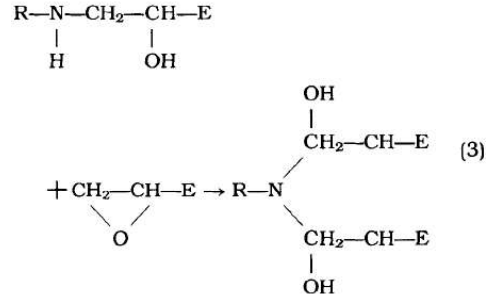
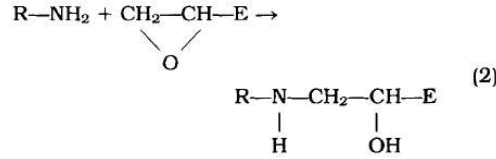
دراسة عملية معالجة الايبوكسي وخصائص عملية المعالجة بواسطة جهاز المسح النفاذ الحراري وذلك بهدف تحديد تأثير العوامل المختلفة مثل استوكيومترية التفاعل [6] وبنية عامل التصليب وحرارة عملية التصلب وتأثيرها على خصائص الايبوكسي المصلب مثل درجة التزجج والسعة الحرارية

3. المواد والأجهزة المستخدمة بالتجارب**3.1. المواد المستعملة**

المواد التي استخدمت في هذا البحث تم ذكرها في الجدول رقم (1)

الايوكسي المستخدم هو bisphenol A DER 332 من شركة DOW للكيموايات

يتم تفاعل البلمرة لهذا الايبوكسي وفق التفاعلات الثلاثة التالية المحتملة:



وجد عدد كبير من الباحثين أن التفاعلين (2,3) هما التفاعلين الأكثر احتمالية في حين أن التفاعل الرابع يتعلق بوجود وسيط وستوكيومترية المواد المتفاعلة حيث أن ثلاثي الأمين المتشكل في التفاعل (3)[8] غير قادر على تحفيز التفاعل (4) نعرف ستوكيومترية التفاعل وفق ما يلي:

$$r = \frac{[A]}{[E]}$$

[A] التركيز المكافئ للعامل المصلب ، [E] التركيز المكافئ للأمين

2.3الأجهزة المستعملة

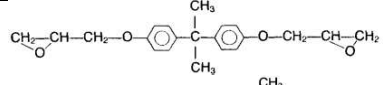
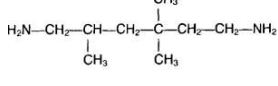
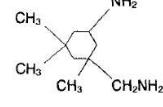
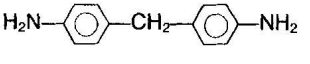
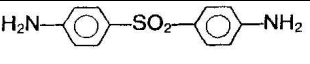
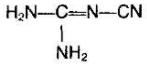
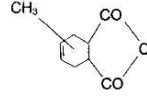
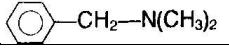
تم في هذا البحث استخدام جهاز DSC METER TA3000 حيث تم الاختبار عن طريق المسح الديناميكي على مرحلتين المرحلة الأولى تم التسخين بمعدل ثابت اللعينات الموجودة في الأقراص الخاصة بالجهاز حيث تم قياس الحرارة الناتجة عن التفاعل من خلال حساب المساحة أسفل منحنى DSC ، في المرحلة الثانية يتم تبريد العينات بشكل سريع وإعادة التسخين لقياس درجة حرارة التزجج Tg

بالإضافة إلى تغير السعة الحرارية ∇Cp

كما تم استخدام جهاز Toyo Baldwin Rheoviblm Viscoelastic Meter وذلك بإجراء اختبارات DMA حيث تم الاختبار بمعدل تسخين $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ وذلك بهدف قياس الوزن الجزيئي بين السلاسل Mc وذلك عند درجة حرارة

$$T=Tg+50^\circ\text{C}$$

الجدول رقم (1): المواد المستخدمة في التجارب

الاسم	الوزن الجزئي	البنية	الوظيفية
(<i>bisphenol Diglycidyl ether</i> <i>DGEBA</i>)	342		2 OR 4
diamin hexamethylene Trimethyl (TMHMD)	158		4
Isophorone diamine (IPD)	170		4
4-4'-diamino diphenyl (DDM)	193		4
4-4'-diamino diphenyl sulfone (DDS)	248		4
Cyanoguanidine or Dicyandiamide (DDA)	84		4
Methyl tetra hydrophthalic anhydride (MTHPA)	166		2
Benzyl dimethylamine (BDMA)	135		وسيط

وذلك وفق العلاقة التالية :

$$M_C = \frac{3dRT}{E'}$$

بحيث أن d كثافة البوليمير عند الدرجة $T_g + 50^\circ\text{C}$ ، E' معامل الاجهاد الديناميكي

4.النتائج

1.4 دراسة تأثير معدل التسخين q

عند إجراء تجارب المسح الديناميكي لا بد من أخذ بعض الافتراضات بعين الاعتبار

(1) حرارة التفاعل الناتجة عن التفاعل متناسبة طردياً مع عدد المولات المتفاعلة

(2) السعة الحرارية للمادة ثابتة أو متناسبة خطياً مع تغير الحرارة وتقدم التفاعل

أظهرت نتائج المسح الديناميكي ان مدى التفاعل ضمن المنحني ثابتة وأن قمة المنحني تتعلق بمعدل التسخين [8] وقد وضع كسنجر العلاقة بين درجة حرارة قمة المنحني ومعدل التسخين وفق ما يلي:

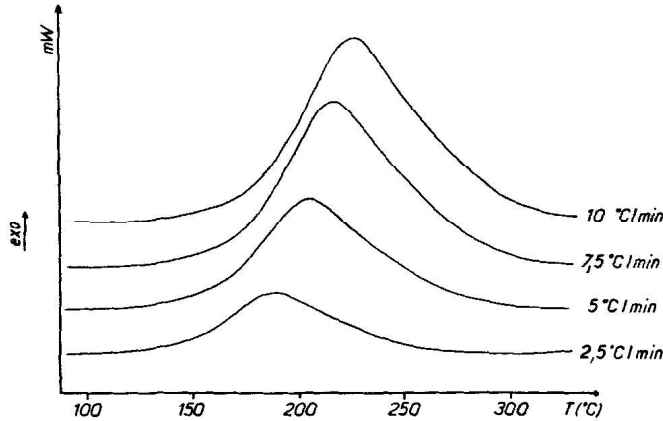
$$\frac{d(\ln q / T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R}$$

حيث q معدل التسخين ، T_p درجة حرارة القمة في منحني DSC ومن خلال رسم منحني العلاقة بين $\ln q$ و $1/T_p$ سوف نحصل على خط مستقيم يمكن من خلال ميله حساب طاقة تنشيط التفاعل ، تم اجراء عملية المسح الحراري عند أربع معدلات تسخين وهي $10/7/5/ 2.5$ °C.min⁻¹

حيث تم الحصول على منحنيات المسح الديناميكي للمنظومة DGEBA/DDS الشكل (1) كما تم الحصول على المسح للمنظومة DGEBA/IPD الشكل (2) كما تم الحصول على المسح الديناميكي للمنظومة DGEBA/DDA الشكل (3)

بالنسبة لحالة المنظومة DGEBA/DDA تم المسح فقط عند معدل 10 °C.min⁻¹

لم يتم قياس T_p و H_t وذلك لأن درجة ذوبان DDA هو 270 °C وهو يقع ضمن منطقة التفاعل [11] نتائج المسح الديناميكي مدرجة في الجدول (2).



الشكل رقم (1): المسح الديناميكي لمنظومة DGEBA/DDS (r=1)

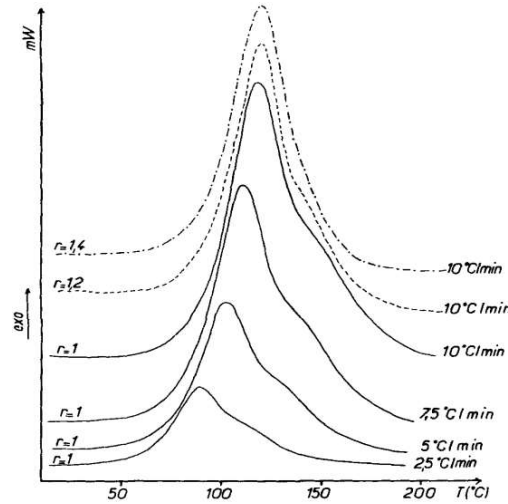
يمكن الملاحظة من الشكل (1) والشكل (2) والجدول (2) أن كلاً من T_1 و T_2 و T_p تزداد بازدياد معدل التسخين كما يمكن ملاحظة أن T_1 تتغير بمعدل منخفض ويعتبر تحديد القيمة الصحيحة لها عاملاً مهماً لتقليل الانحرافات في دراسة حركية تفاعلات التصلب وحساب طاقة التنشيط [13]

في المنظومة DGEBA/DDS يمكن ملاحظة وجود قمة واحدة فقط في حين يلاحظ وجود قمة ثانية أصغر في منحنيات المنظومة DGEBA/IPD حيث وجد العديد من الباحثين أن القمة الأولى تنشأ عن تفاعل الحلقة الايبوكسيدية مع الأمين الاولي كما في التفاعل رقم (2) وذلك عند درجة حرارة الغرفة تقريباً أم القمة الثانية التي تظهر عند حرارة أعلى فهي ناتجة عن تفاعل الأمين الثاني [12] التفاعل رقم (3)

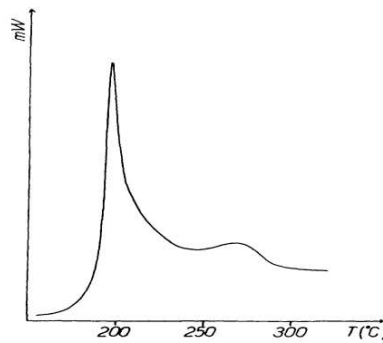
الجدول رقم (2): نتائج المسح الديناميكي عند نسبة الاستوكيومترية $r = 1$

منظومة	q ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	$\nabla H_{j/g}$	T_1 $^{\circ}\text{C}$	T_p $^{\circ}\text{C}$	T_2 $^{\circ}\text{C}$	$\nabla Cp_{j/g,k}$	T_g $^{\circ}\text{C}$
DGEBA/IPD $r=1$	2.5	487	30	91	170	0.26	159
	5	474	38	104	190	0.27	160
	7.5	467	40	112	210	0.27	157
	10	454	45	118	214	0.27	155
DGEBA/DDS $r=1$	2.5	389	101	186	280	0.22	190
	5	364	115	203	310	0.23	195
	7.5	351	130	213	330	0.21	195
	10	349	135	222	340	0.22	190

من الناحية النظرية لا يجب أن تتغير القيمة من قيمة معينة وهي بداية التفاعل ولكن بسبب رفع درجة الحرارة بمعدل ثابت فإنه من الممكن أن يبدأ التفاعل من قيم أعلى من القيمة الفعلية ويزداد بازدياد درجة الحرارة



الشكل رقم (2): المسح الديناميكي لمنظومة DGEBA/IPD ($r=1$)



الشكل رقم (3): المسح الديناميكي لمنظومة DGEBA/DDA ($r=1$)

يمكن التحقق من هذا التفسير من ملاحظة أنه وعند معدل تسخين ثابت ونسب ستوكيومترية $r=1.2$ ، $r=1.04$ كما هو مبين في الشكل (2) الخطوط المقطعة تختفي القمة الثانية تماما وذلك بسبب سيطرة التفاعل رقم (2) واستهلاكه للحلقات الأبيوكسيدية

مع عامل التصليب DDS يلاحظ غياب للقيمة الثانية [15] وذلك بسبب أن T_p تقع عند درجة حرارة عالية ونشاط DDS أعلى بكثير من IDP

برسم المنحني بين $1/T_p$ و $1/q$ وفقا للمعادلة (7) يمكن حساب طاقة التنشيط من ميل المنحني والتي تعادل 63 kJ/mol لكل من DDS و IPD وهذا متفق مع ما توصل له Horie.K ومساعديه وأيضا توافق مع تفسير J. J. Williams.R ومساعديه .

2.4 دراسة تأثير بنية المصلب من أجل معدل تسخين

تم إجراء المسح الديناميكي لخمسة أنواع من المصلبات وهي DGEBA/TMHMD, DGEBA/IPD, DGEBA/DDM, DGEBA/DDS, DGEBA/DDA وذلك عند تدفق حراري ثابت يعادل $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ ونسبة الاستوكيومترية ثابتة تعادل $r=1$

تم إدراج بيانات المسح الحراري في الجدول رقم (3) حيث يمكن ملاحظة أن لمعاملات التصليب العظمية DDS و DDM قيم عالية جداً ل T_p بالمقارنة مع المصلبات الاليفاتية والاليفاتية الحلقية أيضاً كانت المصلبات الاليفاتية أقل من الاليفاتية الحلقية في حين أن نشاطية المصلبات العظمية أقل من الاليفاتية والاليفاتية العظمية.

بالنسبة للتفاعل DDA فهو تفاعل خاص بسبب ان نظام التفاعل غير متجانس كحال المصلبات الأربعة الأخرى ولذلك نلاحظ أن حرارة بداية التفاعل T_1 لها قيمة عالية تعادل 170°C كما تم تمثيل قيم حرارة التفاعلات (منسوبة إلى الوزن المكافئ للايوكسي) ونسبة الاستوكيومترية لعوامل التصليب المختلفة وذلك في الشكل رقم (4)

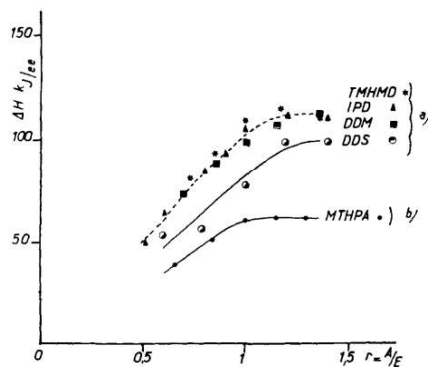
يلاحظ من المنحني أن حرارة التفاعل تزداد بازدياد نسبة التفاعل حتى قيم $r=1.2$ حيث تصبح ثابتة كما يلاحظ أن المنحنيات IPD، TMHMD، DDM لها نفس السلوك مع تغير قيم r بالنسبة ل DDS فهو يسلك نفس السلوك مع قيم r مع انخفاض قيم الحرارة المنتشرة.

الجدول رقم (3): نتائج المسح الديناميكي عند نسبة الاستوكيومترية $r=1$

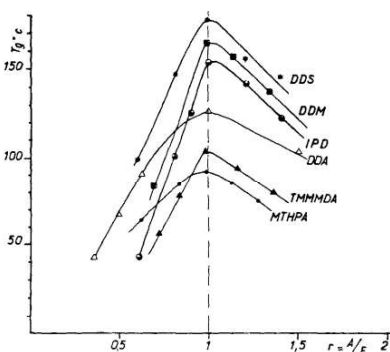
عامل التصليب	$T_1^\circ\text{C}$	$T_p^\circ\text{C}$	$T_2^\circ\text{C}$	$T_g^\circ\text{C}$
TMHMD	40	100	200	105
IPD	45	118	214	155
DDM	100	170	210	165
DDS	135	222	340	190
DDA	170	-	300	125

3.4 دراسة تغير درجة التزجج

بالنسبة لعوامل التصليب السابقة فقد تم قياس درجة حرارة التزجج وذلك خلال الدورة الثانية وتم رسم تغير قيم درجة التزجج مع r في الشكل (5) ومن خلال المنحنيات المرسومة نجد أن القيمة العظمى [10] لدرجة التزجج مرتبطة مع النسبة الاستوكيومترية $r=1$



الشكل رقم (4): العلاقة بين الطاقة المنتشرة منسوبة للوزن المكافئ للايبوكسي وتغير النسب الاستوكيومترية



الشكل رقم (5): العلاقة بين درجة التزجج T_g وتغير النسب الاستوكيومترية

يمكن دراسة تغير درجة التزجج من خلال دراسة تشكل قطاعات ونهايات السلاسل حيث تعبر درجة التزجج عن حرية حركة السلاسل فكلما تم تقيد هذه الحركة ازداد قيمة درجة التزجج والعكس صحيح.

ومن خلال الشكل (5) يلاحظ عند تغير نسبة r عن القيمة 1 تنخفض درجة التزجج بشكل سريع.

يمكن تفسير هذا من خلال نهايات السلاسل المتشكلة خلال عملية التصلب والتي تم تلخيصها في الجدول (4).

الجدول رقم (4): نهاية السلاسل عند معالجة مع المصلبات الامينية

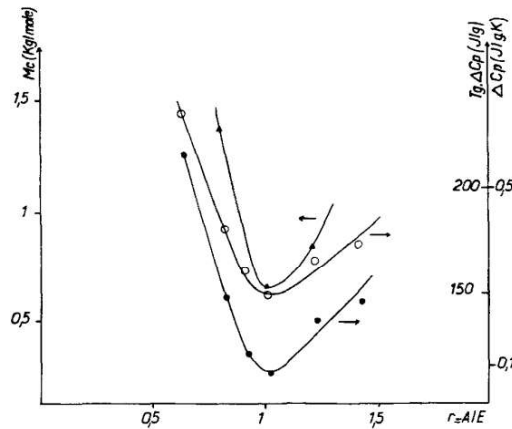
رقم	السلسلة	البنية	الشرط
1	الوحدة المتكرر	$\left\langle \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \right\rangle$	دائما
2	عند تمام المعالجة	$\begin{array}{c} \swarrow \\ \text{N} - \text{X} - \text{N} \\ \searrow \end{array}$	$R \leq 1$
3	عند المعالجة الجزئية	$\leftarrow \text{HN} - \text{X} - \text{N} \rightarrow$	$1 < r < 1.5$
3	عند المعالجة الجزئية	$\leftarrow \text{HN} - \text{X} - \text{NH} \rightarrow$	$1.5 < r < 2$
4	سلاسل غير متفاعلة	$\left\langle \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right\rangle$	$r < 1$
5	نهاية حاوية على رابطة الايتير	$\left\langle \text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{O} \right\rangle$	$r < 1$

من أجل $r < 1$ يكون لدينا فائض من الحلقات الايبوكسيدية وبالتالي سوف تتشكل لدينا كل من النهايات رقم 2 ورقم 4 كما في الجدول (4) حيث سوف يكون هناك فائض من الحلقات الايبوكسيدية غير المتفاعلة التي قد تتفاعل مع زمرة الهيدروكسي وفق تفاعل تشكل الايتر التفاعل رقم 5 في الجدول (4) تعتبر كل من النهايات 5 و4 حرة الحركة مما يؤدي إلى خفض درجة التزجج.

من أجل $r > 1$ يكون هناك فائض من الأمين فيكون تفاعل الأمين الاولي هو التفاعل المسيطر كما من الممكن حدوث تفاعل امين ثانوي التفاعلات 3 ووجد العديد من الباحثين أن هذه يؤدي إلى زيادة الوزن الجزيئي بين السلاسل مما يزيد من حرية حركة السلاسل ويقلل درجة التزجج.

كما تم قياس تغير قيم السعة الحرارية والوزن الجزيئي مع تغير قيم r لنظام DGEBA/IPD كما في الشكل (6) حيث يلاحظ ان القيم الصغيرة ل M_c تقابل $r=1$

كم يمكن ملاحظة تغير السعة الحرارية مع تغير r وزيادتها مع تزايد قيم M_c وهذا يتفق ان السعة الحرارية ترتبط بحرية حركة السلاسل وليس كتلة الايبوكسي



الشكل رقم (6): العلاقة بين درجة التزجج T_g ، ΔC_p ، M_c وتغير النسب الاستوكيومترية

5. الاستنتاجات

تم في هذا البحث دراسة عوامل تصليب مختلفة للايبوكسي بواسطة طريقة التحليل الحراري DSC وذلك بغياب وجود وسيط حيث تم قياس كمية حرارة التفاعل ΔH و T_g التي تبين أنها تتعلق بنسبة الاستوكيومترية حيث حصلنا على القيم العظمى عند $r=1$ كما تبين انها تتعلق ببنية عامل التصليب هو اميني أو عطري و تم قياس قيمة طاقة التنشيط E_a وهي تعادل 63 kJ/mol وتم دراسة تأثير بنية معامل التصليب على كمية حرارة التفاعل وتبين ان المركبات الاليفاتية والاليفاتية الحلقية أعلى من المركبات العطرية في حين أن العطرية لها درجة حرارة قمة أعلى من الاليفاتية والاليفاتية العطرية وتم دراسة تأثير نسبة الاستوكيومترية على تشكل السلاسل والنهايات المحتملة وقد تم أيضاً دراسة تغير قيم السعة الحرارية والتي تبين أنها تتعلق بحركية السلاسل.

References

- [1]– T.G. Fox and S. Loshaek. *J. Polym. Sci.* 15.371 (1991).
- [2] – A. J. Chompff, in "**Polymer Networks: Structural and Mechanical Properties**," p. 145, A. J. Chompff and S. Newman, eds., Plenum Press, N.Y. (1985).
- [3]– S. C. Mizra, J. A. Manson, and L. H. Sperling, in ACS "**Epoxy Resin Chemistry**," R. Bauer, ed., p. 137 (1999).
- [4]– L. Banks and B. Ellis, **Polymer**. 23. 1466 (1982).
- [5]– G. C. Stevens and M. J. Richardson, **Polymer** 24, 851 (1983).
- [6]– J. P. Bell, *J. Polym. Sci. A2*. 6, 417 (1996).
- [7]– T. Murayama and J. P. Bell, *J. Polym. Sci. A2*. 8, 437 (1970).
- [8] –F. N. Kelley. B. J. Swetlin. and D. Trainor in "**Macromolecules**" H. Benoit and P. Rempp, eds., Pergamon Press, 275 (1981).
- [9]– R. J. Morgan, *J. Appl. Polym. Sci.* 23, 2711 (1979).
- [10]– J. Mijovic and L. Tsay, **Polymer**, 22. 902 (1981).
- [11]– Z. Matcjká, J. Lovy, S. Pokorný, K. Bouchal. and K. Dugek, *J. Polym. Sci.* 21, 2873 (1994).
- [12]– G. L. Hagnauer and D. A. Dunn, *J. Appl. Polym. Sci.* 26, 1837 (1981).
- [13]– L. E. Nielsen. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, C3, 69 (1969).
- [14]–H. E. Kissinger. *Anal. Chem.* 29, 1702 (1981).
- [15]–K. Horie, H. Hiusa, M. Sawada, I. Mita. and H. Kambe. *J. Polym. Sci. A1*, 8, 1357 (1970)