

بررسی سینتیک پخت رزین اپوکسی در شرایط ناهمدا

Curing Kinetics Study of Epoxy Resin at Nonisothermal Conditions

مجتبی مشیرنیا، مهرداد کوکبی^{*}، همایون معدل

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۵۵/۴۸۳۸

دریافت: ۸۲/۴/۴، پذیرش: ۸۳/۲/۲۰

چکیده

از آنجا که خواص رزینهای گرماسخت وابسته به شرایط پخت، دما و زمان است، تعیین مشخصه‌های سینتیکی آنها برای رسیدن به شرایط پخت بهینه لازم است. در این پژوهش، سینتیک پخت رزین اپوکسی ۵۰۵۲ به همراه سخت کننده آمینی به کمک دستگاه گرماسنج پویشی تفاضلی در شرایط ناهمدا در سرعت‌های گرمادهی مختلف بررسی شده است. در ابتدا، پارامترهای سینتیکی از جمله انرژی فعال‌سازی (برابر $43/23 \text{ kJ/mol}$) از روش هم تبدیلی ارائه شده توسط مالک برای تحلیل داده‌های بدست آمده از آزمایش معین شد. سپس، با استفاده از این پارامترها و با انتخاب مدل سیستاک - برگرن مشخص شد که داده‌های حاصل از آزمایشهای DSC توافق خوبی با داده‌های محاسبه شده به روش مدل دارد. بدین ترتیب، با در نظر گرفتن این مدل می‌توان تفسیر مناسبی از رفتار پخت رزین در شرایط زمانی و دمایی مختلف ارائه داد.

واژه‌های کلیدی

سینتیک پخت، رزین اپوکسی،
گرماسنج پویشی تفاضلی،
مدل سینتیکی، شرایط ناهمدا

مقدمه

که خود مرتبط با شرایط پخت، دما و زمان است. بدین دلیل تعیین مشخصه‌های سینتیکی واکنش پخت برای دستیابی به رزینی گرماسخت با خواص فیزیکی کنترل شده و شرایط پخت بهینه اهمیت دارد [۱،۲].

تاکنون استفاده از نتایج آزمایشهای تجزیه

رزینهای گرماسخت مورد استفاده در ساخت قطعات کامپوزیتی به دلیل استحکام و سفتی ویژه زیاد در مقایسه با مواد فلزی کاربرد بسیاری در صنایع مختلف از جمله هوا - فضا، ساختمانی و نظامی پیدا کرده‌اند. خواص فیزیکی این رزینها وابسته به میزان پخت است

Key Words

curing kinetics, epoxy resin,
differential scanning calorimeter,
kinetic model, nonisothermal con-
ditions

خواص فیزیکی مطلوب استفاده می شود.

اساس نظری

در همه مطالعات رفتار گرمایی همدما یا ناهمدما نیاز به اعمال سه فرض اساسی زیراست:

۱- سرعت واکنش پخت $(d\alpha/dt)$ متناسب با شار گرمایی مخصوص است: (۱)

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\phi}{\Delta H} \quad (1)$$

که در آن ΔH گرمای واکنش پخت است و درجه پخت (α) به آسانی از انتگرال جزئی منحنی همدما یا ناهمدما بدست می آید.
۲- سرعت واکنش پخت به شکل زیر بیان می شود:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha) \quad (2)$$

$K(T)$ ثابت سرعت واکنش پخت و وابسته به دما و $f(\alpha)$ تابع مدل سینتیکی است. انواع مدل‌های سینتیکی در جدول ۱ ارائه شده است.

۳- ثابت سرعت در معادله ۲ به شکل معادله آرنیوس نوشته می شود:

$$K(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

که ضریب پیشنمایی A و E_a (انرژی فعال سازی) پارامترهای سینتیکی مستقل از دما و درجه پخت‌اند [۹، ۲]. E_a به کمک روش هم تبدیلی (isoconversional) با استفاده از شکل لگاریتمی معادله سینتیکی ۲ بدست می آید [۱۰].

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

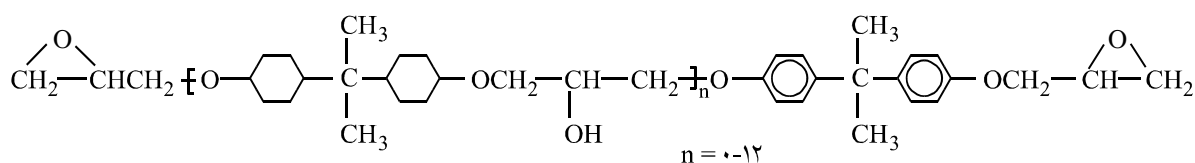
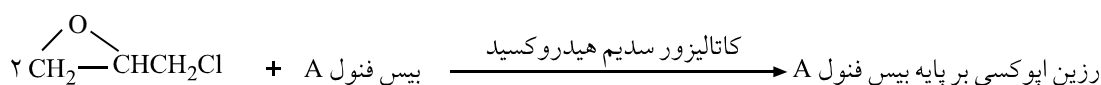
گرمایی به کمک دستگاه گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) در تعیین سینتیک پخت برخی رزینهای گرماسخت موضوع گزارشهای متعددی بوده است. در سال ۱۳۷۱ مرشدیان و جهانی سینتیک پخت رزینهای فنولی - نووالاک را در شرایط همدما و ناهمدما [۳] و سیفی و حاجتی در سال ۱۳۷۷ سینتیک پخت رزین Ly-۵۵۶ را در شرایط همدما بررسی کرده‌اند [۴].

در سال ۱۹۹۹، یازوکین با استفاده از روشهای سینتیکی، پخت همدما و ناهمدمای اپوکسی - انیدرید را مطالعه کرده است [۵]. در سال ۱۹۹۵ کیم درجه پخت کامپوزیت الیاف کربن در زمینه اپوکسی را که در آغاز به شکل پیش آغشته تهیه شده بود به روش همدما محاسبه کرده است [۶]. در سال ۱۹۹۳ مونتسرات تحلیل سینتیکی واکنش پخت رزین اپوکسی آرالدیت Cy۲۲۵ را به همراه سخت کننده Hy۲۲۵ محصول سیبا - گایگی به روش ناهمدما ارائه داده است [۷].

به هر حال، داده‌های سینتیکی می تواند به کمک آزمایشهای همدما یا ناهمدما محاسبه و ثبت شود. روش تجزیه گرمایی ناهمدما به دلیل اینکه داده‌ها در دوره زمانی نسبتاً کوتاهی بدست می آیند دارای برتری است. در این پژوهش، بر استفاده از این روش تأکید شده است.

از بین گرماسخت‌های رزین اپوکسی به دلیل خواص بسیار مطلوب از جمله سفتی، مقاومت سایشی و گرمایی زیاد، چسبندگی عالی، مقاومت شیمیایی مناسب به ویژه در محیطهای قلیایی و جمع شدگی کم پس از پخت، بیشترین میزان مصرف را به خود اختصاص داده است. به همین دلیل چگونگی رفتار پخت این رزینها مورد توجه اکثر پژوهشگران قرار دارد [۸]. رزینهای اپوکسی معمولاً از واکنش اپی کلروهیدرین (کلرو متیل اکسیران) و ترکیبی با چند گروه هیدروکسیل فعال مانند بیس فنول A مطابق طرح ۱ تهیه می شوند.

در این پژوهش، داده‌های سینتیکی رزین اپوکسی ۵۰۵۲ در شرایط ناهمدما بررسی شده است. رزین اپوکسی آرالدیت Ly۵۰۵۲ و سخت کننده آمینی Hy۵۰۵۲ شرکت سیبا از رزینهای با کارایی بالاست که قابلیت پخت در دمای محیط را دارد و معمولاً در ساخت قطعات با



طرح ۱ - ساختار رزینهای اپوکسی.

جدول ۱- انواع مختلف مدل‌های سینتیکی.

تابع $f(\alpha)$	علامت اختصاری	نام مدل
$n(1-\alpha)[-Ln(1-\alpha)]^{1-1/n}$	JMA (n)	جانسون - مهل - آورامی (Johnson-Mehl-Avrami)
$(1-\alpha)^{1/2}$	R۲	واکنش دویعدی
$(1-\alpha)^{1/3}$	R۳	واکنش سه بعدی
$1/[-Ln(1-\alpha)]$	D۲	نفوذ دویعدی
$3/2(1-\alpha)^{2/3} / [1-(1-\alpha)^{2/3}]$	D۳	معادله جاندر (Jander Eq)
$3/2[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]$	D۴	گینستلینگ - برونشتین (Ginstling-Brounshtein)
$(1-\alpha)^n$	RO (n)	درجه واکنش
$\alpha^m (1-\alpha)^n$	SB (m, n)	سیستاک - برگرن (Sestak-Berggren)

$$A = -\frac{\beta x_p}{T f'(\alpha_p)} \exp(x_p) \quad (۸)$$

که $f'(\alpha)$ مشتق مدل سینتیکی است.

تجربی

از شیب خط $(\ln \frac{d\alpha}{dt})$ برحسب (T^{-1}) برای درجه پخت یکسان، پارامتر E_a حاصل می‌شود. از مقدار E_a برای ارائه مدل سینتیکی خاص با بهترین تفسیر از تابع تبدیل واکنش مورد مطالعه می‌توان استفاده کرد. بدین منظور لازم است دو تابع زیر را در نظر بگیریم [۱۰]:

$$y(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \exp(x) \quad (۵)$$

$$z(\alpha) = \pi(x) \left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \frac{T}{\beta} \quad (۶)$$

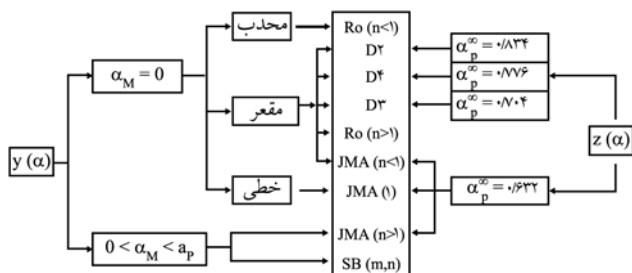
مواد
در این پژوهش، پارامترهای سینتیکی واکنش پخت رزین اپوکسی آرالدیت LY۵۰۵۲ به همراه سخت کننده آمینی Hy۵۰۵۲ معین شده است. ویژگی‌های رزین و سخت کننده در جدول‌های ۲ و ۳ آمده است [۸]:
لازم به ذکر است نسبت وزنی رزین به سخت کننده ۱۰۰/۳۸ و نسبت حجمی آنها ۱۰۰/۴۷ است.

در اینجا x انرژی فعال‌سازی کاهش یافته (reduced activation energy) (E_a/RT) ، β سرعت گرمادهی واکنش، T دمای مطلق و $\pi(x)$ تقریب درست دمایی (approximation of the temperature integral) است. تابع می‌تواند با استفاده از شکل کسری معادله درجه چهارم سنوم و یانگ (Senum and Yang) بخوبی تقریب زده شود [۷، ۱۱].

روشها

برای انجام آزمایشها از دستگاه STA (simultaneous thermal analyser)

$$\pi(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (۷)$$



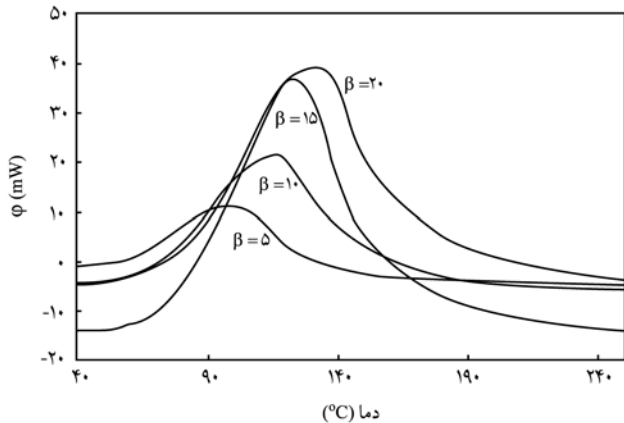
شکل منحنی و نقاط ماکسیم توابع $y(\alpha)$ و $z(\alpha)$ اطلاعات مفیدی در مورد انتخاب مدل سینتیکی مناسب ارائه می‌دهند. این موضوع در الگوریتم شکل ۱ مشهود است. در این شکل α_p^∞ و α_M و α_p به ترتیب نقاط ماکسیم منحنیهای توابع $z(\alpha)$ ، $y(\alpha)$ و DSC است [۱۰].

با استفاده از مقدار E_a و مدل سینتیکی انتخابی، ضریب پیشنهادی (A) به شکل زیر محاسبه می‌گردد:

شکل ۱- نمودار تعیین مدل سینتیکی.

جدول ۲ - خواص رزین.

خاصیت	کیفیت / مقدار
حالت	مایع
رنگ	شفاف
چگالی در ۲۵°C (g/cm ³)	۱/۱۶-۱/۱۸
گرانروی در ۲۵°C (MPa.s)	۱۰۰۰-۱۵۰۰
میزان اپوکسی (Eq/kg)	۶/۶۵-۶/۸۵



شکل ۲ - منحنیهای DSC برای سرعتهای گرمادهی مختلف.

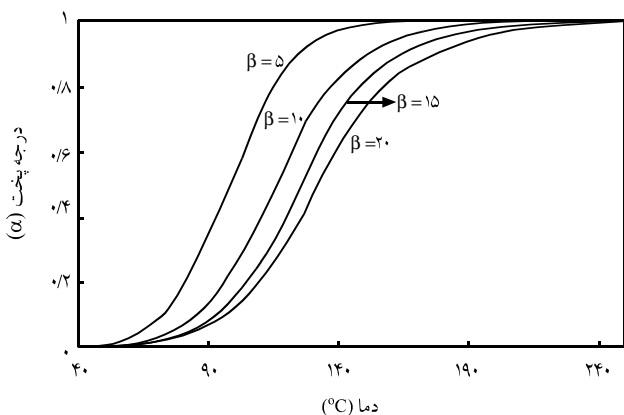
است. همان گونه که مشهود است پخت رزین در سرعتهای گرمادهی کم در دماهای پایینتری کامل می شود.

اطلاعات حاصل از آزمایشها، اعم از گرمای واکنش (ΔH)، دمای نقطه ماکسیمم منحنی DSC (T_p) و مدت زمان پخت در جدول ۴ آمده است. همان گونه که در این جدول مشاهده می شود، با افزایش سرعت گرمادهی از مدت زمان پخت کاسته شده و نقاط ماکسیمم منحنیهای DSC به دماهای بالاتری منتقل می شود. عوامل خطا در انجام آزمایشها، که منجر به تفاوت در میزان گرمای نهایی واکنش برای سرعتهای گرمادهی مختلف می گردد، به شرح زیر است:

- خطای توزین نمونه ها (نسبت رزین به سخت کننده)،

- تأخیر در قرار دادن نمونه ها درون ظرف مخصوص رزین دستگاه DSC. از آنجا که رزین ۵۰۵۲ هواپخت است، تأخیر در قرار دادن نمونه ها درون ظرف باعث پخت آنها می شود،

- تغییر دمای محیط آزمایشگاه در زمانهای مختلف انجام آزمایش،



شکل ۳ - تغییرات درجه پخت بر حسب دما برای سرعتهای گرمادهی مختلف.

مدل ۱۵۰۰ شرکت رئومتریک ساینس (Rheometric Science) استفاده شده است. این دستگاه از دو بخش DSC و TG تشکیل شده است، یعنی خروجی هر دو مورد به وسیله دستگاه رسم می شود. پیش از انجام آزمایشها، دستگاه باید با موادی مشخص و در شرایط ویژه درجه بندی شود تا نتایج بدست آمده قابل اطمینان باشد. سپس، نمونه با درصد ترکیب معینی از رزین و سخت کننده با دقت توزین شده و در ظرف مخصوص رزین روی ترازوی دستگاه قرار می گیرد. پس از وارد کردن اطلاعات، از جمله سرعت گرمادهی و دمای موردنظر، کار دستگاه شروع می شود.

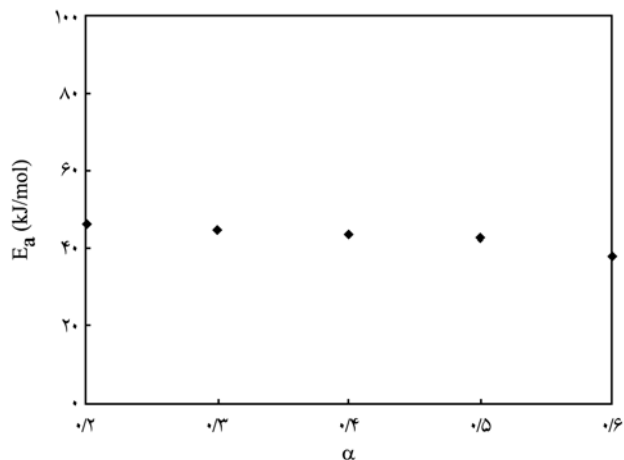
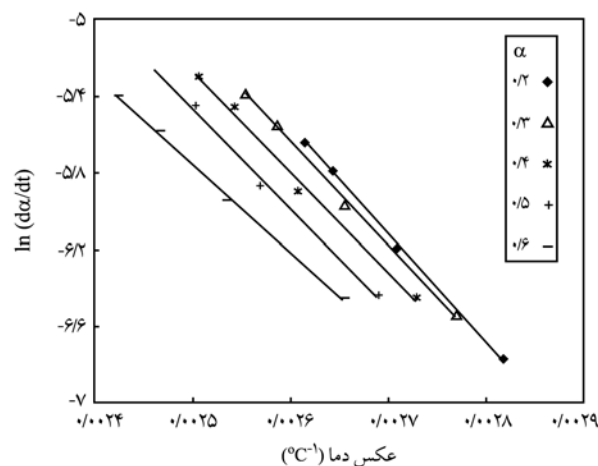
نتایج و بحث

برای ارائه مدل سینتیکی پخت رزین، آزمایشها برای چهار سرعت گرمادهی (β) ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰°C/min انجام گرفته است. شکل ۲ منحنیهای خروجی از دستگاه DSC را در چهار سرعت گرمادهی نشان می دهد که محاسبه سطح زیر این منحنیها مقدار گرمای واکنش (ΔH) را مشخص می کند.

همچنین، در شکل ۳ تغییرات درجه پخت رزین بر حسب دما آمده

جدول ۳ - خواص سخت کننده آمینی.

خاصیت	کیفیت / مقدار
حالت	مایع
رنگ	شفاف
چگالی در ۲۵°C (g/cm ³)	۰/۹۳-۰/۹۵
گرانروی در ۲۵°C (MPa.s)	۴۰-۶۰
میزان اپوکسی (Eq/kg)	۹/۶-۹/۸

شکل ۵- تغییرات E_a برحسب درجه پخت.

شکل ۴- منحنیهای آرنیوس برای درجه پخت از ۰/۲ تا ۰/۶.

همان گونه که مشاهده می‌شود، مقادیر α_M در مقایسه با α_p کوچکترند و α_p^∞ از مقدار ۰/۶۳۲ کمتر است. با توجه به این نکته و ملاحظه مدل سینتیکی شکل ۱ معلوم می‌شود که واکنش پخت رزین مورد مطالعه می‌تواند به وسیله مدل خودکاتالیزوری دوپارامتری سیستاک - برگرن تفسیر شود.

$$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n \quad (9)$$

که m و n نماهای مدل سینتیکی است. پارامتر n برابر شیب خط درجه بندی منحنی $\ln[(d\alpha/dt)\exp(x)]$ برحسب $\ln[\alpha^p(1-\alpha)]$ و m برابر حاصلضرب n در P است که P از معادله زیر بدست می‌آید:

$$p = \alpha_M / (1 - \alpha_M) \quad (10)$$

در جدول ۶ پارامترهای سینتیکی درسرتهای گرمادهی مختلف آمده است که در نهایت مدل سینتیکی پخت به شکل معادله ۱۱ در می‌آید:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 5324 \exp\left(\frac{-5200}{T}\right) \alpha^{0.3233} (1-\alpha)^{1/22} \quad (11)$$

جدول ۵- مقادیر α_p^∞ ، α_M و α_p از داده‌های DSC.

α_p	α_p^∞	α_M	سرعت گرمادهی (°C/min)
۰/۵۵۹۴	۰/۵۶۱۰	۰/۲۲۹۶	۵
۰/۵۲۷۰	۰/۵۱۹۴	۰/۲۰۴۳	۱۰
۰/۵۰۲۶	۰/۴۸۵۴	۰/۲۰۲۰	۱۵
۰/۵۰۹۷	۰/۴۹۹۵	۰/۲۰۴۴	۲۰

- خطا در تعیین خطوط مبنا و خطای دستگاه.

E_a از شیب خطوط آرنیوس حاصل از داده‌های خروجی DSC برای نمونه‌های پخت شده با استفاده از معادله ۴ در درجه پخت برابر و سرتهای گرمادهی مختلف مطابق شکل ۴ بدست می‌آید.

شکل ۵ نیز تغییرات E_a در محدوده $0.2 < \alpha < 0.6$ را نشان می‌دهد. برای α های بزرگتر از ۰/۶ شیب خطوط آرنیوس و به تبع آن مقادیر E_a بدست آمده از آنها روندی غیرمنطقی در مقایسه باحالت اول (وقتی که α بین ۰/۲ تا ۰/۶ است) دارد که این تغییرات احتمالاً به رخ دادن خطا در تعیین موقعیت خطوط مبنا مرتبط است.

محاسبه توابع $y(\alpha)$ و $z(\alpha)$ با استفاده از معادلات ۵ و ۶ به کمک مقدار E_a معین شده به کمک داده‌های گرماسنجی انجام می‌گیرد (شکلهای ۶ و ۷).

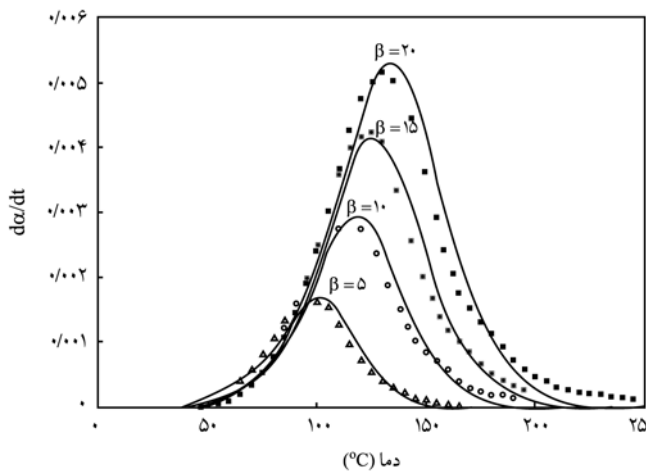
در جدول ۵ مقادیر ماکسیمم α_M و α_p^∞ مربوط به توابع $y(\alpha)$ و $z(\alpha)$ و همچنین ماکسیمم منحنیهای DSC (α_p) برای آزمایشهای مختلف آورده شده است.

جدول ۴- مشخصه‌های پخت نمونه‌ها با استفاده از داده‌های خروجی DSC.

ΔH (J/g)	زمان پخت (min)	T_p (°C)	سرعت گرمادهی (°C/min)
۵۳۳/۹۵	۲۷/۹۶	۹۹/۹۹	۵
۵۵۷/۶۶	۱۷/۴۲	۱۱۶/۵	۱۰
۵۲۱/۲	۱۴/۰۸	۱۲۴/۳۹	۱۵
۵۱۰/۴۵	۱۷/۶	۱۳۷/۴۲	۲۰

جدول ۶- پارامترهای سینتیکی حاصل از بررسی رفتار گرمایی رزین اپوکسی.

متوسط n	n	متوسط m	m	متوسط lnA	lnA	متوسط Ea(kJ/mol)	سرعت گرمادهی (°C/min)
۷۲۲	۷۰۶۵	۰/۳۲۳۳	۰/۳۱۷۴	۸/۵۸	۸/۴۹	۴۳/۲۳	۵
	۷۱۹۸		۰/۳۰۷۶		۸/۵۳		۱۰
	۷۲۹		۰/۳۲۶۶		۸/۶۸		۱۵
	۷۳۳		۰/۳۴۱۷		۸/۶۹		۲۰



شکل ۸ - مقایسه داده‌های حاصل از DSC و مدل ارائه شده در سرعت‌های گرمادهی مختلف.

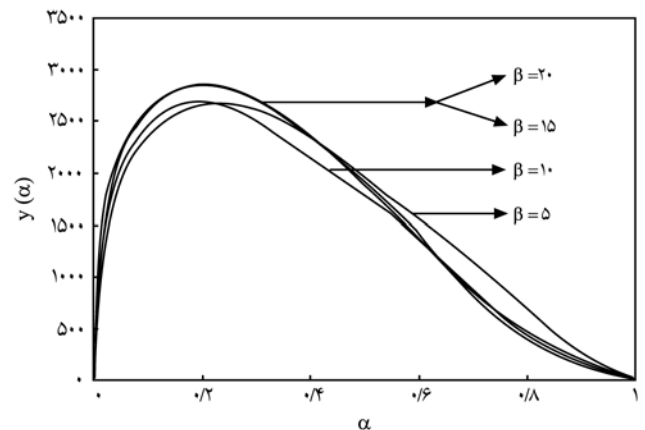
توافق بهتر این داده‌ها در شانه چپ به دلیل انتخاب نقطه ابتدایی آزمایش به عنوان ورودی نرم افزار است، علاوه بر اینکه خطاهای یاد شده نیز موجب این اختلاف شده است.

متوسط خطا برای هر آزمایش محاسبه شده است که مقدار آن برای سرعت‌های گرمادهی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰°C/min به ترتیب برابر $۸/۲ \times ۱۰^{-۵}$ ، $۱/۵ \times ۱۰^{-۴}$ ، $۱/۹۱ \times ۱۰^{-۴}$ و $۲/۷۶ \times ۱۰^{-۴}$ است.

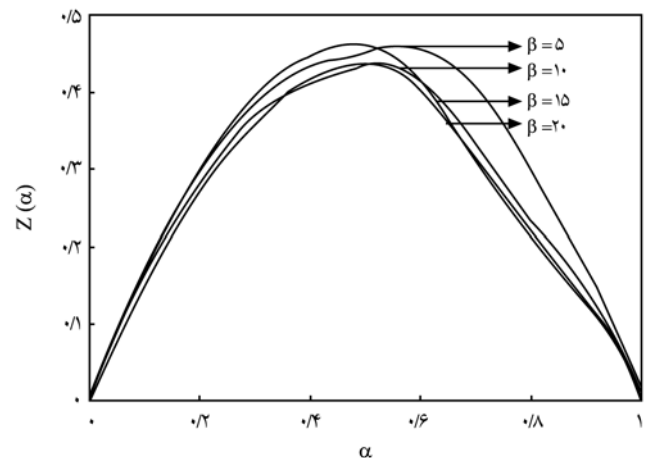
نتیجه گیری

سینتیک پخت رزین اپوکسی ۵۰۵۲ به همراه سخت کننده آن به وسیله دستگاه DSC بررسی و نتایج زیر حاصل شد:

- به دلیل پخت سریع رزین در دمای محیط نمی توان نتایج قابل قبولی از آزمایشها در شرایط همدمای بدست آورد. بنابراین، آزمایشها در شرایط ناهمدا برای چهار سرعت گرمادهی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰°C/min انجام



شکل ۶ - تغییرات $y(\alpha)$ بر حسب درجه پخت.



شکل ۷ - تغییرات $z(\alpha)$ بر حسب درجه پخت.

با حل عددی معادله ۱۱ با توجه به اعداد موجود در جدول ۶ و استفاده از برنامه نوشته شده به کمک نرم افزار مطلب (matlab) می توان صحت مدل را بررسی کرد [۱۲]. شکل ۸ مقایسه نتایج حاصل از آزمایش و مدل ریاضی را نشان می دهد. اختلاف جزئی داده‌های آزمایشگاهی و محاسباتی در شانه راست و

دهنده انتخاب مناسب مدل است.

قدردانی

بدین وسیله از مدیریت محترم مجتمع شهید شاه‌آبادی به دلیل اهدای رزین اپوکسی ۵۰۵۲ و همچنین از کارشناسان آزمایشگاه جابر معاونت تولید سوخت هسته‌ای سازمان انرژی اتمی ایران به دلیل همکاری صمیمانه در انجام آزمایشهای DSC قدردانی می‌شود.

مراجع

- Jin Soo K., Paldal G. and Dai Gil L., Development of an Auto-clave Cure Cycle with Cooling and Reheating Steps for Thick Thermoset Composite Laminates, *J. Compos. Mater.*, **31**, 2264-2281, 1997.
- Reso D., Cascaval C.N., Mustata F. and Ciobanu C., Cure Kinetics Epoxy Resins Studied by Nonisothermal DSC Data, *Thermochim. Acta*, **383**, 119-127, 2002.
- Morshedian J. and Jahani Y., An Investigation of Cure Kinetics of Phenolic-Novalac Resins, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (in Persian)*, **5**, 18-29, 1992.
- Saifi R. and Hojjati M., Cure Kinetics, Heat of Reaction and Viscosity of Araldite Ly-556 Resin, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (in Persian)*, **11**, 197-206, 1998.
- Vyazovkin S. and Sbirrazzuoli N., Kinetic Method to Study Isothermal and Nonisothermal Epoxy-anhydride Cure, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 2294-2303, 1999.
- Jin Soo K. and Dai Gil L., Measurement of the Degree of Cure of Carbon Fibre Epoxy Composite Materials, *J. Compos. Mater.*, **30**, 1436-1457, 1996.
- Montserrat S. and Malek J., A Kinetic Analysis of Curing Reaction of an Epoxy, *Thermochim. Acta*, **228**, 47-66, 1993.
- Beheshti M.H., Reinforced Plastics (Composites), Lecture Notes, Iran Polymer and Petrochemical Institute, 1999.
- Malek J., Kinetic Analysis of Crystallisation Processes in Amorphous Materials, *Thermochim. Acta*, **355**, 239-253, 2000.
- Malek J., The Kinetic Analysis of Nonisothermal Data, *Thermochim. Acta*, **200**, 257-269, 1992.
- Sestak J. and Berggren G., Study of the Kinetics of the Mechanism of Solid-State Reactions at Increasing Temperatures, *Thermochim. Acta.*, **3**, 1-12, 1971.
- Moshirnia M., *Design and Manufacture of Leaf Spring Composite*, MSc Thesis, Tarbiat Modarres University, 2002.