

## تهیه و به کارگیری هاردنرهای دارای گروه های ایمیدی در پخت رزین اپوکسی

## Preparation and application of hardeners contain imide linkages in curing of epoxy resin

رویا زردان\*، مسعود تقی گنجی و کامبیز تحویلبداری

دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

دریافت مقاله مرداد ۱۳۸۸، بازبینی مقاله آذر ۱۳۸۸، پذیرش مقاله دی ۱۳۸۸

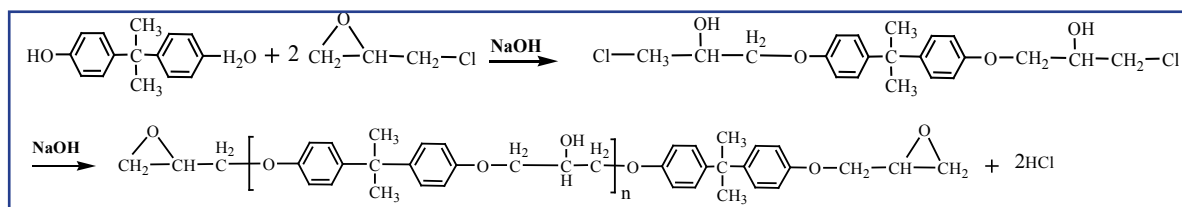
**چکیده:** مقاومت شیمیایی زیاد، استحکام، چسبندگی، تورق پذیری و سادگی قالب گیری پلیمرهای اپوکسی، کاربرد آن ها را به عنوان روکش های محافظ، چسب و یا کامپوزیت افزایش می دهد. معمول ترین پیش پلیمرهای اپوکسی از واکنش بیس فنل A و اپی کلروهیدرین تهیه می شود که به وسیله ی هاردنر های متفاوت پخت می شوند. در این مقاله سعی شده است دی آمین های حاوی گروه ایمیدی را سنتز کرده و خواص پلی ایمیدها را که به عنوان پلیمرهای مقاوم اکسایشی حرارتی و از دسته پلیمرهای فراعملکرد شناخته شده اند در پلیمر اپوکسی گنجانند. بنابراین از واکنش ۱،۳- دی آمینو بنزن با پیروملیتیک دی انیدرید و ۴،۴' هگزافلور ایزو پروپیلیدین دی فتالیک انیدرید، دو دی آمین دی ایمید جدید سنتز شد و ساختار آن ها به وسیله ی طیف سنجی های زیر قرمز و  $^1\text{H NMR}$  مورد تایید قرار گرفت. پخت پیش پلیمر اپوکسی به وسیله ی دی آمین های سنتز شده انجام شد و نتیجه ها از نظر زمان، دمای پخت، حلالیت و گرانروی پلیمر اپوکسی بعد از پخت بررسی شد. همچنین مقاومت حرارتی اپوکسی رزین بعد از پخت به وسیله ی دو روش گرماسنجی پویشی- تفاضلی و آنالیز گرما وزن سنجی مورد بررسی گرفت. نتیجه ها نشان می دهد که رزین پخت شده با هاردنر حاوی گروه پیروملیتیک دی انیدرید از پایداری حرارتی بیشتری برخوردار است و همچنین مدت زمان پخت رزین با این هاردنر نیز بیشتر است.

**واژه های کلیدی:** پلیمرهای اپوکسی؛ پلیمرهای فراعملکرد؛ اکسایش حرارتی؛ گرماسنجی پویشی- تفاضلی؛ آنالیز گرما وزن سنجی

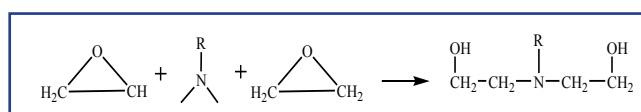
## مقدمه

آن هاست. معمول ترین رزین اپوکسی مصرفی، محصول واکنش بیس فنل A و اپی کلروهیدرین می باشد که به DGEBA معروف است (شکل ۱) [۲۰]. این رزین ها از لحاظ فیزیکی دامنه وسیعی از مایع های ناروان تا جامدهایی با نقطه ذوب بالا را شامل می شوند. واکنش سخت شدن به وسیله ی حلقه اپوکسی با یک آمین (شکل ۲) یا دی اسید (شکل ۳) صورت می پذیرد.

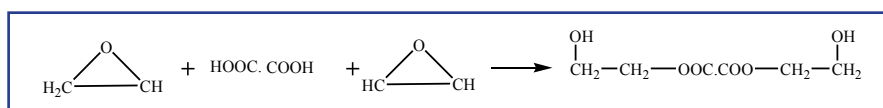
معرفی تجاری رزین های اپوکسی در سال ۱۹۴۷ صورت گرفت. مصرف عمده این رزین ها به عنوان روکش های محافظ، چسب و یا کامپوزیت است. سایر فواید رزین ها، چسبندگی، تورق پذیری و سادگی قالب گیری آن هاست. عمده ی کاربردهای رزین های اپوکسی، به دلیل مقاومت شیمیایی زیاد، استحکام و چسبندگی



شکل ۱ ساختار پیش پلیمر اپوکسی



شکل ۲ واکنش سخت شدن رزین اپوکسی در مجاورت آمین ها



شکل ۳ واکنش سخت شدن رزین اپوکسی در مجاورت دی اسیدها

مکانیکی و مقاومت شیمیایی و حرارتی آن ها تاثیر گذارد. پلی ایمیدها و کوپلیمرهایشان از جمله پلیمرهای فراعملکرد به شمار می آیند. مقاومت حرارتی بالای آن ها امروزه اثبات شده است و پژوهشگران سعی بر بالا بردن قابلیت فرایندپذیری در حین حفظ مقاومت حرارتی بالای آن ها را دارند [۷ و ۸]. کوپلیمرهای اپوکسی ایمیدی نیز می توانند بر قابلیت های رزین های اپوکسی بیفزایند. چنانچه از سال ۱۹۹۸ فرایند پذیری پلی ایمید اپوکسی، با قابلیت حلالیت در حلال های بدون پروتون نظیر: متا کرزول، دی متیل سولفوکسید و دی متیل فرمامید با بالا بردن همزمان ویژگی های حرارتی فرآورده، گزارش شده است [۹]. می توان برخی خواص فراعملکردی از نظر مقاومت حرارتی، شیمیایی، فیزیکی، مکانیکی، الکتریکی و... را در پلیمرهای اپوکسی با استفاده از هاردنرهای مصرفی القا نمود. همان طور که سنتز هاردنر دی ال با پیوند ایمیدی گزارش شده است [۱۰ و ۱۱]. در این مقاله سعی شده است از هاردنر های دی آمینی جهت پخت اپوکسی استفاده شود. دی آمین های متفاوت، خواص متفاوتی در اپوکسی بعد از پخت ایجاد می کنند.

## بخش تجربی

### مواد

رزین های اپوکسی به وسیله سخت کننده های آمینی به وسیله ی مکانیسم پل زدن و یا مکانیسم کاتالیستی شبکه ای می شوند و در حالت کلی آمین های نوع اول و دوم به صورت سخت کننده های واکنش پذیر و آمین های نوع سوم به صورت کاتالیستی عمل می کنند. مکانیسم سخت کنندگی انیدریدها پیچیده است ولی عقیده بر این است که نخستین مرحله واکنش با باز شدن حلقه انیدرید به وسیله ی یک گروه هیدروکسیل (الکلی) با مقدارهای بسیار ناچیز آب همراه است [۳].

از مهم ترین عامل های پخت اپوکسی ها، می توان به آمین ها اشاره کرد [۴ و ۵]. غلظت آمین مورد نیاز برای پخت عبارت است از: اکی والان وزنی برای هر هیدروژن آمین ضرب در عدد صد تقسیم بر اکی والان وزنی اپوکسی رزین (WPE) [۶].

اکی والان وزنی برای هر هیدروژن فعال برای آمین ها عبارت است از:

$$(1) \text{جرم مولکولی آمین} / \text{تعداد هیدروژن آمین}$$

= غلظت مورد نیاز آمین برای پخت

$100/WPE \times$  اکی والان وزنی برای هر هیدروژن آمین

تعداد گروه اپوکسید / جرم مولکولی رزین = WPE

تغییر در ساختار رزین های اپوکسی می تواند بر خواص فیزیکی،

آمد [۱۲ و ۱۳]، سپس ۰٫۶ گرم (۱۵ میلی مول) هیدروکسید سدیم به مخلوط افزوده دما تا ۱۰۰ °C بالا برده شد. دوباره ۳٫۵ گرم (۸۷٫۵ میلی مول) سدیم هیدروکسید به محلول افزوده و محلول کدر و زرد رنگی ایجاد می شود. هم زدن ادامه یافت تا دما ثابت شد. از آنجایی که اپی کلروهیدین به مقدار اضافی در محیط وجود دارد، به وسیله ی دستگاه تقطیر چرخان، اضافی اپی کلرو هیدرین تبخیر شد. پس از آن ۵ میلی لیتر تولوئن به بالن افزوده و به وسیله ی ارلن بوخنر و خلاء صاف شد. وزن رزین به دست آمده ۳۵ گرم و راندمان آن ۹۷٪ بود (شکل ۴). همچنین جرم مولکولی رزین به وسیله ی تکنیک GPC اندازه گیری شد که برابر با ۳۷۳ است.

### طرح کلی سنتز

#### ۱) سنتز دی آمین دی ایمید به وسیله ی MPDA-MPDA

در یک بالن ته گرد ۰٫۲۷ گرم (۲٫۵ میلی مول) از متا فنیل دی آمین، ۱-۱٫۵ میلی لیتر حلال خشک DMAC ریخته و هم زده شد تا دی آمین حل شد. سپس ۰٫۲۱ گرم (۱ میلی مول) پیروملیتیک دی انیدرید به بالن اضافه و به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. سپس مقدار ۳ میلی لیتر تولوئن اضافه شد و به مدت ۴ ساعت رفلکس شد [۱۴ و ۱۵]. رسوب نارنجی رنگ حاصل به وسیله ی دو حلال دی متیل فرامید و متانول خالص سازی و به مدت ۴ ساعت در آن در دمای ۶۰ خشک شد. وزن رسوب به دست آمده ۰٫۱۳ گرم و راندمان واکنش ۸۴٪ بود (شکل ۵).

#### ۲) سنتز دی آمین دی ایمید به وسیله ی ۶FDA-MPDA

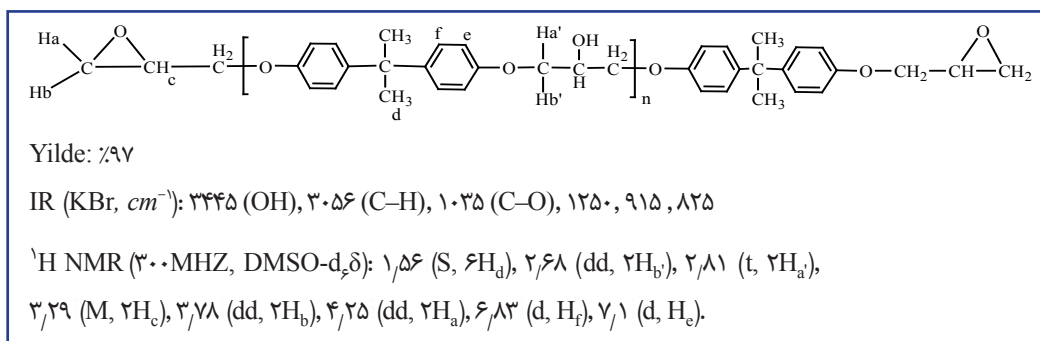
حلال های N-متیل، ۲، پیرولیدون (NMP) و N,N-دی متیل استامید (DMAC) از شرکت مرک آلمان تهیه و پیش از استفاده به وسیله ی تقطیر در خلاء و کلسیم هیدرید (مرک) خشک شد و روی غربال مولکولی ۳A نگهداری شد. ۱، ۵-دی آمینو نفتالن (NDA) از شرکت مرک آلمان تهیه و در حلال آب تبلور مجدد شد و جهت حذف رطوبت به مدت ۶ ساعت در آن در دمای ۶۰ قرار گرفت. دی آمینو دی فنیل اتر (ODPDA)، متا فنیل دی آمین (MPDA)، پارا فنیل دی آمین (PPDA) و اپی کلروهیدرین، بیس فنل A، ۴، ۴-هگزافلئورو ایزوپروپیلیدن دی فتالیک انیدرید (۶FDA) و پیروملیتیک دی انیدرید (PMDA) از شرکت فلوکا تهیه و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

#### دستگاه ها

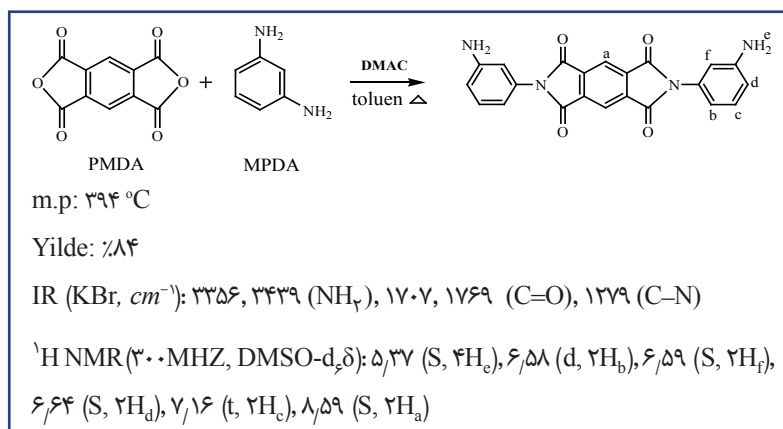
دستگاه IR مورد استفاده مدل Bruker-Equinox ۵۵ FT-IR و دستگاه <sup>1</sup>H NMR Bruker-Avance DP X-۳۰۰ MHz و ویسکوزیته ذاتی نمونه ها به وسیله ی ویسکومتر استوالد ۳۰۰ Shut ۵۲۰۲۳ TYP K=۰٫۲۵۹۳ در دمای ۳۰ اندازه گیری شد. آزمون های DSC (گرماسنجی پویسی-تفاضلی) و TGA (آنالیز گرما وزن سنجی) به وسیله دستگاه Stanton Redcrapt STA-۷۸۰ انجام پذیرفت.

#### سنتز پیش پلیمر اپوکسی

در یک بالن، ۱۳٫۶ گرم (۵۹٫۶ میلی مول) جامد سفید رنگ بیس فنل A و ۳۹ میلی لیتر اپی کلروهیدرین و چند قطره آب اضافه کرده به وسیله ی همزن مغناطیسی هم زده شد تا محلول شفاف به دست



شکل ۴ رزین اپوکسی و اطلاعات طیفی آن



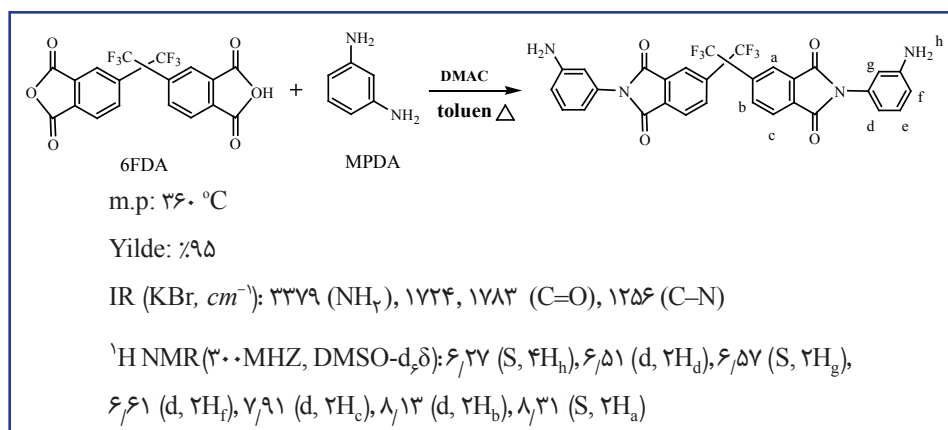
شکل ۵ مکانیسم سنتز دی آمین دی ایمید به وسیله ی PMDA-MPDA و اطلاعات طیفی آن

تجاری، همچنین دی آمین دی ایمیدهای سنتزی مطابق با معادله ی ۱ به دست آمد و نمونه ها در دماهای متفاوت (بسته به دی آمین مصرفی) به صورت فیلم نازک پخت شدند. با مقایسه زمان و دمای بهینه پخت رزین، با هاردنرهای تجاری (۱، ۵- دی آمینو نفتالن، دی آمینو دی فنیل اتر، متا فنیلن دی آمین، پارا فنیلن دی آمین) و دو هاردنر سنتزی MPDA – PMDA و ۶FDA – MPDA مشاهده شد، که هر چه دما افزایش یابد مدت زمان پخت کاهش می یابد و از میان آن ها کوتاه ترین زمان پخت در کم ترین دما، مربوط به هاردنر ۶FDA – MPDA است و همچنین فیلم حاصل شده بسیار شفاف و سخت بود. بررسی حلالیت فیلم های پخت شده، در حلال های بدون پروتون نظیر: N-متیل، ۲، پیرولیدون، N,N- دی متیل استامید، دی متیل سولفو کسید و

در یک بالن ته گرد ۰/۱۸ گرم (۲/۵ میلی مول) از متا فنیلن دی آمین، ۱-۱/۵ میلی لیتر حلال خشک DMAC ریخته و به هم زده شد تا دی آمین حل شد. سپس ۰/۲۹۶ گرم (۱ میلی مول) ۶FDA به بالن اضافه و به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. سپس مقدار ۳ میلی لیتر تولوئن اضافه شد و به مدت ۶ ساعت رفلکس شد. رسوب سفید رنگ حاصل به وسیله ی دو حلال متانول و آب خالص سازی و به مدت ۴ ساعت در آون در دمای ۶۰ °C خشک شد. وزن رسوب به دست آمده ۰/۳ گرم و راندمان واکنش ۹۵٪ بود.

## نتیجه ها و بحث

برای انجام عمل پخت، غلظت مورد نیاز هر یک از دی آمین های



شکل ۶ مکانیسم سنتز دی آمین دی ایمید به وسیله ی ۶FDA-MPDA و اطلاعات طیفی آن

مقایسه با MPDA-PMDA هاردنر بهتری خواهد بود. دمای انتقال شیشه ای (Tg)، دمای شروع پخت، دمای ماکسیمم و دمای اتمام پخت اپوکسی رزین در جدول ۱ آورده شده است که به طور معمول دمای ماکسیمم به عنوان دمای پخت گزارش می شود [۱۷].

نمودار ۸ دمای انتقال شیشه ای دو هاردنر سنتزی را نشان می دهد و همان طور که در بالا نیز اشاره شد واکنش پخت رزین

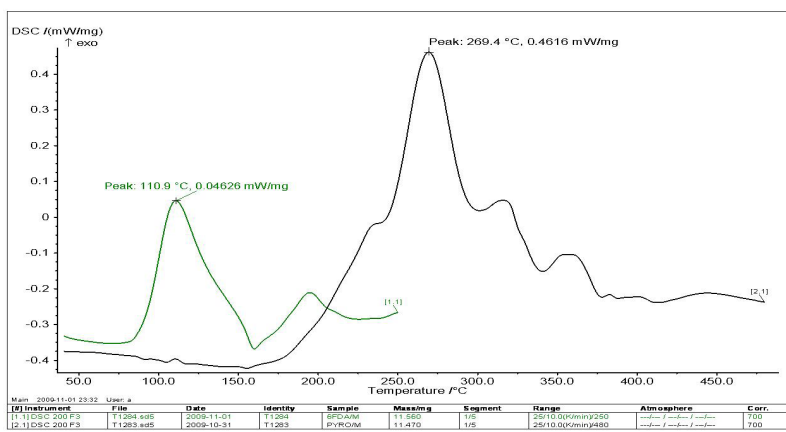
جدول ۱ نتایج مربوط به پخت اپوکسی رزین با دو نوع هاردنر سنتزی

نمونه	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>init</sub> (°C)	T <sub>Max</sub> (°C)	T <sub>End</sub> (°C)
DGEBA/PMDA-MPDA	۲۱۳٫۸	۱۶۲٫۱	۲۶۹٫۴	۴۱۲٫۶
DGEBA/۶FDA-MPDA	۵۱٫۱	۷۷٫۵	۱۱۰٫۹	۱۶۰٫۲

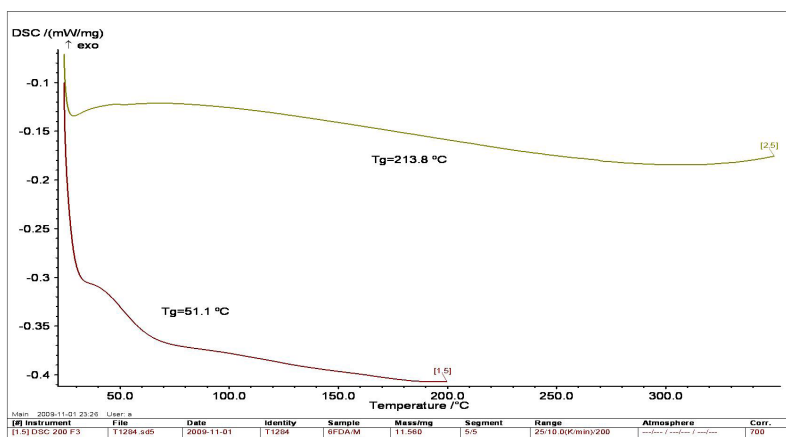
دی متیل فراماید نشان می دهد که رزین پخت شده با هاردنر حاوی گروه ۶FDA از حلالیت بیشتری برخوردار است هم چنین گرانروی کمتری دارد و این به علت وجود دو گروه حجیم و قطبی CF<sub>۳</sub> می باشد که موجب نفوذ بیشتر حلال به درون زنجیر پلیمر می شود [۱۶].

به منظور بررسی فرآیند رزین پخت شده با دی آمین دی ایمیدهای سنتزی، از تکنیک DSC استفاده شد. نمودار شکل ۷ نشان دهنده سرعت پخت رزین با دو هاردنر PMDA-MPDA و ۶FDA-MPDA است.

واکنش پخت اپوکسی رزین با هاردنر MPDA-۶FDA در دمای پایین تر و در مدت زمان کمتری انجام می گیرد لذا از این نظر در



شکل ۷ بررسی دمای پخت DGEBA/PMDA-MPDA و DGEBA/۶FDA-MPDA به وسیله ی روش DSC تحت اتمسفر خنثی (N<sub>۲</sub>) با سرعت ۱۰ °C/min



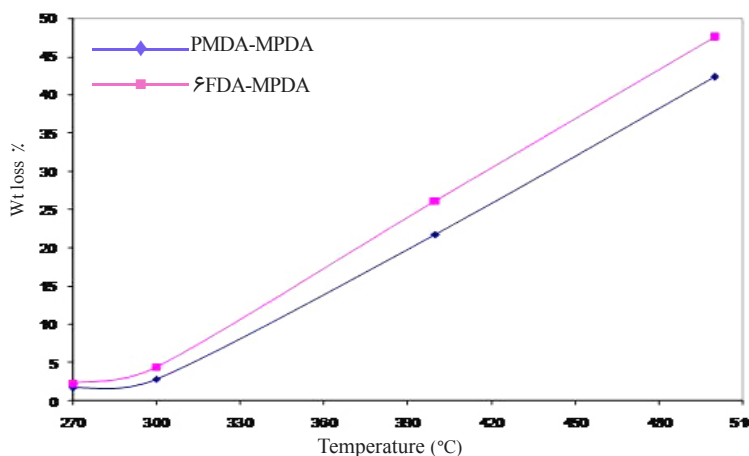
شکل ۸ دمای انتقال شیشه ای (Tg) DGEBA/۶FDA-MPDA (خط پر) و DGEBA/PMDA-MPDA (خط نقطه چین) به وسیله ی روش DSC تحت اتمسفر خنثی (N<sub>۲</sub>) با سرعت ۱۰ °C/min

- [2] Paul, F.; Epoxy Resine Technology, 115-445, 1968.  
 [3] Koning, C.; Teeuwen, L.; Meijer, EW.; Polymer; 35, 48-53, 1989.  
 [4] Zvetkov, V.L.; Polymer; 42, 68-75, 2003.  
 [5] Gillham, J.K.; Benci, J.A.; Polymer; 48, 24-30, 2000.  
 [6] Yang, C.P.; Chen, R.S.; Hung, K.S.; Polymer; 12, 42-45, 2001.  
 [7] Imai, Y.; M, Kakimoto, A.; Jeong, H.; Polymer; 29, 1691 (1991).  
 [8] Ren H., Sun J., Zhao Q., Zhou Q., Ling Q., Polymer; 49, 5249-5253, 2008.  
 [9] Jain, P.; Choudhary, V.; Varma, I.K.; European Polymer Journal; 39, 181 – 187, 2003.  
 [10] Liaw, D.; Liaw, B.; Polymer; 42, 839-45, 2001.  
 [11] Shiotani, A.; Kohda, M.; Polymer; 63, 84-89, 2004.  
 [12] Young, M.; Wartewig, S.; Lellinger, D.; Polymer; 35, 52-58, 2001.  
 [13] Sandler, S.R.; Polymer Synthesis, Academic Press, INC USA; 48, 80 – 84, 1971.  
 [14] Mehdi-pour-Ataei, S.; Bahri-laleh, N.; A Review, Iranian Polymer Journal; 17, 125-127, 2008.  
 [15] Agag, T.; Takeichi, T.; Polymer; 40, 6557-6563, 1999.  
 [16] Mehdi-pour-Ataei, S.; Amirshaghghi, A.; Polymer; 53, 1185-1189, 2004.  
 [17] Kamal, M.R.; Sourour, S.; Polymer; 13, 59-64, 2004.

با هاردنر ۶FDA/MPDA سریع تر است و در نتیجه دمای انتقال شیشه ای (Tg) کمتری دارد.  
 پایداری حرارتی پلیمرها نیز به وسیله ی تکنیک آنالیز حرارتی (TGA)، بررسی شد و نمودار آن بر حسب دما نسبت به درصد افت وزنی در شکل ۹ آورده شده است.  
 درصد افت وزنی پلیمرها از دمای ۲۷۰ °C تا ۵۰۰ °C بررسی شد. درصد افت وزنی DGEBA/ PMDA-MPDA در دمای ۵۰۰ °C برابر با ۴۲/۳٪ و درصد افت وزنی DGEBA/ ۶FDA-MPDA در همان دما برابر ۴۷/۵٪ بود. و این نتیجه ها حاکی از این است که رزین پخت شده با MPDA- PMDA از مقاومت حرارتی بیشتری برخوردار است. بررسی ساختار هاردنر PMDA-MPDA نشان می دهد که پایداری رزونانسی در این ترکیب منجر به افزایش مقاومت حرارتی می شود. اما در هاردنر ۶FDA-MPDA احتمال شکست پیوند از ناحیه C-C گروه (CF<sub>۳</sub>) وجود دارد که همین عامل باعث عدم پایداری رزونانسی این ترکیب افت مقاومت حرارتی می شود. بر اساس این بررسی و به منظور افزایش مقاومت حرارتی رزین اپوکسی، وارد کردن گروه PMDA در ترکیب هاردنر موثرتر از دی انیدرید دیگر است.

## مراجع

- [1] Clayton, A.; Epoxy Resins Chemistry and Technology 2nd Ed, Marcel Dekker, New York; 204-150, 1998.



شکل ۹ ترموگرام TGA مربوط به درصد افت وزنی DGEBA/ ۶FDA-MPDA و DGEBA/ PMDA-MPDA به وسیله ی روش DSC تحت اتمسفر خنثی (N<sub>۲</sub>) با سرعت ۱۰ °C/min

## Preparation and application of hardeners contain imide linkages in curing of epoxy resin

Roya Zardan\*, Masoud Taghi Ganji and Kambiz Tahvildari

*Department of Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran, Iran*

Received August 2009, Revised December 2009, Accepted January 2010

**Abstract:** Highly use of epoxy polymers as coatings, adhesives, composites are due to their high chemical resistant, hardness, cohesion and coating. The most common epoxy prepolymers are formed by the reaction between bisphenol A and epichlorohydrin most cured, with various hardeners. In this article efforts have been made to synthesize different diamines with imide linkages for curing epoxy to improve heat oxidation resistance property as a high performance polymer. Two novel diamine diimides have been synthesized through the reaction of 1,3-diaminobenzene with pyromellitic dianhydride (PMDA) and 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA). FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopies confirmed the structure of these products. The curing temperature, time, physical properties, solubility, inherent viscosity were registered after curing. Heat properties of following epoxy resins were investigated by DSC and TGA. The results show that cured resin with hardener contain PMDA has more heat resistance and also curing time of resin will increase by this hardener.

**Keywords:** *Epoxy polymers; High performance polymers; Thermal oxidation; DSC; TGA*