

# پخت تابشی رزین پلی استر سیر نشده و اپوکسی

## Radiation Curing of UPEs/EP Resin System

نسرین شیخ، ایمانه یوسف زاده، سرور حسن پور

مرکز تابش گاما، سازمان انرژی اتمی ایران

دریافت: ۲۵/۱۶/۷۳، پذیرش: ۱۰/۴/۷۴

### چکیده

پخت رزینها، گرماسخت و اکنتشی شیمیایی است که سبب تغییر خواص فیزیکی - شیمیایی رزین می شود. افزایش استحکام فیزیکی و کاهش سیالیت رزین نمونه هایی از این تغییر خواص است. گرما، پرتو یا عوامل شیمیایی باعث وقوع این واکنش می شود. پخت تابشی رزین یکی از زمینه های مهم فراروش تابشی پلیمرهاست. این فرایند از نظر اقتصادی، به دلیل تبدیل ۱۰۰٪ رزین به محصول و جلوگیری از اتلاف انرژی، مورد توجه است.

در این پژوهش، ابتدا رزین پخت پذیر با تابش پلی استر سیر نشده و اپوکسی اصلاح شده تهیه و سپس فرمولبندی مناسبی به دست آمد که دارای عمر کاربرد لازم است. رفتار پخت تابشی و خواص محصول پخت شده نیز مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور، تعداد پیوندهای دوگانه واکنش داده با افزایش دوز تابش به وسیله طیف نمایی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) معین شد. افزون بر این، اثر دوز تابش بر میزان ژل شدن و تغییر دمای انتقال شیشه ای محصول به ترتیب به وسیله استخراج با سوکسله و گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) دنبال شد و سرانجام دوز مناسب برای پخت کامل و در نتیجه کیفیت بهتر محصول به دست آمد.

واژه های کلیدی: پلی استر سیر نشده، جمع شدگی، پخت، رزین پخت پذیر با تابش، اپوکسی آکریلات دار

**Key Words:** *unsaturated polyester, shrinkage, curing, radiation curable resin, acrylated epoxy*

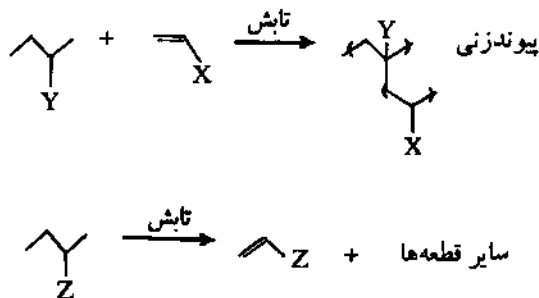
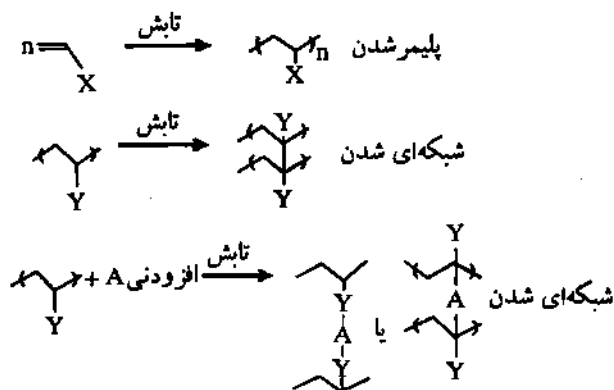
### مقدمه

در دو دهه اخیر شاهد شکوفایی و رشد سریع فرایند پخت تابشی بوده ایم. فرایند پخت گرماسختها را می توان به وسیله تابش دهی، عوامل شیمیایی و گرما اجرا کرد. از بین این روشها، پخت تابشی به دلیل دارا بودن مزایای قابل توجه بهترین روش است که پخت سریع، عدم نیاز به سیستمهای گرمایشی و سرمایشی، ایجاد آلودگی کمتر، صرفه جویی در مصرف انرژی و پخت در دماهای پایین از آن جمله اند [۱].

به علاوه، گاهی در خلال تابش دهی امکان وقوع چند فرایند شیمیایی همزمان شامل پخت پوشش، شبکه ای شدن زیر لایه و پیوند خوردن پوشش به آن وجود دارد. طرحی از فرایندهای یاد شده در شکل ۱ نشان داده شده است [۲].

### پخت تابشی رزین پلی استر سیر نشده

رزینهای پلی استر سیر نشده، به دلیل ارائه خواص مطلوبی چون قیمت مناسب و قابلیت پاسخگویی به اغلب فرایندهای تولیدی، از عمده ترین گرماسختهای مصرفی در کامپوزیت های پلیمری به شمار می روند. مکانیسم پخت تابشی رزین پلی استر سیر نشده شباهت زیادی به مکانیسم پلیمر شدن افزایشی رادیکال آزاد دارد [۳]. در ابتدا سیستم شامل مونومرهای استیرن و مولکولهای رزین پلی استر سیر نشده است. با شروع واکنش در اثر انرژی زیاد تابش، رادیکالهای آزاد در سیستم پخت ایجاد می شوند. این رادیکالهای آزاد زنجیرهای اولیه پلیمری را از راه واکنشهای درون و برون مولکولی مونومر استیرن و رزین پلی استر سیر نشده ایجاد می کنند [۴]. از آنجا که در خلال واکنش پخت رزین پلی استر سیر نشده، میزان جمع شدگی محصول بسیار زیاد است، رفع این



شکل ۱ - طرح کلی فرایندهای انجام شده در خلال تابش دهی [۲].

این مواد به دلیل چسبندگی عالی برای مصارف پوششی ویژه، مانند پوشش روی فلزات، مناسب‌اند و به سرعت پخت می‌شوند [۲]. این پژوهش در دو مرحله انجام گرفته است. مرحله نخست شامل تهیه رزین اپوکسی اصلاح شده با آکرلیک اسید و مرحله بعدی شامل طراحی فرمولبندی مناسب برای پخت تابشی و بررسی روند پخت است.

### تجربیه

در این بخش مواد مصرفی، روش اصلاح رزین اپوکسی، فرمولبندی و بررسی روند پخت بحث می‌شود.

### مواد

رزین پلی‌استر سیر نشده مصرفی، از کارخانه ایران کیتون تهیه شد که از مخلوط فتالیک انیدرید و مونوپروپیلن گلیکول ساخته شده و دارای ۳۶ درصد وزنی استیرن است. رزین اپوکسی مصرفی با نام تجاری اپی‌کت ۱۰۰۱ از کارخانه شل تهیه شد که از واکنش تراکمی اپی‌کلروهیدرین و بیس فنول A ساخته شده است.

مواد مصرفی دیگر شامل آکرلیک اسید، استیرن، اتیلن دی‌آمین و سیلیکات بودند که از شرکت مرک تهیه شده‌اند.

### روشها

#### اصلاح رزین اپوکسی

اپی‌کت ۱۰۰۱ به مدت یک ساعت در دمای واکنش (۱۱۰°C) با گرمادیده و برای آسانی اختلاط واکنش‌دهندگان، اسید آکرلیک مصرفی نیز قبل از افزایش به رزین گرم شده است. آن‌گاه، واکنش

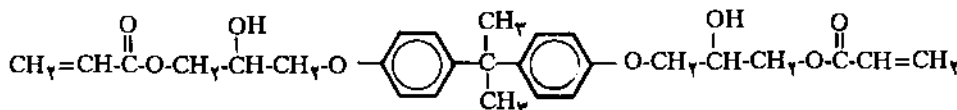
نقص همواره مورد توجه محققان بوده است. نتایج تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که افزایش مقدار کمی رزین اپوکسی اصلاح شده به پلی‌استر سیر نشده باعث کاهش جمع‌شدگی در حین پخت می‌شود [۵،۶].

#### پخت تابشی رزین اپوکسی

در روش پخت شیمیایی اپوکسیها مکانیسم پلیمر شدن با توجه به ماهیت عامل پخت از نوع پلیمر شدن کاتیونی یا آنیونی است [۷]. اغلب اپوکسیها در اثر تابش یون‌کننده (ionizing radiation) با مکانیسمهای کاتیونی پلیمر می‌شوند. این نوع پلیمر شدن نیاز به دوزهای بالاتر از ۱۵۰ kGy دارد. پلیمر شدن تابشی کاتیونی ترکیبات اپوکسی همواره به وسیله مقادیر کم آب کند می‌شود و دلیل این امر انتقال پروتون از زنجیر رشد یافته کاتیون اپوکسی به آب است. روشهای متعددی برای پخت تابشی اپوکسی پیشنهاد شده که از آن میان می‌توان به پخت تابشی مخلوط اپوکسی و کاتالیزور، مخلوط اپوکسی و مونومر وینیلی و نیز ترکیبات اپوکسی آکریلات‌دار اشاره کرد. مشتقات آکریلات‌دار الیگومرهای اپوکسی از نظر پخت تابشی نتایج رضایت‌بخشی داشته‌اند. ساختار الیگومرهای فعال یا پیش پلیمرها در زیر نشان داده شده است:



الیگومرها برای پخت تابشی از راه واکنش با یک آکریلات نظیر هیدروکسی اتیل آکریلات یا هیدروکسی پروپیل آکریلات، عامل‌دار می‌شوند. ساختار زیر متعلق به یک اپوکسی آکریلات‌دار است:



EDA	SiO <sub>2</sub>	ST	AA	رزین EPA	رزین UPEs	ماده افزودنی
۰/۱-۲	۵-۱۵	۱۵-۲۵	۵-۱۵	۲۰-۳۰	۷۰-۸۰	مقدار
(%)	(phr)	(phr)	(phr)	(phr)	(phr)	

محصول نهایی و حجم قالبی که محصول در آن پخت شده، معین شده است. سه روش FTIR، DSC و استخراج با حلال زایلن برای مطالعه روند پخت به کار گرفته شده‌اند.

در محصولات پخت شده با دوزهای ۱۸ تا ۳۰ kGy تغییرات جذب پیوند C=C با روش طیف‌نمایی زیرقرمز توسط دستگاه FTIR ساخت کارخانه بروکر مدل ۴۵ IFS و تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای به روش تجزیه گرمایی در محدوده دمایی ۲۵ تا ۲۵۰ °C با سرعت گرمادهی ۱۰ °C/min توسط دستگاه DSC ساخت کارخانه متر مدل ۲۰ انجام پذیرفته است. همچنین جزء پخت‌شده برای محصولات یادشده از راه استخراج با حلال مطابق فرمول زیر محاسبه شد:

$$100 \times \frac{\text{وزن نمونه استخراج نشده} - \text{درصد جزء پخت شده}}{\text{وزن نمونه اولیه}}$$

### بحث و نتایج

در جدول ۱ فرمولبندی انتخابی ارائه شده است که شامل رزینهای پلی استر سیرنشده، اپوکسی آکریلات دار، مونومرهای مختلف و افزودنی‌هاست. با استفاده از این فرمولبندی محصولی با گرانی و عمر مناسب به دست می‌آید. این خواص موجب آسانی پرشدن قالب و اجتناب از پخت ناخواسته می‌شوند.

یکی از معایب رزین پلی استر سیرنشده جمع‌شدگی محصول

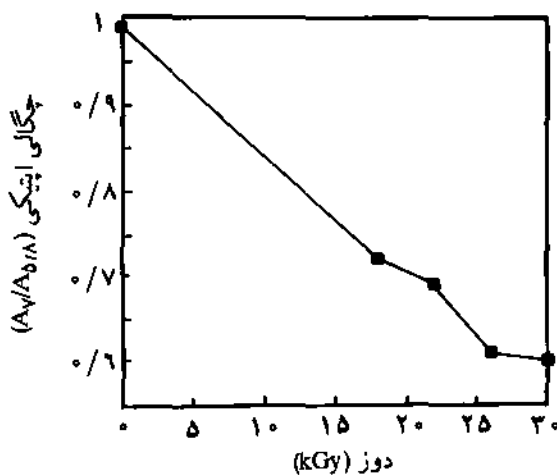
آکریلات دار شدن در مجاورت کاتالیزور HCl انجام پذیرفته است. واکنش اصلی، استری شدن افزایشی است ولی معمولاً واکنشهای جانبی نظیر اتری شدن، استری شدن تراکمی و آبکافت نیز انجام می‌شوند. نسبت سرعت این واکنشها بستگی به دمای واکنش، کاتالیزور، نوع و غلظت مولی اپوکسید و اسید و نسبت آنها دارد [۸]. بنابراین، نسبت مولی ۱:۱ رزین به آکریلیک اسید برای تهیه اپوکسی انتخاب شد. در این پژوهش برای بررسی پیشرفت واکنش از طیف‌نمایی زیرقرمز استفاده شده است. بدین ترتیب، پیگیری افزایش جذب نوار مربوط به پیوندهای استری و حلقه‌گشایی اپوکسید در طول واکنش ممکن می‌شود.

### فرمولبندی

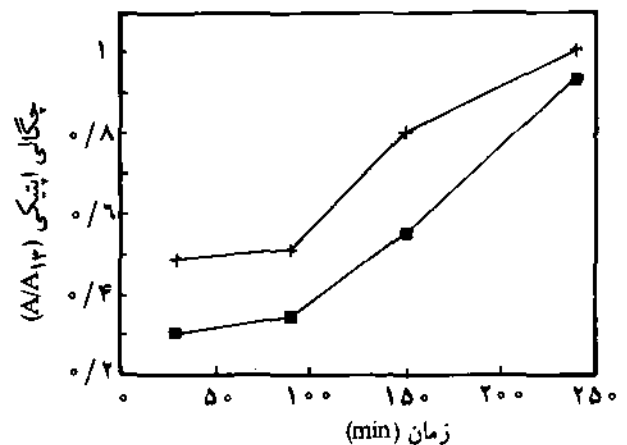
ابتدا رزینهای اپوکسی آکریلات دار و پلی استر سیرنشده با یکدیگر مخلوط شده و سپس افزودنیهای دیگر در مقادیر مناسبی که با آزمون و خطا به دست آمد، اضافه شده‌اند. مخلوط با فرمولبندی انتخابی به وسیله تابش گامای کبالت ۶۰ در دوزهای ۱۸، ۲۲، ۲۶، ۳۰ kGy و نرخ دوز ۷/۹ kGy/h در اتمسفر هوا پخت شده است.

### بررسی روند پخت

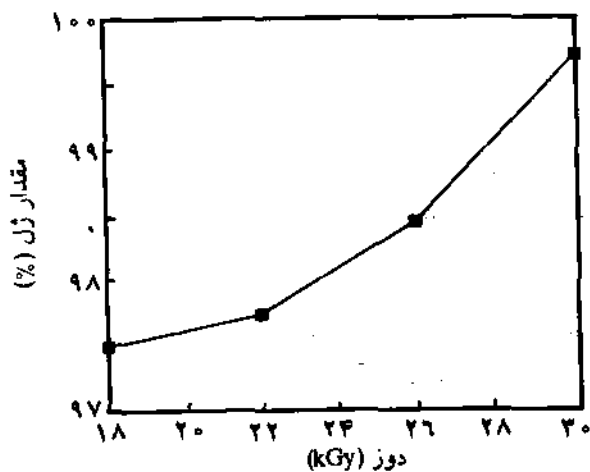
میزان جمع‌شدگی محصول در اثر واکنش پخت با مقایسه بین حجم



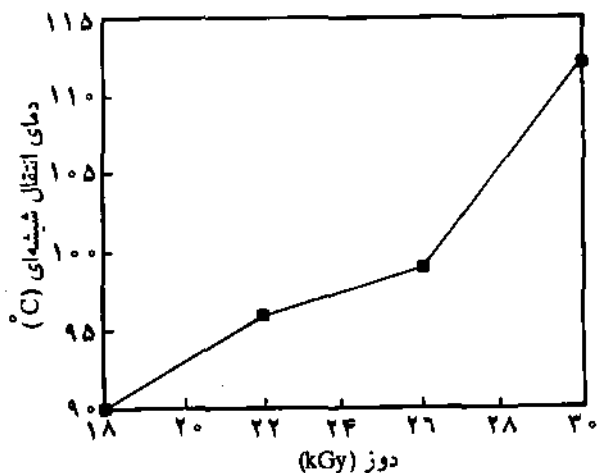
شکل ۳ - اثر دوز تابش بر میزان تبدیل پیوندهای سیرنشده.



شکل ۲ - تغییرات جذب زیرقرمز پیوندهای استری و اپوکسی طی واکنش آکریلات دار شدن اپوکسی: ۸ μ (+) و ۹ μ (■).



شکل ۵- اثر دوز تابش بر میزان پخت.



شکل ۴- اثر دوز تابش بر دمای انتقال شیشه‌ای.

نمودار شکل ۳ ارتباط بین دوز تابش و میزان پیوندهای سیر نشده را به کمک بررسی طیف جذبی زیر قرمز نشان می‌دهد. سرعت پخت برای رزین پلی‌استر سیر نشده و اپوکسی آکریلات‌دار به وسیله بررسی مقدار نسبی پیوندهای سیر نشده در ۷ میکرون دنبال شده است. نوار جذبی در ۵/۸ میکرون که مربوط به جذب کربونیل است به عنوان استاندارد داخلی انتخاب شده است.

برای بررسی روند پیشرفت واکنش افزایش تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای نیز مورد بررسی قرار گرفته که نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. اولین نقطه در این نمودار مربوط به محصول پخت شده در ۱۸ kGy بوده که دمای متناظر آن ۹۰°C است و آخرین نقطه مربوط به محصول پخت شده در ۳۰ kGy (۱۱۲°C) است که ۲۲ درجه افزایش دما دلیلی بر پیشرفت واکنش پخت است.

نتایج تغییرات درصد جزء پخت شده نسبت به دوز تابش در شکل ۵ آمده است. طبق این نمودار فرایند پخت به‌طور عمده در دوزهای کم تابش انجام شده است و سپس با افزایش دوز واکنش شبکه‌ای شدن روند کندتری یافته است. البته این مسئله قابل پیش‌بینی است، زیرا با رشد شبکه پلیمری تحرک زنجیرها که لازمه واکنشهای بعدی است کاهش می‌یابد.

با ارزیابی همه نتایج، مقدار دوز ۲۵ kGy برای پخت مطلوب پیشنهاد می‌شود.

### نتیجه‌گیری

استفاده از رزینهای اپوکسی در فرمولبندی پوششهای پلیمری به دلیل ایجاد چسبندگی مناسب به سطوح مختلف و ارائه خواص پوششی مطلوب اهمیت زیادی دارد. در این پژوهش از روشهای پخت تابشی و سیستمهای عاری از حلال، برای تهیه محصول مناسب و جلوگیری از

پخت شده است. طبق مطالعات انجام شده افزایش رزین اپوکسی آکریلات‌دار در کاهش جمع‌شدگی موثر است [۶]. بنابراین ابتدا این اپوکسی تهیه شد که چگونگی پیشرفت واکنش در شکل ۲ ارائه شده است.

در خلال استری شدن رزین اپوکسی توسط آکریلیک اسید، شدت نوار جذبی در ناحیه ۹ میکرون افزایش می‌یابد که نشان دهنده انجام واکنش مطلوب است، ولی پس از مدتی واکنش ناخواسته شبکه‌ای شدن اپوکسی آکریلات‌دار نیز انجام می‌شود.

در فرمولبندی مخلوط پخت‌پذیر با تابش برای کنترل گرانی سیستم و میزان شبکه‌ای شدن محصول پخت شده از مونومرها استفاده می‌شود. معیارهای اساسی برای انتخاب مونومر فراریت، سمیت و قیمت کمتر و انحلال‌پذیری و فعالیت بیشتر و همچنین بهبود خواص محصول نهایی است.

در این پژوهش استیرن و آکریلیک اسید به عنوان رقیق‌کننده مصرف شده‌اند، زیرا مقاومت محصول نهایی در برابر آبکافت و فرسایش را افزایش می‌دهند.

پودرهای فلزی گرمای واکنش پخت را جذب می‌کنند و افزون بر این موجب افزایش سختی محصول پخت شده و بهبود مقاومت شیمیایی آن می‌شوند. یکی از مهمترین عوامل در مقیاس صنعتی دوز تابش گامای مورد استفاده در واکنش پخت است. آمینهای نوع اول باعث کاهش دوز مصرفی می‌شوند [۹]. بنابراین، مقدار کمی اتیلن دی‌آمین در فرمولبندی انتخابی منظور شده است.

پس از بهینه‌سازی فرمولبندی و تهیه مخلوط، فرایند پخت با استفاده از تابش گاما انجام شد. پیشرفت فرایند پخت با بررسی تغییرات طیف IR، دمای انتقال شیشه‌ای و درصد جزء پخت شده در ارتباط با افزایش دوز دنبال شده است.

*Coating*; Elsevier Applied Science, 1988.

2 Charles E., Hoyle C.E. and Kinstle J.F.; *Radiation Curing of Polymeric Materials*; ACS, 1990.

3 Chapiro A.; *Radiation Chemistry of Polymeric System*; John Wiley & Sons, Inc., London, 1962.

4 Tollens F.R. and Lee L.J.; *Polymer*; **34**, 1, 1993.

5 Pietrzak M. and Brzostowski A.; *Radiat. Phys. Chem.*; **17**, 263-267, 1981.

6 *ibid*, 269-272.

7 Billmeyer F.W.; *Textbook of Polymer Science*; John Wiley & Sons, New York, 1984.

8 Czajlik I., Takacs et al.; 6th Symposium on Radiation Chemistry; Budapest, Hungary, 1986.

۹- شیخ نسرین، یوسف‌زاده پیمانہ، حسن‌پور سرور، پخت پرتویی پوشش پلیمری روی زیرلایه‌های سلولزی، گزارش داخلی، مرکز تابش گاما، سازمان انرژی اتمی ایران، ۱۳۷۳.

آلودگی محیط توسط حلال استفاده شده است.

از آنجا که این رزینها در شرایط پخت تابشی با مکانیسمهای کاتیونی پلیمر می‌شوند، دوزهای تابشی بالاتر از ۱۵۰ kGy مورد نیاز است که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست. برای حل این مشکل، ابتدا اپوکسی آکریلات‌دار از واکنش بین رزین اپوکسی و اسید آکریلیک تهیه شد. آکریلات‌دار کردن اپوکسی دوز پخت را پایین می‌آورد، زیرا رزین حاوی گروههای آکریلات براحتی در معرض تابش گاما واکنش می‌دهد. فرمولبندی مناسب با روش آزمون و خطا و با بررسی عمر کاربرد، گرانروی و سرعت پخت انتخاب شد.

خواص محصول پخت تابشی رزین با فرمولبندی بهینه در دوزهای مختلف با استفاده از روشهای اندازه‌گیری درصد ژل شدن، دمای انتقال شیشه‌ای و کاهش جذب پیوندهای دوگانه بررسی و معلوم شد که دوز ۲۵ kGy برای پخت کامل و کیفیت بهتر محصول مناسب است.

مراجع

1 Wilson A.D., Nicholson J.W. and Prosser H.J.; *Surface*