

Cure Kinetics of Epoxy-Novolac Resin Containing Tetrabromo-bisphenol-A as a Flame Retardant by Isothermal Calorimetry Method

Fatemeh Shokrolahi^{*1}, Ali Reza Mahdavian², and Parvin Shokrollahi³

(1) Petrochemicals Synthesis Department, Faculty of Petrochemical, (2) Department of Polymer Science, Faculty of Science, (3) Department of Biomaterials, Faculty of Science; Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received 8 July 2013, accepted 13 October 2013

ABSTRACT

Cure kinetics of an epoxy-novolac resin with tetrabromo-bisphenol-A, as a flame retardant, was investigated in the presence of nadic methyl anhydride as a curing agent. Different amounts of benzyl dimethyl amine were used as accelerator. The studies on kinetics were carried out using isothermal DSC experiments at 100, 110, 120 and 130°C. The conversions were calculated based on the total heat of curing reaction obtained from non-isothermal DSC analysis at a heating rate of 10°C/min. Kinetic parameters were obtained from isothermal analysis and by a model specifically for autocatalytic curing reactions which have been developed by Kamal and Sourour. The results obtained illustrate that the reaction is controlled by kinetic and diffusion parameters at different reaction stages. In other words, before a glassy state is reached the reaction mainly proceeds with autocatalytic behavior and can be well explained by the equation containing k_1 and k_2 as the rate constants and n and m as the reaction orders. At higher conversion levels, at about 65%, at the onset of network formation the system turns to a glassy state, the curing reaction is mainly controlled by diffusion (diffusion-controlled system). We conclude therefore that, theoretical and experimental data would be confirmed by considering the diffusion parameters in the corresponding model.

Keywords:

epoxy-novolac resin,
flame retardant,
tetrabromo-bisphenol-A,
cure kinetics,
isothermal calorimetry

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: f.shokrolahi@ippi.ac.ir

سینتیک پخت رزین اپوکسی - نووالاک دارای بازدارنده شعله تترابرموبیس فنول A، با استفاده از روش گرماسنجی هم‌دما

فاطمه شکرالهی^{۱*}، علیرضا مهدویان^۲، پروین شکرالهی^۳

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۵۷:

۱- پژوهشگاه پتروشیمی، گروه سنتز، ۲- پژوهشگاه علوم، گروه علوم پلیمر، ۳- پژوهشگاه علوم، گروه زیست‌مواد

دریافت: ۹۲/۴/۱۷، پذیرش: ۹۲/۷/۲۱

چکیده

در این پژوهش، سینتیک پخت سامانه رزین اپوکسی - نووالاک به همراه تترابرموبیس فنول A به عنوان بازدارنده شعله، با استفاده از عامل سخت‌کننده نادیک متیل انیدرید در مجاورت مقادیر مختلف شتاب‌دهنده آمینی با نام بنزیل دی‌متیل آمین، بررسی شده است. مطالعه سینتیکی با استفاده از روش گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) با آزمون‌های هم‌دما در دماهای ۱۰۰، ۱۱۰، ۱۲۰ و ۱۳۰°C انجام شد. نتایج حاصل از آزمون‌های گرماسنجی هم‌دما، افزایش سرعت واکنش پخت را با افزایش مقدار شتاب‌دهنده و دمای پخت نشان داد. برای اندازه‌گیری درجه تبدیل در محاسبات سینتیکی، گرمای کل واکنش پخت با استفاده از آزمون DSC ناهم‌دما به دست آمد. مؤلفه‌های سینتیک واکنش پخت، براساس داده‌های حاصل از آزمون‌های هم‌دما و با استفاده از روش ارائه شده توسط کمال و سرور، معین شد. نتایج حاصل نشان داد، ابتدا تمام مؤلفه‌های واکنش پخت سامانه اپوکسی فقط تحت تأثیر دمای پخت و مقدار شتاب‌دهنده بوده و نتایج حاصل از مدل استفاده شده با نتایج تجربی هماهنگ است. پس از رسیدن درجه تبدیل واکنش پخت به حدود ۶۵٪، داده‌های نظری از نتایج تجربی انحراف نشان داد که به اثر پارامتر نفوذ نسبت داده شد. به عبارت دیگر، واکنش پخت تا مرحله شیشه‌ای شدن، رفتار خودکاتالیزوری نشان داده و به خوبی با مدل استفاده شده شامل ثابت‌های سرعت k_1 و k_2 و دو درجه واکنش m و n قابل توصیف است. با شروع پخت و تشکیل شبکه و شیشه‌ای شدن سامانه، واکنش پخت بیشتر در کنترل نفوذ بوده و در این حالت نیز با وارد کردن پارامتر نفوذ نتایج به دست آمده با داده‌های تجربی همخوانی خوبی را نشان داد.

واژه‌های کلیدی

رزین اپوکسی - نووالاک،
بازدارنده شعله،
تترابرموبیس فنول A،
سینتیک پخت،
گرماسنجی هم‌دما

مقدمه

رزین‌های اپوکسی با داشتن ویژگی‌های برجسته‌ای نظیر مقاومت در برابر گرما، حلال‌ها، رطوبت و مواد شیمیایی و نیز خواص مکانیکی خوب، از مهم‌ترین مواد در صنایع پلیمری مدرن به‌شمار می‌آیند. این مواد در محدوده گسترده‌ای از کاربردها از جمله روکش‌های سطح، چسب‌های ساختمانی و ماتریس کامپوزیت‌ها استفاده می‌شوند. رزین‌های اپوکسی افزون بر اینکه عایق الکتریکی خوبی هستند، از چسبندگی و خواص مکانیکی خوبی نیز برخوردارند. به همین دلیل در صنایع برق و الکترونیک کاربرد فراوانی دارند. رزین‌های اپوکسی به دلیل جمع‌شدگی کم طی پخت و در نتیجه به حداقل رسیدن تنش‌های داخلی، استحکام بیشتری نسبت به سایر رزین‌ها دارند [۱].

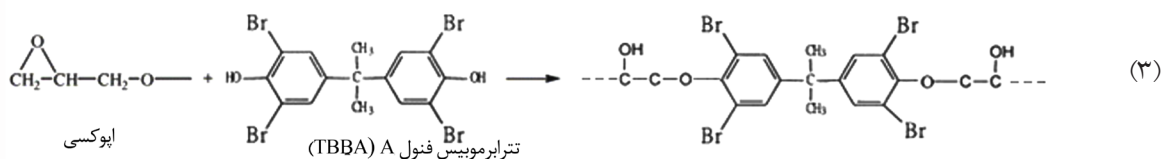
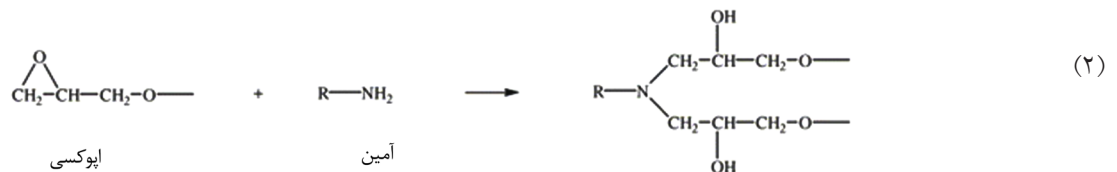
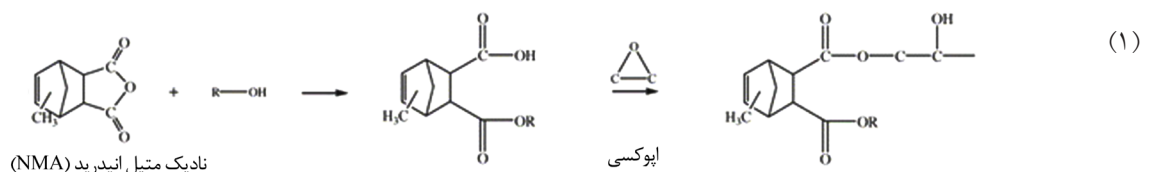
رزین‌های اپوکسی با استفاده از عامل سخت‌کننده مناسب نظیر انیدرید و انواع آمین‌های نوع اول، دوم و سوم در زمان کم و دماهای بین دمای محیط تا 250°C پخت می‌شوند. با انتخاب انواع رزین و عامل سخت‌کننده می‌توان رزین‌های اپوکسی بسیار متنوعی تولید کرد. این رزین‌ها، به علت ایجاد پیوندهای شیمیایی محکم، در آنها که به‌طور عمده ناشی از وجود گروه‌های هیدروکسیل و اتری است، چسب‌هایی بسیار کارآمد به‌شمار می‌روند. بنابراین، مانند اغلب چسب‌ها برای استحکام‌یافتن، نیاز به اعمال فشار زیاد یا قرار گرفتن در معرض محیط بازی ندارند [۲-۶].

رزین‌های اپوکسی پخت شده با انیدرید خواص الکتریکی بسیار خوبی ارائه می‌کنند. بنابراین، به‌طور گسترده در صنایع الکتریکی و به عنوان عایق الکتریکی به‌کار می‌روند. در طرح ۱ واکنش‌های شیمیایی رزین اپوکسی با انیدرید، آمین و تترابرموبیس فنول A (TBBA) نشان

داده شده است. انیدریدهای حلقوی نظیر نادیک متیل انیدرید، به‌طور مستقیم با گروه‌های اپوکسی واکنش نمی‌دهند و برای رفع این مشکل معمولاً از یک کاتالیزور یا آغازگر استفاده می‌شود [۷]. حلقه انیدریدی باید ابتدا با هیدروژن فعال مثلاً در مجاورت آب، هیدروکسیل یا باز لوئیس باز شود (شماره ۱ در طرح ۱).

برای رفع خطر آتش‌سوزی در استفاده از مواد پلیمری، کاربرد بازدارنده‌های شعله برای کاهش اشتعال‌پذیری پلیمرها، بخش بسیار مهمی از توسعه مواد پلیمری را به خود اختصاص داده است. انواع بازدارنده‌های شعله با ساختارهای گوناگون در صنعت استفاده می‌شوند. مهم‌ترین بازدارنده‌های شعله مصرفی عبارت از ترکیبات هالوژن‌دار، آلی حاوی فسفر، غیرآلی فسفری، هیدروکسیدهای غیرآلی فلزی، بور (بوریک اسید و بوراکس) و نیتروژن‌دار (ملامین، ملامین سیانورات و سایر مشتقات ملامین) [۸] هستند.

مرسوم‌ترین این مواد، ترکیبات هالوژن‌دار حاوی کلر یا برم هستند که رادیکال‌های هیدروژن و هیدروکسیل موجود در فاز گازی شعله را از بین می‌برند. بازده این ترکیبات بسته به نوع و تعداد اتم‌های هالوژن موجود در ساختار آنها و سرعت آزادسازی هالوژن متفاوت است. از این میان، انواع حاوی برم ضمن داشتن عملکرد قوی در اطفای حریق به دلیل پیوند ضعیف برم با هیدروکربن‌ها و وجود سریع در فاز گاز، به لحاظ اقتصادی نیز بسیار مورد توجه‌اند [۹-۱۱]. تترابرموبیس فنول A (TBBA) نسبت به سایر ترکیبات بازدارنده‌های شعله هالوژن‌دار، کاربرد گسترده‌تری دارد و در پلی‌استیرن و سایر پلاستیک‌ها بسیار استفاده می‌شود [۱۲]. کاربرد مواد غیرپلیمری نظیر بیس فنول A در ساختارهای پلیمری بدون ایجاد تغییر قابل توجه در خواص فرایندی



طرح ۱- واکنش‌های شیمیایی رزین‌های اپوکسی با: (۱) انیدرید، (۲) آمین و (۳) تترابرموبیس فنول A.

جدول ۱- مشخصات رزین اپوکسی DEN 431.

مقدار	مشخصات رزین DEN 431
۱۷۲-۱۷۹	وزن اکی‌والان (g/eq)
۲/۸	عاملیت
۱۱۰۰-۱۷۰۰	گرانروی در ۵۱/۷°C (cP)
۱/۲۱	چگالی در ۲۵°C (g/cm ³)

شده نسبت به رزینی که بدون TBBA فقط با انیدرید پخت شد، معین شده است. برای مطالعه سینتیک پخت سامانه مزبور، از آزمون‌های همدمای گرماسنجی پوششی تفاضلی (DSC) استفاده شده است.

تجربی

مواد

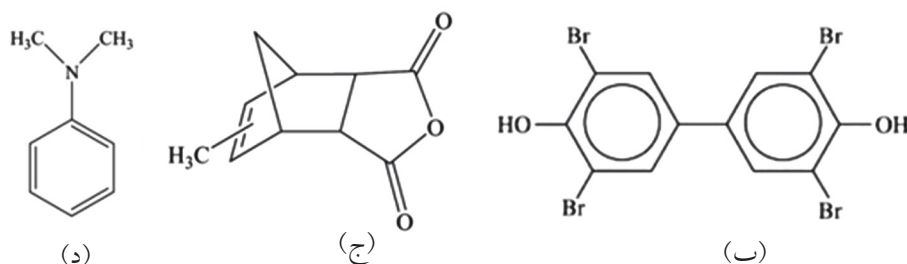
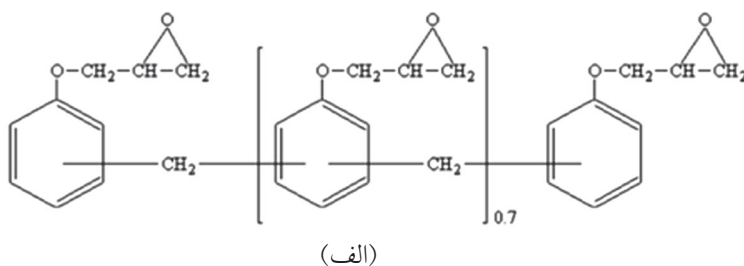
رزین استفاده شده مخلوطی از اپوکسی - نوولاک (DEN 431) و TBBA (بازدارنده شعله) با نسبت وزنی ۸۰ به ۲۰ بود. مشخصات رزین اپوکسی - نوولاک در جدول ۱ آمده است. از نادیک متیل انیدرید (NMA) به عنوان عامل پخت انیدریدی و بنزیل دی‌متیل آمین (BDMA) که یک آمین نوع سوم است، به عنوان شتاب‌دهنده استفاده شده است. تمام مواد اولیه استفاده شده به غیر از TBBA از شرکت

یا افزایش بیش از حد هزینه‌های تولید محصول نهایی، اهمیت فراوانی دارد. بنابراین، باید حداقل مقدار بازدارنده شعله بتواند به خوبی عمل کرده و در عین حال خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمر را همراه با فرایند شکل‌دهی در شرایط بهینه حفظ کند.

مشتقات ملامین به عنوان جایگزینی برای بازدارنده‌های شعله هالوژن‌دار که مشکلات زیست‌محیطی به همراه دارند، مطرح شده‌اند [۱۳]. اما با توجه به گزارش‌های اخیر درباره سمیت مشتقات ملامین، به‌ویژه اثر آنها روی بافت کلیه [۱۴]، استفاده از عوامل هالوژن‌دار همچنان مورد توجه است.

آگاهی از رفتار پخت رزین‌های اپوکسی برای دستیابی به هر پیشرفتی در کیفیت پخت آنها، ضروری است. از آنجا که گرمای واکنش پخت وابسته به سرعت تبدیل است، بررسی دقیق سینتیک پخت، راه حلی برای غلبه بر مشکلات گرمایی و شیمیایی است که طی واکنش پخت رخ می‌دهد [۱۵، ۱۶].

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد، درباره سینتیک پخت رزین DEN 431 به همراه یا بدون بازدارنده شعله TBBA مطالعه‌ای انجام نشده است. فقط Cracknell و Akay اثر وجود پلی‌اتر سولفون را بر واکنش پخت رزین DEN 431 با یک دی‌آمین بررسی کردند [۱۷]. در پژوهش حاضر، سینتیک پخت رزین اپوکسی - نوولاک DEN 431 به همراه TBBA به عنوان بازدارنده شعله به وسیله عامل پخت نادیک متیل انیدرید در مجاورت کاتالیزور بنزیل دی‌متیل آمین بررسی شده و اثر استفاده از TBBA بر افزایش شاخص اشتعال‌پذیری (LOI) رزین تهیه



طرح ۲- ساختار شیمیایی مواد استفاده شده: (الف) رزین اپوکسی - نوولاک (DEN 431)، (ب) تترابرموبیس فنول A (TBBA)، (ج) نادیک متیل انیدرید (NMA) و (د) بنزیل دی‌متیل آمین (BDMA).

نتایج و بحث

مطالعه سینتیک پخت

برای محاسبه مقدار کل گرمای واکنش پخت در حداکثر مقدار درجه تبدیل (ΔH_0)، آزمون‌های DSC ناهم‌دمای در سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ انجام شد. آزمون‌های مزبور برای افزایش دقت تکرار شدند. متوسط سطح زیر پیک پخت به‌دست آمده از این آزمون‌ها به عنوان گرمای کل واکنش پخت معین شد. گرمای کل واکنش پخت برای سامانه TBBA/NMA/DEN 431 برابر 378 J/g به‌دست آمد. منحنی‌های سرعت پخت هم‌دمای سامانه اپوکسی بررسی شده با زمان در مجاورت مقادیر مختلف BDMA در چهار دمای مختلف در شکل ۱ (الف تا ج) نشان داده شده است. از آنجا که وزن نمونه‌های مورد آزمون بسیار کم (بین 10 mg تا 12 mg) و سرعت‌های واکنش حاصل نیز نسبتاً کم است، اثر اختلاف دما در نمونه در طول واکنش در نظر گرفته نشده است. مطابق آنچه در شکل مشاهده می‌شود، واکنش پخت برای تمام ترکیب درصدها، از یک مسیر خودکاتالیزوری پیش می‌رود و حداکثر سرعت تبدیل یا سرعت پخت (بالافاصله پس از آغاز آزمون) رخ می‌دهد. با افزایش دمای پخت و مقدار شتاب‌دهنده، نقطه بیشینه در زمان‌های کوتاه‌تر ظاهر می‌شود و نیز مقدار سرعت پخت تفاضلی در نقطه بیشینه افزایش می‌یابد. بدیهی است، گرمای کل حاصل از فرایند پخت، به مقدار پخت بستگی دارد. فرض بر آن است که واکنش پخت زمانی کامل می‌شود که منحنی هم‌دمای به خط پایه بازگردد. حاصل تقسیم سطح زیر پیک در منحنی‌های هم‌دمای در زمان‌های مختلف (ΔH_t) بر گرمای کل واکنش برای تعیین درصد تبدیل (α) در هر زمان استفاده شد. سرعت واکنش (da/dt) نیز با استفاده از معادله (۲) محاسبه می‌شود:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH/dt}{\Delta H_0} \quad (2)$$

که در این معادله، dH/dt گرمای واکنش در هر زمان و ΔH_0 گرمای کل واکنش پخت است. مدل‌های تجربی بسیاری برای توصیف سینتیک پخت پیشنهاد شده‌اند [۲۲-۱۸]. ابتدا، Horie مطالعات هم‌دمای را بر پایه مدل خودکاتالیزوری ارائه شده انجام داد [۱۸] و سپس کمال [۱۹، ۲۰] آن را بسط داد. درباره سامانه‌های اپوکسی، مدل ارائه شده توسط کمال و سرور [۱۹] بسیار مورد توجه واقع شد. در این پژوهش نیز از مدل کمال استفاده شده است (معادله ۳). این مدل برای واکنش‌های خودکاتالیزوری و غیرخودکاتالیزوری که در آن سرعت واکنش شروع صفر نیست، به کار می‌رود [۲۳]:

Dowchemicals و TBBA از شرکت Fluka خریداری شد. در ضمن، مقدار NMA استفاده شده استوکیومتری و 84 phr بود. شتاب‌دهنده در سه مقدار 0.6 ، $1/2$ و $1/8 \text{ phr}$ به کار رفت. ساختار مواد اولیه استفاده شده در طرح ۲ نشان داده شده است.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه نمونه‌ها

برای تهیه نمونه‌ها، ابتدا مخلوط NMA/TBBA/DEN 431 در دمای حدود 40°C تا حصول ترکیبی همگن مخلوط شدند. سپس، در دمای محیط شتاب‌دهنده اضافه شده و به خوبی با سایر مواد مخلوط شد و مخلوط حاصل تا زمان انجام آزمون‌ها در یخچال نگه‌داری شد.

آزمون‌های DSC

برای اندازه‌گیری شار گرمایی در آزمون‌های پخت از DSC نوع توان جبرانی Perkin Elmer Pyris 1 ساخت آمریکا استفاده شد. پیش از انجام آزمون، دستگاه با استفاده از مواد استاندارد (یا قوت کبود، ایندیم و قلع) کالیبره شد. محیط آزمایش حاوی گاز نیتروژن با خلوص $99/99\%$ و سرعت جریان $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ بود. پیش از هر آزمون مخلوط تازه‌ای از مواد آماده شد. تمام اندازه‌گیری‌ها روی نمونه‌هایی با وزن 10 mg تا 12 mg در ظروف آلومینیمی در بسته انجام شد. اندازه‌گیری‌های هم‌دمای در دماهای 100 ، 110 ، 120 و 130°C و آزمون‌های ناهم‌دمای برای محاسبه مقدار کل گرمای واکنش پخت در سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ انجام شدند. برای به حداقل رساندن خطا در آزمون‌های هم‌دمای، سرعت گرمادهی برای رسیدن به دمای مدنظر، $200^\circ\text{C}/\text{min}$ انتخاب شد.

شاخص حدی اکسیژن (LOI)

به‌طور معمول آزمون LOI برای تعیین اشتعال‌پذیری نسبی مواد پلیمری به کار می‌رود. این آزمون حداقل غلظت اکسیژن مورد نیاز برای اشتعال و سوختن نمونه را در مخلوطی از نیتروژن و اکسیژن طی زمان مشخص و در شرایط استاندارد، معین می‌کند. آزمون LOI در این پژوهش با دستگاه اشتعال‌سنج Stanton Redcraft مطابق با استاندارد ASTM D2863 و بر اساس معادله (۱) انجام شد:

$$n(\%) = \frac{\text{O}_2}{\text{O}_2 + \text{N}_2} \times 100 \quad (1)$$

یادآور می‌شود، LOI با اشتعال‌پذیری نسبت معکوس دارد و با افزایش مقدار LOI اشتعال‌پذیری کاهش می‌یابد.

در این معادله، α درجه تبدیل، k_1 و k_2 ثابت‌های سرعت و m و n درجه‌ها یا نماهای واکنش پخت هستند و $m+n$ به عنوان درجه کلی واکنش پخت معرفی می‌شود. ثابت سرعت را می‌توان بر اساس معادله آرنیوس و مطابق با معادله (۴) معرفی کرد:

$$k_i = A_i e^{-\frac{E_{a_i}}{RT}} \quad i=1,2 \quad (4)$$

که در آن A یک ضریب پیش‌نمایی، E_a انرژی فعال‌سازی، R ثابت گازها و T دمای مطلق‌اند. ثابت سرعت سینتیک، k_1 با استفاده از شکل ۱ به‌طور ترسیمی به‌دست می‌آید و برابر با مقدار سرعت تبدیل در $\alpha=0$ یا زمان آغاز واکنش است.

شکل ۲ منحنی‌های سرعت واکنش پخت بر حسب درجه تبدیل واکنش پخت را در دماهای مختلف پخت نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشخص است، سرعت واکنش پخت در زمان صفر بزرگ‌تر از صفر است. بنابراین، می‌توان برای بررسی سینتیک پخت از معادله خودکاتالیزوری استفاده کرد. برای محاسبه سایر پارامترها، معادله (۲) به شکل معادله‌های (۵) تا (۷) بازنویسی شد:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(k_1 + k_2\alpha^m) + n\ln(1-\alpha) \quad (5)$$

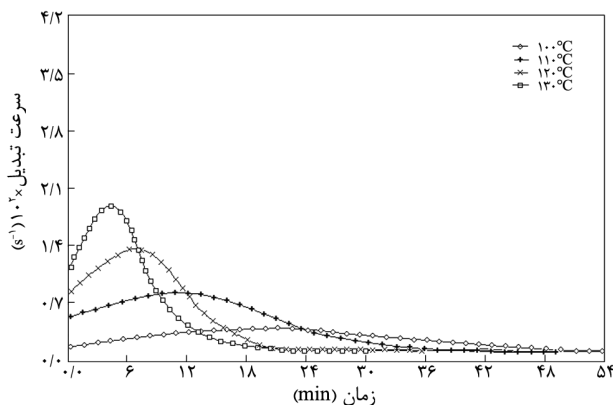
$$\ln\left\{\left[\frac{d\alpha}{dt}\right]/(1-\alpha)^n - k_1\right\} = \ln k_2 + m\ln\alpha \quad (6)$$

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) - \ln(k_2\alpha^m + k_1) = n\ln(1-\alpha) \quad (7)$$

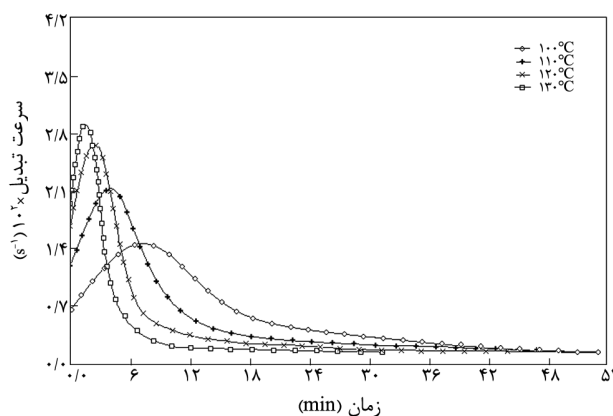
بدین ترتیب، شیب نمودار $\ln(d\alpha/dt)$ بر حسب $\ln(1-\alpha)$ در معادله (۵) تقریب اولیه درجه واکنش، n را برای استفاده در معادله (۴) می‌دهد. پس از آن، با استفاده از شیب و نقطه تلاقی نمودار $\ln\left\{\left[\frac{d\alpha}{dt}\right]/(1-\alpha)^n - k_1\right\}$ بر حسب $\ln\alpha$ به ترتیب مقادیر m و $\ln k_2$ به‌دست می‌آیند که با قراردادن آنها در معادله (۷) و رسم نمودار $\ln(d\alpha/dt) - \ln(k_2\alpha^m + k_1)$ بر حسب $\ln(1-\alpha)$ مقدار جدید n حاصل می‌شود. این محاسبات آنقدر تکرار می‌شود تا اختلاف مقدار n به‌دست آمده با مقدار ماقبل آن کمتر از ۱٪ شود.

نتایج به‌دست آمده از این روش برای تمام آزمون‌های هم‌دما به‌طور خلاصه در جدول ۲ آمده است. با توجه به نتایج یاد شده در این جدول می‌توان گفت، در هر یک از دماهای پخت، ثابت‌های سرعت سینتیک k_1 و k_2 با افزایش مقدار شتاب‌دهنده، افزایش می‌یابد. از آنجا که مقدار افزایش k_1 با دما بسیار کم و صرف‌نظر کردنی بود، این مقدار ثابت در نظر گرفته شد. همچنین، مقادیر نماهای واکنش

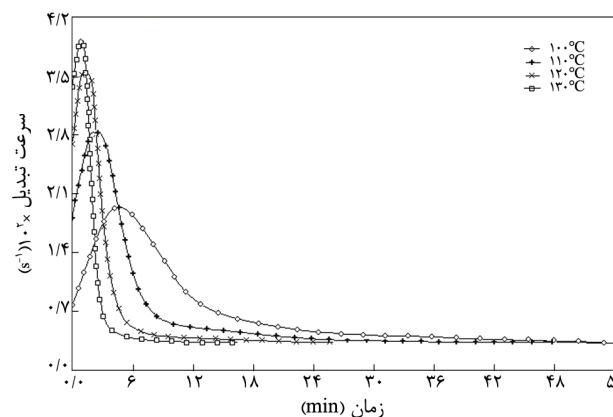
$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (3)$$



(الف)



(ب)



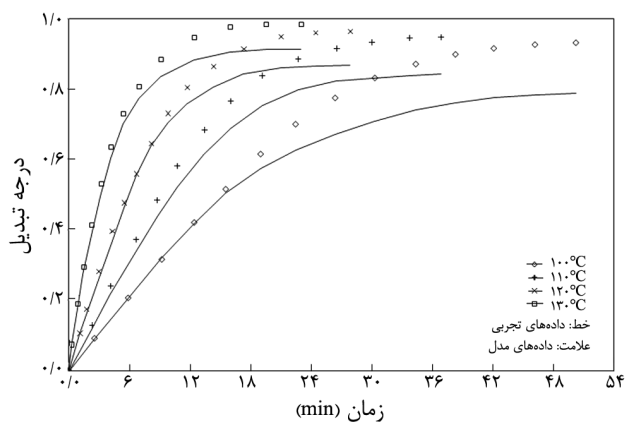
(ج)

شکل ۱- منحنی‌های زمان پخت در چهار دمای مختلف برای رزین اپوکسی در مجاورت مقادیر مختلف BDMA: (الف) ۰/۶ phr، (ب) ۱/۲ phr و (ج) ۱/۸ phr

جدول ۲- پارامترهای سینتیکی حاصل از مدل خودکاتالیزوری کمال.

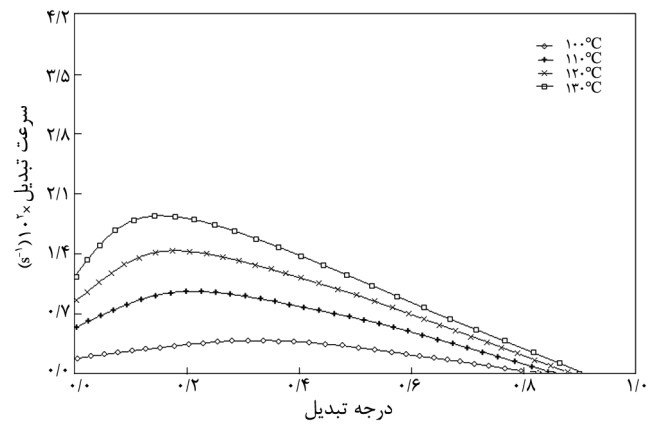
مقدار شتاب‌دهنده (phr)	وابستگی ثابت سرعت به دما		m*	n*
	$\ln(k_1)$	$\ln(k_2)$		
۰/۶	-۲/۶۱	$۱۳/۲۱-۷۹۰۲۳۷(۱/T)$	۰/۵۹	۱/۶۳
۱/۲	-۲/۳۵	$۱۵/۴۹-۸۳۷۹/۲۵(۱/T)$	۰/۶۴	۱/۷۹
۱/۸	-۲/۰۹	$۱۲/۷۴-۷۲۱۸/۳۷(۱/T)$	۰/۶۷	۱/۹۱

تغییرات درصد تبدیل واکنش پخت با زمان به دست آمده از نتایج تجربی و مقادیر حاصل از مدل خودکاتالیزوری، در شکل ۳ مقایسه شده‌اند. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، نتایج تجربی و محاسباتی تا درصد تبدیل‌های ۵۵٪ تا ۷۰٪ (بسته به مقدار کاتالیزور) تطابق خوبی دارند. اما پس از آن، انحراف از نتایج تجربی برای مدل خودکاتالیزوری مشاهده می‌شود که این انحراف برای دماهای پخت بیشتر، کمتر است. مقدار بیشینه سرعت پخت در آزمون‌های پخت در دماهای کمتر، در درجه تبدیل‌های کم و حدود ۰/۲ رخ داده است. (شکل ۲) و برای دماهای پخت کمتر در α بیشتری انجام شده است. بنابراین، انحراف بیشتر نتایج مدل خودکاتالیزوری در آزمون‌های پخت انجام شده در دماهای کمتر نسبت به پخت در دماهای بیشتر، قابل پیش‌بینی بود.

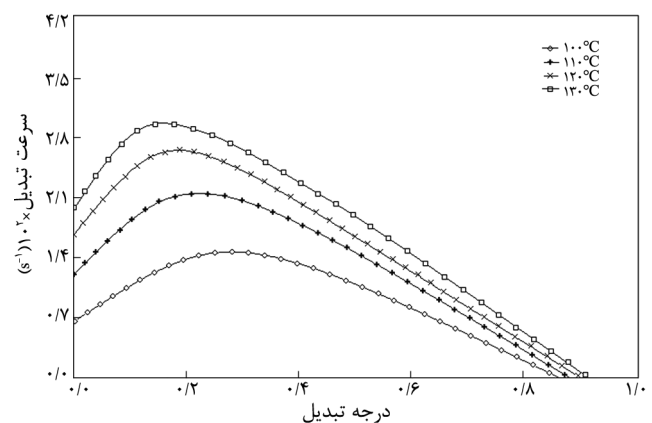


شکل ۳- مقایسه داده‌های تجربی و نتایج نظری حاصل از مدل خودکاتالیزوری کمال با رسم نمودار تغییرات درجه تبدیل پخت سامانه اپوکسی بررسی شده برحسب زمان.

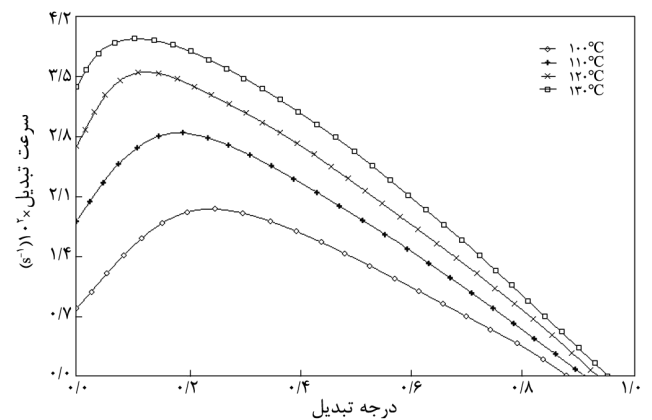
(m و n) با افزایش مقدار شتاب‌دهنده، افزایش می‌یابند. با این حال، مقدار افزایش برای درجه واکنش n بزرگ‌تر است. شایان ذکر است، در منابع موجود معادله مشخصی برای بیان وابستگی درجه واکنش به دما، ارائه نشده و فقط گفته شده مقدار m + n معمولاً بین ۲ تا ۳ است.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۲- منحنی‌های سرعت تبدیل واکنش پخت بر حسب درجه تبدیل برای سامانه NMA/TBBA/DEN 431 در مجاورت مقادیر مختلف BDMA: (الف) ۰/۶ phr، (ب) ۱/۲ phr و (ج) ۱/۸ phr.

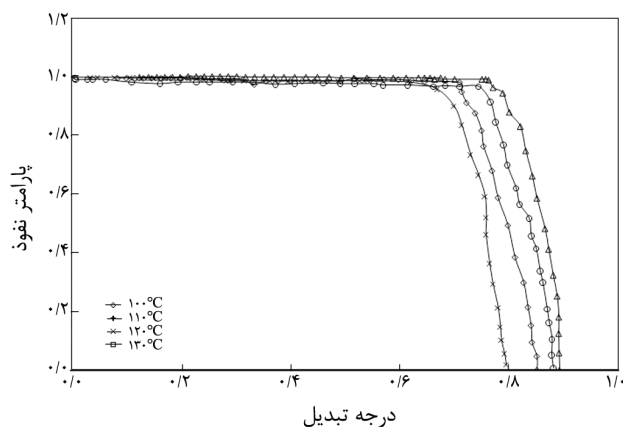
جدول ۳- درجه تبدیل بحرانی (α_c) و پارامتر نفوذ (C) برای سامانه اپوکسی با مقادیر مختلف شتاب دهنده.

C	α_c	دمای پخت (°C)	مقدار شتاب دهنده (phr)
۵۶	۰/۵۳	۱۰۰	۰/۶
۴۹	۰/۶۱	۱۱۰	
۵۳	۰/۶۹	۱۲۰	
۵۶	۰/۷۴	۱۳۰	
۴۷	۰/۵۶	۱۰۰	۱/۲
۵۲	۰/۶۴	۱۱۰	
۴۵	۰/۷۱	۱۲۰	
۴۷	۰/۷۷	۱۳۰	

سرانجام متوقف می شود. بنابراین، $f(\alpha)$ برابر با نسبت سرعت واکنش حاصل از نتایج تجربی به سرعت واکنش پیش بینی شده بر اساس مدل خودکالیزوری است. مقادیر C و α_c بر رسم $f(\alpha)$ بر حسب α در هر دما و ترکیب درصد محاسبه شده و در جدول ۳ آمده است.

همان طور که نتایج این جدول نشان می دهد، برای C روند خاصی مشاهده نمی شود. اما، α_c در هر یک از ترکیب درصدها با افزایش دمای پخت، افزایش یافت. افزون بر این به نظر می رسد، α_c با ازدیاد مقدار شتاب دهنده، افزایش می یابد.

شکل ۴ نمودار تغییرات $f(\alpha)$ را با افزایش درجه تبدیل در دماهای مختلف پخت نشان می دهد. روند قابل مشاهده در نمودار با بیان تغییرات دمای انتقال شیشه ای با پیشرفت واکنش، قابل توصیف است. در شکل ۵، مقادیر تجربی α با نتایج حاصل از معادله (۱۰) در دماهای



شکل ۴- نمودار تغییرات $f(\alpha)$ بر حسب درجه تبدیل در دماهای مختلف پخت.

به طور کلی می توان گفت، سینتیک پخت رزین اپوکسی فرایندی پیچیده است. با توجه به سرعت زیاد واکنش و رفتار خودکاتالیزوری در آغاز فرایند پخت، استفاده از این معادله مناسب به نظر می رسد. با پیشرفت واکنش پخت، سرعت واکنش کاهش یافت و رسیدن به درجه تبدیل ۱، به ویژه برای آزمون های هم دما در دماهای کمتر غیرممکن شد. زیرا در ابتدا، فعالیت مولکول ها مهم ترین عامل مؤثر در تعیین سرعت واکنش گرماسخت شدن است و پس از آن با افزایش درجه تبدیل و شروع شیشه ای شدن که موجب کندی حرکت گروه های واکنشگر می شود، سرعت پیشرفت فرایند پخت بیش از آنکه در کنترل عامل سینتیک باشد، در کنترل پارامتر نفوذ است. در واقع انحراف مشاهده شده بین نتایج و مدل استفاده شده در این پژوهش مربوط به همین پدیده شیشه ای شدن است [۲۶-۲۴].

کنترل نفوذ بر واکنش پخت به کمک معادله ای تجربی بیان شد. این معادله که بر پایه حجم آزاد تعریف شده است، به وسیله Chem و Poehlein پیشنهاد شد [۲۷]. از آنجا که پیش تر Khanna و Chanda [۲۸] از این معادله در محاسبه سینتیک پخت سامانه اپوکسی - اندرید با موفقیت استفاده کردند، در پژوهش حاضر نیز از همین معادله برای اصلاح مدل خودکاتالیزوری استفاده شد. پس از رسیدن درجه تبدیل واکنش به درجه تبدیل بحرانی، واکنش تحت کنترل نفوذ در می آید و ثابت سرعت نفوذ از معادله (۹) محاسبه می شود. تغییر مزبور به طور ناگهانی رخ نمی دهد، بلکه پارامتر نفوذ به طور تدریجی وارد می شود:

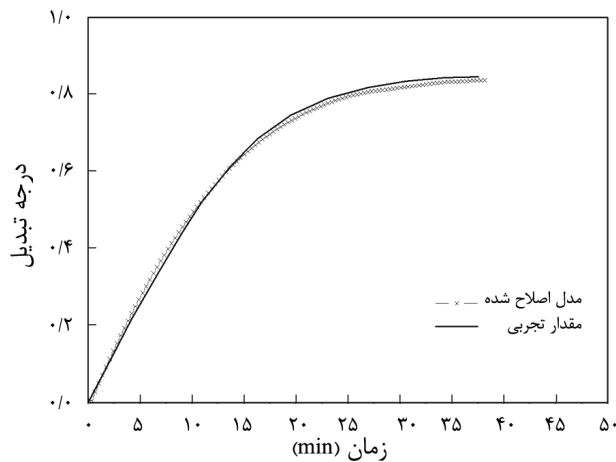
$$k_d = k_c e^{C(\alpha - \alpha_c)} \quad (9)$$

$$\frac{1}{k_c} = \frac{1}{k_c} + \frac{1}{k_d} \quad (10)$$

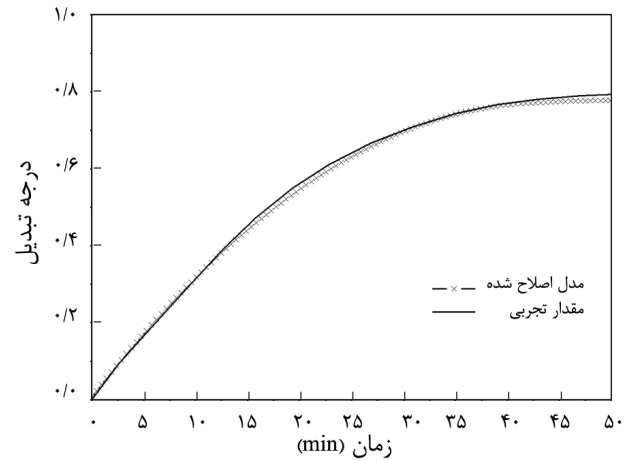
$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \frac{1}{1 + e^{C(\alpha - \alpha_c)}} \quad (11)$$

در معادله های (۹) و (۱۰)، k_d ثابت سرعت سینتیک نفوذ، k_c ثابت سرعت سینتیک شیمیایی، C پارامتر نفوذ و k_c ثابت سرعت مؤثر است. برای درجه تبدیل های بسیار کوچک ($\alpha \ll \alpha_c$)، بخش نمایی معادله (۹) ($e^{C(\alpha - \alpha_c)}$) تقریباً صفر بوده و k_c و k_c مساوی خواهند بود ($f(\alpha) = 1$). در این شرایط، واکنش از نوع کنترل سینتیکی است و اثر نفوذ قابل ملاحظه نخواهد بود.

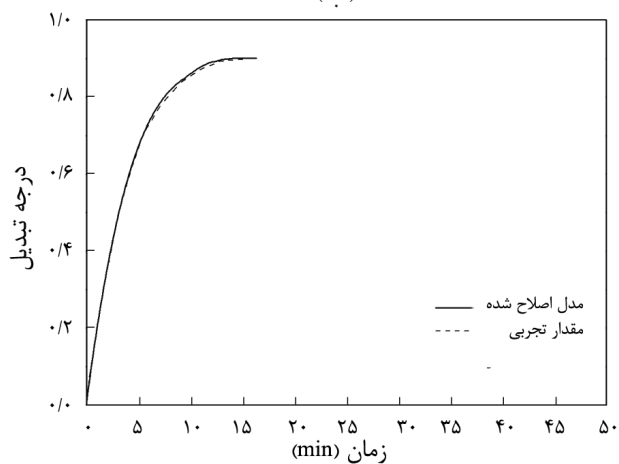
با نزدیک شدن α به α_c ، $f(\alpha)$ کاهش یافته و در $\alpha = \alpha_c$ به مقدار ۰/۵ می رسد. برای مقادیر $\alpha \ll \alpha_c$ ، $f(\alpha)$ مجدداً کاهش یافته و به صفر نزدیک می شود. مفهوم عملی این تغییرات آن است که واکنش کند شده و



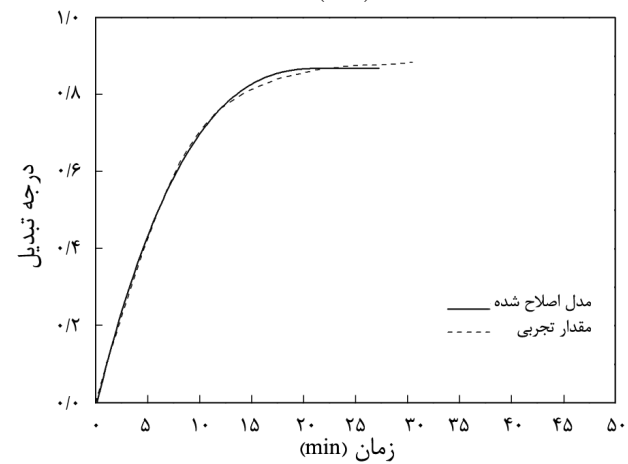
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۵- مقایسه داده‌های تجربی و نتایج نظری با وارد کردن پارامتر نفوذ در مدل خودکاتالیزوری با رسم نمودار تغییرات درجه تبدیل پخت سامانه اپوکسی بررسی شده برحسب زمان در دماهای مختلف پخت: (الف) 100°C ، (ب) 110°C ، (ج) 120°C و (د) 130°C .

بازدارندگی اشتعال

خواص بازدارندگی اشتعال رزین اپوکسی با TBBA و بدون آن با استفاده از اندازه‌گیری‌های LOI بررسی شد. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد، با اضافه کردن TBBA در ترکیب رزین اپوکسی، مقدار LOI به مقدار قابل توجهی، از $18/3$ به $25/15$ افزایش یافته است.

نتیجه‌گیری

سینتیک پخت رزین اپوکسی - نووالاک DEN 431 به همراه بازدارنده شعله TBBA (به ترتیب با نسبت ۸۰ به ۲۰) و سخت‌کننده آمینی، با استفاده از مقادیر مختلف شتاب‌دهنده، بررسی شده است. آزمون‌های پخت با دستگاه DSC به روش هم‌دما در چهار دمای مختلف انجام شد و

مختلف، مقایسه شده‌اند. از شکل ۵ پیداست که مقادیر داده‌های محاسباتی به وسیله مدل اصلاح شده با نتایج تجربی، به‌ویژه در دماهای بیشتر، به‌خوبی مطابقت دارد. از این نکته می‌توان نتیجه گرفت، مدل خودکاتالیزوری کمال می‌تواند به‌خوبی برای پیش‌بینی و توصیف پیشرفت واکنش پخت این سامانه رزین اپوکسی، با وارد کردن پارامتر نفوذ به‌کار رود.

شایان ذکر است، اثر مقادیر مختلف بازدارنده شعله بر سینتیک پخت این رزین نیز در مقاله دیگری بررسی شده که در مرحله داوری است. نتایج به‌دست آمده نشان داد، استفاده از مقادیر TBBA کمتر از مقدار بررسی شده در پژوهش حاضر، مقدار LOI را به مقدار قابل توجهی افزایش نداده و مقادیر بیشتر نیز توجه قابل قبولی ندارد. با افزایش مقدار بازدارنده شعله، پارامتر نفوذ در درجه تبدیل‌های کمتر نیز ظاهر شده است.

داد، با لحاظ کردن پارامتر نفوذ، واکنش پخت رزین اپوکسی - نووالاک به عنوان تابعی از مقدار شتاب‌دهنده قابل پیش‌بینی است و بین نتایج مدل و نتایج تجربی هماهنگی خوبی مشاهده شد. نتایج حاصل از آزمون LOI مشخص می‌کند، افزایش ۲۰ phr تترابروموبیس فنول A به عنوان بازدارنده شعله هالوژن‌دار می‌تواند اشتعال‌پذیری را به مقدار قابل توجهی کاهش دهد.

مدل خودکاتالیزوری ارائه شده توسط کمال، برای بررسی سینتیک به‌کار رفت. نتایج به‌دست آمده نشان داد، مدل مزبور تا درجه تبدیل حدود ۶۵٪ تطابق خوبی با نتایج تجربی دارد. ولی، پس از آن به دلیل اثر ژل‌شدن و کاهش تحرک واکنشگرها، واکنش پخت در کنترل نفوذ درمی‌آید. برای به‌دست آوردن مدلی دقیق در بررسی سینتیک واکنش پخت، پارامتر نفوذ وارد معادله پخت خودکاتالیزوری شد. نتایج نشان

مراجع

1. Lee H. and Neville K., *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw Hill, New York, 1967.
2. Perrin F.X., Nguyen T.M.H., and Vernet J.L., Modeling the Cure of an Epoxy-Amine Resin with Bisphenol-A as an External Catalyst, *Macromol. Chem. Phys.*, **208**, 55-67, 2007.
3. Huang X. and Patham B., Experimental Characterization of a Curing Thermoset Epoxy-Anhydride System-Isothermal and Nonisothermal Cure Kinetics, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 1959-1966, 2013.
4. Vyazovkin S. and Sbirrazzuoli N., Estimating the Activation Energy for Non-Isothermal Crystallization of Polymer Melts, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **72**, 681-686, 2003.
5. Woo E.M. and Seferis J.C., Cure Kinetics of Epoxy/Anhydride Thermosetting Matrix Systems, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1237-1256, 1990.
6. Moshiri M., Kokabi M., and Moadel H., Curing Kinetics Study of Epoxy Resin at Nonisothermal Conditions, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **17**, 135-141, 2004.
7. Rocks J., George G.A., and Vohwinkel F., Curing Kinetics and Thermomechanical Behavior of Co-anhydride Cured Aminoglycidyl Epoxy Resins, *Polym. Int.*, **52**, 1758-1766, 2003.
8. *Plastics Additives Handbook*, Muller H. and Gachter R. (Eds.), Hanser, Munich, 1990.
9. Yang C.P. and Sheen B.S., Effect of Tetrabromobisphenol-A Diallyl Ether on the Flame- Retardancy of High Impact Polystyrene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 3185-3194, 1989.
10. Shaghaghi S. and Mahdavian A.R., Flame - Retardancy Improvement of Novel Styrene - Maleic Anhydride Based Copolymers, *J. Polym. Res.*, **13**, 413-419, 2006.
11. Mahdavian A.R., Morshedian J., and Rezaie M., The Comparison between Synergistic Effect of Sb_2O_3 and $Al(OH)_3$ on the Flame-Retardancy of HIPS in the Presence of Tetrabromobisphenol-A, *Iran. Polym. J.*, **3**, 219-224, 2004.
12. Radloff B., Spiess H.W., Books J.T., and Dowling K.C., Interaction between Polybrominated Flame Retardants and High Impact Polystyrene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 715-720, 1996.
13. *Fire Retardant Materials*, Horrocks A.R. and Price D. (Eds.) CRC, USA, Chapt. 3, 69, 2001.
14. Classification and Labelling Update Required for Melamine Cyanurate Flame Retardant, *Add. Polym., Env., Health Safety Issues*, **2010**, 11, 2010,
15. Hsiao K.T., Little R., Restrepo O., and Minaie B., A Study of Direct Cure Kinetics Characterization during Liquid Composite Molding, *Compos. A: Appl. Sci. Manufact.*, **37**, 925-933, 2006.
16. Rabearison N., Jochum C.H., and Grandidier J.C., A Cure Kinetics, Diffusion Controlled and Temperature Dependent, Identification of the Araldite LY556, *J. Mater. Sci.*, **46**, 787-796, 2011.
17. Cracknell G. and Akay M., Kinetics of Cure Reactions for Epoxy-Amine/Polyethersulphoneressins, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **40**, 565-573, 1993.
18. Horie K., Hiura H., Sawada M., Mita I., and Kambe H., Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions. III. Curing Reaction of Epoxides with Amines, *J. Polym. Sci.*, **8**, 1357-1372, 1970.
19. Kamal M.R. and S. Sourour, Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 59-64, 1973.
20. Sourour S. and Kamal M.R., Differential Scanning Calorimetry of Epoxy Cure: Isothermal Cure Kinetics, *Thermochim Acta*, **14**, 41-59, 1976.
21. Sunil C.J., Liu X.L., and Lam Y.C., A Numerical Approach to the

- Modeling of Polymer Curing in Fibre-Reinforced Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **59**, 1003-1013, 1999.
22. Joshi S.C. and Lam Y.C., Three-dimensional Finite-Element/Nodal-Control-Volume Simulation of the Pultrusion Process with Temperature-Dependent Material Properties Including Resin Shrinkage, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 1539-1547, 2001.
23. Shokrolahi F., Sadi M., and Shokrolahi P., A Study on Curing Kinetic of Bisphenol-F Using Benzyl Dimethyl Amine by Isothermal DSC, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **82**, 151-156, 2005.
24. Deng Y. and Martin G.C., Diffusion and Diffusion-Controlled Kinetics during Epoxy-Amine Cure, *Macromolecules*, **27**, 5147-5153, 1994.
25. Corezzi S., Fioretto D., Santucci G., and Kenny J.M., Modeling Diffusion-Control in the Cure Kinetics of Epoxy-Amine Thermoset Resins: An Approach Based on Configurational Entropy, *Polymer*, **51**, 5833-5845, 2010.
26. Teil H., Page S.A., Michaud V., and Manson J.A.E., TTT-Cure Diagram of an Anhydride-Cured Epoxy System Including Gelation, Vitrification, Curing Kinetics Model, and Monitoring of the Glass Transition Temperature, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 1774-1787, 2004.
27. Chern C.S. and Poehlein G.W., A Kinetic Model for Curing Reactions of Epoxies with Amines, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 788-795, 1987.
28. Khanna U. and Chanda M., A Kinetic Scheme for Anhydride Curing of Diglycidyl Ester with Tertiary Amine as Catalyst, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1635-1644, 1993.