

## Effect of Type and Amount of Accelerator on Reactivity and Curing Behavior of Epoxy/Dicyandiamide/Accelerator System

Maryam Dareh<sup>1</sup>, Mohamad Hosain Beheshty<sup>2\*</sup>, and Saeed Bazgir<sup>1</sup>

1. Science and Research Branch, Islamic Azad University, P.O. Box 14515-775, Tehran, Iran

1. Department of Composite, Faculty of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112 Tehran, Iran

Received: 7 April 2020, accepted: 29 July 2020

### ABSTRACT

**Hypothesis:** The effects of four accelerators 2,4,6-tris(dimethyl aminomethyl) phenol (DMP30), 2-methylimidazole (2MI), 2-phenylimidazole (2PhI) and carbonyldiimidazole (CDI) at 0.6 and 1 phr contents on the curing behavior of a diglycidyl ether of bisphenol A epoxy resin and dicyandiamide (dicy), a solid curing agent, was investigated. Obviously, by changing the type and amount of accelerator, the reactivity and curing behavior of the epoxy/dicy system can be controlled.

**Methods:** Measuring the viscosity build-up versus time, gelation time measurement at 110, 120 and 130°C, tack, non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC) and glass transition temperature ( $T_g$ ) characterization were used to study the reactivity and curing behavior of epoxy/dicy system.

**Findings:** The CDI accelerator at 0.6 phr content showed the highest pot-life. The pot-life of formulations decreased by increasing the amount of accelerator particularly when CDI was used. This difference in pot-life was lower for 2PhI and was not changed for 2MI. Gel-time data showed that the reactivity of different accelerators at high temperature was in order: 2MI > DMP30 > CDI > 2PhI. DSC test results showed that by increasing the amount of accelerator the heat of reaction increased, curing profile became sharp and glass transition temperature remarkably decreased. The broadest curing profile of 14°C also was seen for CDI. The DSC results showed that the reactivity of different accelerators was in order: 2MI > CDI > DMP30 > 2PhI. In other words, 2PhI showed the lowest activity and the sharpest curing profile and 2MI showed the highest activity with the wide curing behavior. It seems that the CDI accelerator at 0.6 phr content would be the best accelerator regarding the highest pot-life at room temperature, high curing rate and maximum glass transition temperature ( $T_g$ ).

#### Keywords:

epoxy,  
dicyandiamide,  
accelerator,  
curing,  
glass transition temperature

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.beheshty@ippi.ac.ir

#### Please cite this article using:

Dareh M., Beheshty M.H., and Bazgir S., Effect of Type and Amount of Accelerator on Reactivity and Curing Behavior of Epoxy/Dicyandiamide/Accelerator System, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 329-338, 2020.

# اثر نوع و مقدار شتاب‌دهنده بر واکنش‌پذیری و رفتار پخت سامانه اپوکسی-دی‌سیان‌دی‌آمید-شتاب‌دهنده

مریم داره<sup>۱</sup>، محمدحسین بهشتی<sup>۲\*</sup>، سعید بازگیر<sup>۱</sup>

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، صندوق پستی ۷۷۵-۱۴۵۱۵

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه کامپوزیت، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۹/۱/۱۹، پذیرش: ۱۳۹۹/۵/۸

## چکیده

**فرضیه:** اثر چهار شتاب‌دهنده ۲، ۴، ۶-تریس(دی‌متیل آمینومتیل) فنول (DMP30)، ۲-متیل‌ایمیدازول (2MI)، ۲-فنیل‌ایمیدازول (2PhI) و کربونیل‌دی‌ایمیدازول (CDI) با دو مقدار ۰/۶ و ۱ phr بر رفتار پخت رزین اپوکسی بر پایه دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A و عامل پخت جامد دی‌سیان‌دی‌آمید یا دایسی مطالعه و بررسی شد. بدیهی است، با تغییر نوع و مقدار شتاب‌دهنده می‌توان واکنش‌پذیری و رفتار پخت سامانه اپوکسی-دایسی را کنترل کرد. **روش‌ها:** از اندازه‌گیری تغییرات گرانی روی برحسب زمان، زمان ژل شدن در سه دمای ۱۱۰، ۱۲۰ و ۱۳۰°C، چسبناکی، گرماسنجی پویایی تفاضلی ناهم‌دما و شناسایی دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) برای مطالعه واکنش‌پذیری و رفتار پخت سامانه اپوکسی-دایسی استفاده شد. **یافته‌ها:** شتاب‌دهنده CDI با مقدار ۰/۶ phr بیشترین عمر مفید را در میان سایر شتاب‌دهنده‌ها نشان داد. با افزایش مقدار شتاب‌دهنده به‌ویژه هنگام استفاده از CDI، عمر مفید فرمول‌بندی‌ها کاهش یافت. اختلاف در عمر مفید برای 2PhI کمترین مقدار بود و برای 2MI تغییر نکرد. داده‌های زمان ژل شدن نشان داد، واکنش‌پذیری شتاب‌دهنده‌های مختلف در دمای زیاد به ترتیب  $2MI > DMP30 > CDI > 2PhI$  بود. نتایج آزمون DSC نشان داد، با افزایش مقدار شتاب‌دهنده، نیم‌رخ پخت تیزتر شد و گرمای واکنش ( $\Delta H$ ) افزایش و دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) به مقدار شایان توجهی کاهش یافت. نتایج DSC نشان داد، ترتیب واکنش‌پذیری شتاب‌دهنده‌های مختلف  $2MI > CDI > DMP30 > 2PhI$  بود. به عبارت دیگر، 2PhI کمترین واکنش‌پذیری و تیزترین نیم‌رخ پخت اما 2MI بیشترین واکنش‌پذیری با رفتار پخت پهن را نشان داد. بنابراین به نظر می‌رسد، شتاب‌دهنده CDI با مقدار ۰/۶ phr به دلیل بیشترین عمر مفید در دمای محیط، سرعت پخت زیاد و داشتن بیشترین  $T_g$ ، بهترین شتاب‌دهنده باشد.

## واژه‌های کلیدی

اپوکسی،  
دی‌سیان‌دی‌آمید،  
شتاب‌دهنده،  
پخت،  
دمای انتقال شیشه‌ای

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m.beheshty@ippi.ac.ir

## مقدمه

رزین‌های اپوکسی به دلیل خواص شیمیایی و مکانیکی برجسته به‌طور گسترده در کاربردهای صنعتی مختلف از قبیل پوشش‌ها، چسب‌ها و کامپوزیت‌ها استفاده می‌شوند [۱-۳]. این رزین‌ها را می‌توان با عامل‌های پخت مختلف در دمای محیط یا دماهای زیاد پخت کرد [۴،۵]. دی‌سیان‌دی‌آمید یا دایسی از عامل‌های پخت گرمایی در سامانه‌های رزین اپوکسی تک‌جزئی نظیر پوشش‌های پودری و پیش‌آغشته‌هاست. زیرا، عمر ماندگاری مخلوط رزین و دایسی در دمای محیط به دلیل جامد بودن و انحلال‌ناپذیری آن در رزین اپوکسی حتی بیش از شش ماه است. همچنین سامانه تک‌جزئی پخت‌شده با این سخت‌کننده از استحکام مکانیکی قابل قبولی برخوردار است. اما، دمای پخت زیاد سامانه دارای دی‌سیان‌دی‌آمید حدود  $200^{\circ}\text{C}$  است که از گستره کاربرد آن می‌کاهد. بدین منظور، استفاده از شتاب‌دهنده مناسب برای کاهش دمای پخت موضوعی ضروری است. نوع شتاب‌دهنده می‌تواند بر زمان ماندگاری یا عمر مفید سامانه، زمان ژل شدن در دمای زیاد و نیز رفتار پخت سامانه اپوکسی و دایسی اثرگذار باشد. در سامانه تک‌جزئی، عمر ماندگاری زیاد در دمای محیط و سرعت پخت زیاد در دماهای پخت متوسط (حدود  $130^{\circ}\text{C}$ ) دو ویژگی سامانه آرمانی است. بنابراین، دستیابی به سامانه اپوکسی-دایسی-شتاب‌دهنده مطلوب، به دلیل کاربرد در صنایع با فناوری زیاد، مهم است [۶].

Guthner و همکاران [۷] با بررسی پخت سامانه‌های اپوکسی دی‌گلیسیدل اتر بیس فنول A و دایسی دریافتند، فرایند پخت چندمرحله‌ای است و یورن‌ها دمای پخت را به‌طور شایان توجهی کاهش می‌دهند. اما، با افزودن شتاب‌دهنده یورن به آمیزه اپوکسی-دایسی، دمای انتقال شیشه‌ای کاهش می‌یابد. حسابی و همکاران [۸] اثر شتاب‌دهنده‌های آمین نوع سوم با گروه‌های مختلف را بر سینتیک پخت و واکنش‌پذیری سامانه اپوکسی و دایسی بررسی کردند. آن‌ها اثر چهار شتاب‌دهنده پایه آمینی را با ساختار مولکولی و گروه‌های مختلف شامل ۶،۴،۲-تریس(دی‌متیل‌آمینومتیل)فنول، ۲-دی‌متیل‌آمینواتانول، (دی‌متیل‌آمینومتیل)فنول و ۱-متیل‌ایمیدازول مطالعه کردند. همچنین، با تغییر مقدار شتاب‌دهنده با مقدارهای ۰/۱۵، ۰/۳ و ۰/۵ phr رفتار پخت را بررسی کردند. نتایج گرماسنجی پویایی تفاضلی نشان داد، رفتار شتاب‌دهنده با سه عامل، حجیم بودن، تعداد اتم‌های نیتروژن در ساختار مولکولی و چگالی الکترونی شتاب‌دهنده تعیین می‌شود که دو عامل اول اثر قوی‌تری دارند. نمونه‌های شتاب‌یافته با ۱-متیل‌ایمیدازول نیز به دلیل وجود دو اتم نیتروژن در ساختار آن طول عمر و زمان ژل شدن کوتاه‌تری را نشان

دادند. بررسی نتایج مطالعه Sacher و همکاران [۹] درباره سامانه‌های اپوکسی بیس فنول A-دایسی در محدوده دمای  $170^{\circ}\text{C}$  و  $220^{\circ}\text{C}$  نشان داد، پخت رزین اپوکسی با وزن مولکولی زیاد موجب به‌وجود آمدن اپوکسی پخت‌شده سفت‌تر شد. Amdouni و همکاران [۱۰] با اعمال چرخه‌های مختلف دمایی به سامانه اپوکسی-دایسی دارای شتاب‌دهنده بنزیدیل‌دی‌متیل‌آمین دریافتند، وقوع مسیر مشخص در میان مسیرهای شیمیایی مختلف در واکنش اپوکسی و دایسی در مجاورت بنزیدیل‌دی‌متیل‌آمین به شدت به دمای اعمال‌شده بستگی دارد. حیاتی و همکاران [۱۱] سینتیک پخت پیش‌آغشته شیشه-اپوکسی تجاری را به کمک DSC بر اساس مدل‌های مختلف Ozawa، Kissinger و Borchardt بررسی کردند. نتایج نشان داد، سینتیک پخت توافق خوبی با تمام مدل‌ها دارد. اما، اطلاعات تجربی تطابق بهتری با مدل Ozawa نشان داد. آن‌ها، رفتار پخت سامانه اپوکسی-دی‌سیان‌دی‌آمید را نیز با شتاب‌دهنده‌های آمینی نوع سوم شامل بنزیدیل‌دی‌متیل‌آمین، ۱-دی‌متیل‌اوره (مونورون) و ۲-متیل‌ایمیدازول بررسی کردند [۱۲]. بنزیدیل‌دی‌متیل‌آمین کاتالیزگری متداول است و در فرایند پخت، سرعت واکنش به غلظت هیدروکسیل اولیه و به‌ویژه به بنزیدیل‌دی‌متیل‌آمین بستگی دارد. مرحله نخست پخت رزین‌های اپوکسی با ایمیدازول‌ها شامل واکنش با گروه‌های NH مولکول‌های ایمیدازول است و نیتروژن دیگر در سه بخش ایمیدازول به‌وسیله گروه اپوکسی دیگری مورد حمله قرار می‌گیرد. نیتروژن نوع پیرو (N-H) در ۲-متیل‌ایمیدازول در واکنش اتری شدن شرکت می‌کند. هر دو رزین اپوکسی استفاده‌شده در این پژوهش بر پایه دی‌گلیسیدل اتر بیس فنول A بودند. با آزمایش‌هایی که روی آمیزه‌های مختلف با استوکیومتری متفاوت انجام شد، نسبت استوکیومتری اپوکسی-آمین ۰/۷-۰/۶ برای پخت کامل مناسب بود که در این نسبت دمای انتقال شیشه‌ای ترکیب پخت‌شده (که با پخت مناسب و خواص مکانیکی بیشینه رابطه دارد)، بیشترین مقدار را داشت. Zhao و همکاران [۱۳] پخت روغن سویای اپوکسیدار شده در مجاورت دایسی و فرمول‌بندی‌های مختلف از دایسی و هشت شتاب‌دهنده متفاوت را مطالعه کردند. نتایج نشان داد، ایمیدازول و کربونیل‌دی‌ایمیدازول بیشترین کارایی را در کاهش دماهای مشخصه پخت و زمان ژل شدن داشتند. Liu و همکاران [۱۴] مقدار و سازوکار اثرگذاری کربونیل‌دی‌ایمیدازول را بر سامانه پخت دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A-دی‌سیان‌دی‌آمید بررسی کردند. نتایج حاکی از کاهش  $60^{\circ}\text{C}$  بیشینه دمای گرمایی سامانه در مجاورت کربونیل‌دی‌ایمیدازول بود. اما، بر اساس آزمون افزایش گرانیوی، عمر ماندگاری سامانه تک‌جزئی در  $60^{\circ}\text{C}$  کمتر از ۲۰۰ min بود. در حالی که گرانیوی سامانه بدون کربونیل‌دی‌ایمیدازول در شرایط مشابه

پخت گرمایی و شتاب‌دهنده DMP30 مایعی به رنگ زرد روشن است. اما سه شتاب‌دهنده دیگر به‌حالت جامد و پودری عرضه می‌شوند. ساختار شیمیایی و مشخصات مواد استفاده‌شده در جدول ۱ آمده است.

### دستگاه‌ها و روش‌ها

مقدار ۷ g عامل پخت دایسی به ۱۰۰ g رزین اپوکسی اضافه و سپس با همزن مکانیکی به‌مدت ۳۰ min با سرعت ۱۰۰۰ rpm، در دمای محیط با یکدیگر مخلوط شدند. سپس، ۰/۶ g یا ۱ g از شتاب‌دهنده مدنظر به آمیزه اضافه و به‌مدت ۳۰ min دیگر مخلوط به‌خوبی همزده شد تا آمیزه‌ای یکنواخت به‌دست آید. برای بررسی اثر نوع و مقدار شتاب‌دهنده هفت آمیزه به شرح جدول ۲ تهیه شدند.

گرانروی آمیزه‌ها با گرانروی‌سنج چرخشی Brookfield مدل RVDV-11+pro براساس استاندارد ASTM D 2196 تعیین شد. بدین منظور، مقداری از آمیزه مدنظر (حدود ۳ تا ۷ cc) درون محفظه دستگاه ریخته شد و دمای محفظه با حمام چرخشی 15SB-90FA ساخت ایتالیا که متصل به گرانروی‌سنج بود، به ۴۰°C افزایش یافت. سپس، گرانروی نمونه‌ها به‌کمک گرانروی‌سنج با اسپیندل ۱۴ اندازه‌گیری شد. زمان ژل‌شدن آمیزه‌ها مطابق با استاندارد ASTM D 4217 تعیین شد. این آزمون در دماهای ۱۱۰، ۱۲۰ و ۱۳۰°C انجام شد. بدین منظور، حدود ۱ g آمیزه درون حفره‌ای که به‌کمک حمام چرخشی به دمای مدنظر رسانده شده بود، قرار داده شد و زمان لازم برای ژل‌شدن تعیین شد. با گذشت زمان، حالت آمیزه با همزن شیشه‌ای بررسی شد. هنگامی که تغییرشکل و حالت آمیزه برگشت‌ناپذیر یا برگشت آن مستلزم گذشت زمان زیادی باشد، رزین ژل شده است.

رفتار پخت آمیزه‌های مختلف با گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) مدل F3 Netzsch 200 ساخت آلمان بررسی شد. این آزمون مطابق استاندارد ASTM D 3418 زیر جو نیتروژن با سرعت ۵۰ mL/min و سرعت گرمادهی ۱۰°C/min از دمای محیط تا دمای ۳۰۰°C انجام شد. سپس، نمونه تا دمای محیط سرد و پس از آن با همین سرعت گرمادهی تا دمای ۲۰۰°C دوباره گرماده شد تا دمای انتقال شیشه‌ای آن تعیین شود.

### نتایج و بحث

#### بررسی تغییرات گرانروی با زمان

افزودن شتاب‌دهنده به سامانه‌های اپوکسی-دایسی، اثر زیادی بر

حتی در زمان‌های بیش از ۲۵۰ min تغییر چندانی نداشت. Liu و همکاران [۱۵] اثر ۹ شتاب‌دهنده N-آریل N'-دی‌آلکیل‌اوره‌ها را بر سامانه پخت اپوکسی-دایسی مطالعه کردند. این شتاب‌دهنده‌ها با اندازه‌گیری گرماسنجی پویشی تفاضلی، گراموزن‌سنجی و طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته بررسی شدند. نتایج نشان داد، اوره، آمین‌های نوع دوم را با تجزیه گرمایی در مجاورت اپوکسید آزاد می‌کند که به تشکیل آمین‌های نوع سوم منجر می‌شود و واکنش افزایشی دایسی به اپوکسید را سرعت می‌بخشد. دیده شد، اوره قابلیت آزادسازی آمین‌های فشرده‌تر را دارد که اثرهای شتاب‌دهندگی بیشتری را نشان دادند. Kim و همکاران [۱۶] سینتیک پخت سامانه‌های رزین اپوکسی را با تغییر عامل پخت و بررسی ساختار شبکه بررسی کردند. نتایج نشان داد، سرعت پخت می‌تواند با اندازه ساختار شبکه تغییر یابد. انواع شتاب‌دهنده‌های یورون دمای پخت رزین‌های اپوکسی با دایسی را به‌شدت کاهش دادند. اما اضافه‌کردن شتاب‌دهنده‌های یورون به آمیزه اپوکسی-دایسی دمای انتقال شیشه‌ای را نیز کاهش داد.

در ادامه کارهای گذشته، در پژوهش حاضر، اثر چهار نوع شتاب‌دهنده ۶،۴،۲-تریس(دی‌متیل آمینومتیل) فنول (DMP30)، ۲-متیل‌ایمیدازول (2-MI)، ۲-فنیل‌ایمیدازول (2-PhI) و کربونیل دی‌ایمیدازول (CDI) با دو مقدار ۰/۶ و ۱ phr بر رفتار پخت رزین اپوکسی بر پایه دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A و عامل پخت دایسی مطالعه و بررسی شد. شتاب‌دهنده DMP30 مایع و پرمصرف است که در پژوهش پیشین [۸] بررسی شد، اما سه شتاب‌دهنده دیگر با توجه به جامد بودن و با هدف دستیابی به آمیزه‌ای با زمان ماندگاری طولانی در دمای محیط انتخاب و ارزیابی شدند که تاکنون مطالعه نشده‌اند.

### تجربی

#### مواد

رزین اپوکسی بر پایه دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A با نام تجاری ML-506 از شرکت مواد مهندسی مکرر ایران تهیه شد. برای پخت رزین اپوکسی از عامل پخت جامد دی‌سیان‌دی‌آمید یا دایسی تهیه‌شده از شرکت Alz Chem آلمان با نام تجاری Dyhard® 100S و شتاب‌دهنده‌های ۶،۴،۲-تریس(دی‌متیل آمینومتیل) فنول (DMP30) با نام تجاری AX-10 از شرکت مواد مهندسی مکرر، ۲-متیل‌ایمیدازول (2-MI) و ۲-فنیل‌ایمیدازول (2-PhI) محصول Merck و نیز کربونیل دی‌ایمیدازول (CDI) از شرکت Fluorochem برای شتاب‌دهی واکنش پخت استفاده شد. یادآور می‌شود، دایسی، عامل

جدول ۱- ساختار شیمیایی و مشخصات مواد استفاده‌شده در این مطالعه.

Table 1. Chemical structure and characteristics of materials used in this study.

Material	Chemical structure	Supplier	Characteristics*
Epoxy resin (DGEBA)		Mokarrar	EMM: 184-190 g/eq Viscosity at 25°C: 12-14 Pa.s
Dicyandiamide (Dicy)		Alz Chem	MP: 209-212 °C Particle size: 10 µm
2,4,6- Tris(dimethylaminomethyl) phenol (DMP30)		Mokarrar	MW: 265.4 Liquid BP: 130-135°C
2-Methylimidazole (2MI)		Sigma- Aldrich	MW: 82.1 g/mol Solid MP: 142-143°C
2-Phenylimidazole (2PhI)		Sigma- Aldrich	MW: 144.17 g/mol Solid MP: 142-146°C
Carbonyldiimidazole (CDI)		Fluorochem	MW: 162.15 g/mol Solid MP: 115-122°C

\* EMM: epoxy molar mass, MP: melting point, MW: molar weight, and BP: boiling point.

اندازه‌گیری‌ها حسب تجربه‌های پیشین در دمای ۴۰°C انجام شد. نتایج این آزمون در شکل ۱ نشان داده شده است. همچنین، زمان لازم برای افزایش گرانی تا سه برابر شدن گرانی اولیه هر آمیزه اندازه‌گیری و به‌عنوان عمر مفید سامانه در نظر گرفته شد و نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱ نمایان است، آمیزه دارای ۲-متیل‌ایمیدازول، نسبت به سایر شتاب‌دهنده‌ها واکنش‌پذیری بیشتری دارد و گرانی آن در زمان کوتاه‌تری نسبت به سایر شتاب‌دهنده‌ها افزایش یافته است. اما، گرانی آمیزه دارای

سرعت افزایش گرانی ماتریس با زمان دارد و تابع نوع و مقدار شتاب‌دهنده است. بدیهی است، با ازدیاد مقدار شتاب‌دهنده، سرعت افزایش گرانی نیز زیاد می‌شود. اما، مقدار آن به نوع شتاب‌دهنده بستگی دارد. تغییرات گرانی آمیزه‌های DMP30، ۲-فنیل‌ایمیدازول (2-PhI)، ۲-متیل‌ایمیدازول (2-MI) و کربونیل‌دی‌ایمیدازول (CDI) با مقدارهای ۱ و ۰/۶ phr به‌کمک گرانی سنج طی گذشت زمان اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری گرانی‌ها بلافاصله پس از اختلاط آمیزه‌ها آغاز شد و نگهداری نمونه‌ها در دمای معمولی اما

جدول ۲- فرمول‌بندی‌های استفاده‌شده در این کار برای بررسی اثر نوع و مقدار شتاب‌دهنده‌ها.

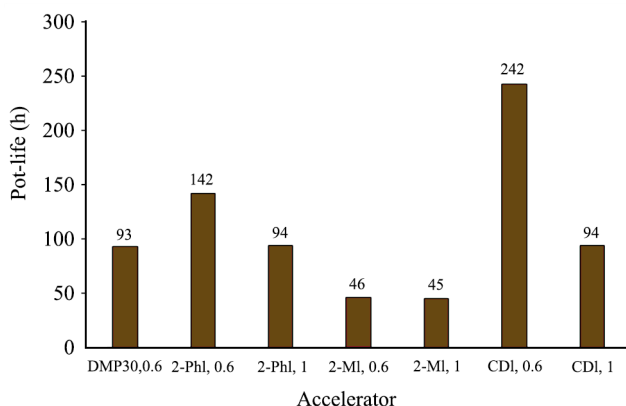
Table 2. Formulations used in this work to investigate the effect of type and amount of accelerators.

Material	Code						
	DMP30,0.6	CDI,0.6	CDI,1	2MI,0.6	2MI,1	2PhI,0.6	2PhI,1
Epoxy resin	100	100	100	100	100	100	100
Dicy	7	7	7	7	7	7	7
DMP30	0.6	0	0	0	0	0	0
2-Phenylimidazole	0	0	0	0	0	0.6	1
2-Methylimidazole	0	0	0	0.6	1	0	0
CDI	0	0.6	1	0	0	0	0

افزایش مقدار شتاب‌دهنده در کاهش عمر مفید کمتر مؤثر است. اما، در شتاب‌دهنده‌های با مقدار واکنش‌پذیری کم، افزایش مقدار شتاب‌دهنده می‌تواند در کاهش عمر مفید بسیار اثرگذارتر باشد.

#### زمان ژل شدن

اندازه‌گیری زمان ژل شدن آمیزه از نظر فرایندی موضوع حائز اهمیت است. زمانی که آمیزه به نقطه ژل شدن برسد، فرایندپذیری مشکل شده و غیرقابل استفاده می‌شود. زمان ژل شدن تابع نوع و مقدار شتاب‌دهنده و معیار مطلوبی از واکنش‌پذیری آن است. در این پژوهش، اندازه‌گیری زمان ژل شدن آمیزه‌ها در سه دمای ۱۱۰، ۱۲۰ و ۱۳۰°C انجام شد. هر نمونه در هر دما سه مرتبه مورد آزمون قرار گرفت و متوسط نتایج در شکل ۳ گزارش شده است. یادآور می‌شود، انحراف معیار نتایج ناچیز بود (۰/۱ min) که در شکل نیز دیده نمی‌شود. بدیهی است، آمیزه‌های دارای شتاب‌دهنده کمتر (۰/۶ phr) نسبت

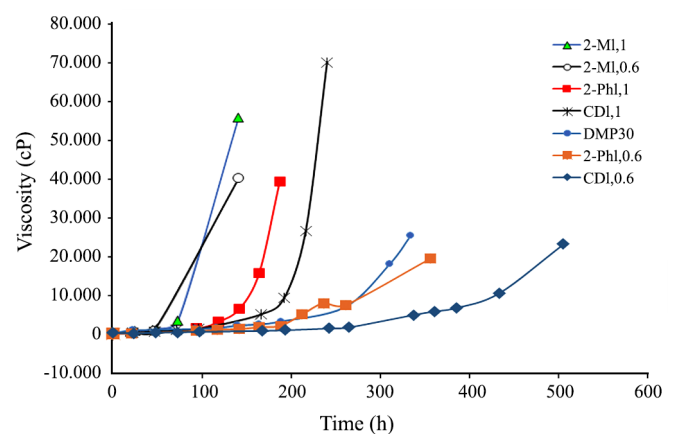


شکل ۲- عمر مفید فرمول‌بندی‌های مختلف اپوکسی.

Fig. 2. The pot-life of different epoxy formulations.

کربونیل‌دی‌ایمیدازول با گذشت زمان به مقدار کمی افزایش یافته است. واکنش‌پذیری شتاب‌دهنده‌های مختلف در مقدار ۰/۶ phr مقایسه شد که بر اساس شکل ۱ به ترتیب  $2MI > DMP30 > 2PhI > CDI$  است. با افزایش مقدار شتاب‌دهنده به ۱ phr نیز همین روند دیده شد.

شکل ۲ عمر مفید سامانه‌های اپوکسی-دایسی با شتاب‌دهنده‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، کربونیل‌دی‌ایمیدازول با مقدار ۰/۶ phr بیشترین عمر مفید را در میان سایر شتاب‌دهنده‌ها دارد. با افزایش مقدار شتاب‌دهنده عمر مفید آمیزه‌ها به‌ویژه هنگام استفاده از CDI به مقدار شایان توجهی کم شد. این تفاوت در کاهش عمر مفید برای 2PhI کمتر بود. اما در 2MI تفاوت چندانی دیده نشد. این موضوع ناشی از مقدار واکنش‌پذیری شتاب‌دهنده است. به عبارت دیگر، در شتاب‌دهنده‌های واکنش‌پذیر



شکل ۱- تغییرات گرانیوی فرمول‌بندی‌های مختلف اپوکسی برحسب زمان در دمای ۴۰°C.

Fig. 1. Viscosity variations of different epoxy formulations versus time at 40°C.

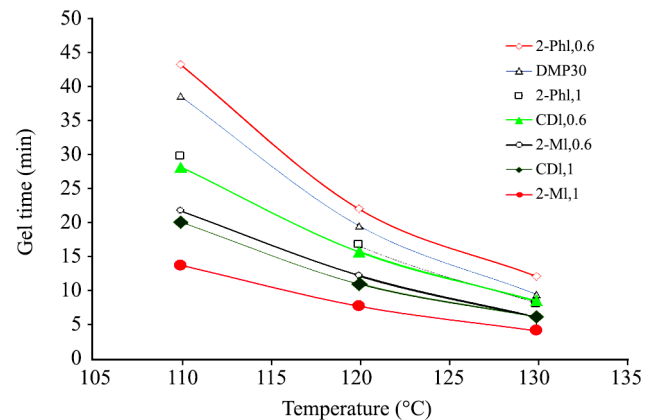
آن مرتبط است. ارزیابی مقدار چسبناکی در زمان‌های مختلف نمونه کاملاً خام یعنی پس از اختلاط اجزای آمیزه آغاز شد و اجازه داده شد تا پیش‌پخت در طول زمان انبارداری و آزمون رخ دهد. مدت زمان چسبناکی آمیزه‌های مختلف اپوکسی-دایسی در جدول ۳ آمده است. با توجه به نتایج، آمیزه‌های دارای مقدار ۰/۶ phr شتاب‌دهنده، ۲-فنیل‌ایمیدازول، CDI و DMP30 مدت زمان چسبناکی بیشتری نسبت به سایر آمیزه‌های اپوکسی با همان مقدار شتاب‌دهنده دارند که این نتایج مطابق با نتایج گرانی و زمان ژل شدن است.

### بررسی رفتار پخت آمیزه‌ها

برای پی‌بردن به رفتار پخت آمیزه‌های اپوکسی-دایسی از DSC استفاده شد که نتایج دقیق‌تری را از نظر کمی و کیفی می‌توان از این آزمون نسبت به سایر آزمون‌ها انتظار داشت. نتایج این بررسی در شکل ۴ آمده است. دماهای مهم پخت به دست آمده از شکل ۴ در جدول ۴ درج شدند نتایج آزمون گرماسنجی پوششی تفاضلی نشان داد، ۲-فنیل‌ایمیدازول دمای شروع و دمای پیک بیشتری نسبت به سایر شتاب‌دهنده‌ها دارد. در مقابل کمترین دمای شروع و دمای پیک مربوط به ۲-متیل‌ایمیدازول است که می‌توان این نتایج را به ساختار مولکولی این شتاب‌دهنده نسبت داد. در واقع، ۲-متیل‌ایمیدازول به دلیل داشتن گروه متیل متصل به حلقه ایمیدازول در مقایسه با ۲-فنیل‌ایمیدازول (دارای گروه فنیلی) با ممانعت فضایی کمتر، زودتر واکنش می‌دهد و در نتیجه واکنش پخت در دماهای کمتر انجام می‌شود. نتایج جدول ۴ نشان می‌دهد، با افزایش مقدار شتاب‌دهنده، رفتار پخت تیزتر می‌شود (کاهش  $\Delta T$ )، گرمای واکنش ( $\Delta H$ ) و دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) کاهش می‌یابد و مقدار جدول ۳- چسبناکی فرمول‌بندی‌های مختلف اپوکسی-دایسی- شتاب‌دهنده‌ها.

Table 3. The tack of different formulations of epoxy/dicy/accelerators.

Code	Tack time (month)
DMP30,0.6	8
2PhI,0.6	8
2PhI,1	4
2MI,0.6	4
2MI,1	3
CDI,0.6	8
CDI,1	3



شکل ۳- زمان ژل شدن فرمول‌بندی‌های مختلف اپوکسی در دماهای ۱۱۰، ۱۲۰ و ۱۳۰°C.

Fig. 3. The gel time of different epoxy formulations at 110, 120 and 130°C.

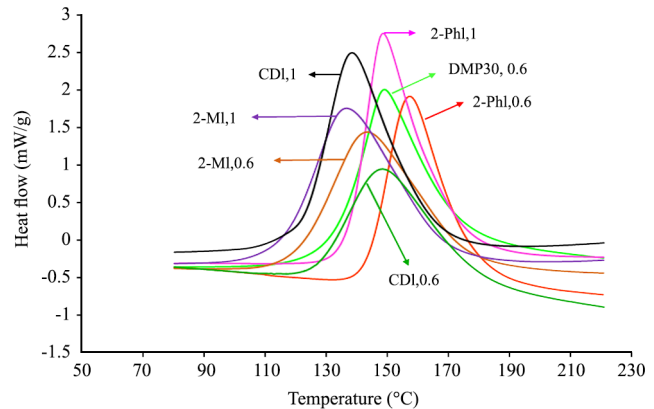
به آمیزه‌های دارای شتاب‌دهنده بیشتر (۱ phr)، واکنش‌پذیری کمتر و در نتیجه زمان ژل شدن طولانی‌تری دارند [۱۷]. نتایج این آزمون نشان داد، آمیزه دارای ۲-متیل‌ایمیدازول نسبت به سایر آمیزه‌ها با همان مقدار شتاب‌دهنده واکنش‌پذیرتر است. در نتیجه زمان ژل شدن کمتری دارد. همچنین زمان ژل شدن، ۲-فنیل‌ایمیدازول نسبت به سایر شتاب‌دهنده‌ها بیشتر است، پس واکنش‌پذیری کمتری نسبت به سایر آمیزه‌ها دارد. شکل ۳ نشان می‌دهد، در هر دو مقدار شتاب‌دهنده استفاده شده مقدار واکنش‌پذیری شتاب‌دهنده‌های مختلف به ترتیب  $2MI > DMP30 > CDI > 2PhI$  بوده که تا حدودی مطابق با نتایج گرانی است. در بررسی گرانی دیده شد، 2PhI واکنش‌پذیرتر از CDI است. اما، در اینجا روند عکس دیده شده است. بررسی تغییرات گرانی با نگهداری نمونه‌ها در دمای محیط نیز بررسی شد، اما در این بخش تغییرات زمان ژل شدن در دمای زیاد (حداقل ۱۱۰°C) مطالعه شده است. جدول ۱ نشان می‌دهد، دمای ذوب CDI به مراتب کمتر از 2PhI است، بنابراین در دمای بیشتر واکنش‌پذیرتر از آن عمل می‌کند.

### مدت زمان چسبناکی آمیزه‌های اپوکسی

آمیزه پس از تهیه، حالت مایع دارد. به تدریج با واکنش‌های شبکه‌ای شدن، گرانی و آمیزه افزایش می‌یابد تا در نهایت ژل می‌شود و به حالت جامد درمی‌آید. سطح آمیزه اگر با دست لمس شود، ابتدا رزینی شده، با افزایش مقدار تبدیل، حالت چسبناک می‌شود و پس از مدتی حالت چسبناکی به طور کامل از بین می‌رود. مدت زمان چسبناک بودن آمیزه موضوع مهمی است که به مقدار واکنش‌پذیری

### دمای انتقال شیشه‌ای

از سایر نتایج آزمون گرماسنجی پویشی می‌توان به دمای انتقال شیشه‌ای اشاره کرد. در واقع، یکی از مشخصه‌های مهم پلیمرها دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) است.  $T_g$  بیشتر به‌ویژه در گرماسخت‌ها بیانگر پایداری گرمایی بیشتر آمیزه پخت‌شده است. این موضوع در رزین‌های گرماسخت پذیرفته شده و به‌عنوان معیار در استانداردهای بین‌المللی [۱۹] به آن استناد شده است که می‌توان از قطعه کامپوزیتی به‌طور بلندمدت در  $30^\circ\text{C}$  کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای آن استفاده کرد. بنابراین، دمای انتقال شیشه‌ای بیشتر پلیمر بیانگر امکان استفاده بلندمدت از آن در دماهای بیشتر است. دمای انتقال شیشه‌ای با روش‌های مختلفی مانند تجزیه دینامیکی-مکانیکی گرمایی، حجم‌سنجی، گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) اندازه‌گیری می‌شود. در این پژوهش برای تعیین این دما، روش DSC به‌کار گرفته شد. برای اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای، آمیزه‌ها پس از گرمادهی و پخت تا  $300^\circ\text{C}$ ، تا دمای محیط سرد و سپس از دمای  $25^\circ\text{C}$  تا  $200^\circ\text{C}$  با سرعت گرمادهی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  گرم شدند. نتایج حاصل در شکل ۵ نشان داده شده است. مقدارهای دمای انتقال شیشه‌ای حاصل از آزمون نیز به‌طور خلاصه در جدول ۴ آمده است. مطابق نتایج این جدول، آمیزه‌های ۲-فنیل‌ایمیدازول و ۲-متیل‌ایمیدازول با نسبت وزنی ۱ phr دمای انتقال شیشه‌ای تقریباً یکسانی دارند. در میان آمیزه‌های با نسبت وزنی  $0.6$  phr، کربونیل‌دی‌ایمیدازول، بیشترین دمای انتقال شیشه‌ای را ( $99^\circ\text{C}$ ) نشان داد. هر چقدر مقدار شتاب‌دهنده افزایش یابد، دمای انتقال شیشه‌ای کاهش می‌یابد. مقدار کاهش شایان توجه دمای انتقال شیشه‌ای به نوع شتاب‌دهنده بستگی دارد. همچنین، با افزایش مقدار شتاب‌دهنده از تفاوت در  $T_g$ ‌ها کاسته شد و کمترین  $T_g$  یعنی  $88^\circ\text{C}$  هنگام استفاده از DMP30 به‌دست آمد. از لحاظ  $T_g$  در مقدار  $0.6$  phr



شکل ۴- گرمانگاشت‌های DSC فرمول‌بندی‌های مختلف اپوکسی.  
Fig. 4. DSC thermograms of different epoxy formulations.

کاهش آن شایان توجه است. کاهش دمای انتقال شیشه‌ای با افزایش مقدار شتاب‌دهنده یا عامل‌های پخت ایمیدازولی پیش‌تر نیز توسط پژوهشگران گزارش شده است [۱۸]. همچنین نتایج این جدول نشان می‌دهد، با افزایش مقدار شتاب‌دهنده،  $\Delta T$  یعنی پهن شدن منحنی در CDI به‌مراتب بیشتر ( $14^\circ\text{C}$ ) از سایر شتاب‌دهنده‌ها بوده است. ترتیب مقدار واکنش‌پذیری شتاب‌دهنده‌ها براساس نتایج آزمون DSC به‌ترتیب  $2\text{PhI} > \text{CDI} > \text{DMP30} > 2\text{MI}$  است. به‌عبارت دیگر،  $2\text{PhI}$  از همه کندتر است، در حالی که تیزترین رفتار پخت را دارد. از سوی دیگر،  $2\text{MI}$  از همه واکنش‌پذیرتر است، اما رفتار پخت پهن‌تر یا  $\Delta T$  بزرگ‌تری را نشان می‌دهد. یادآور می‌شود، ملاک سریع‌تر بودن واکنش پخت در آزمون DSC به‌طور کلی انتقال منحنی پخت به دماهای کمتر بوده که ممکن است، در هر سه دمای شروع، پیک و اختتام پخت اتفاق افتد. اما از این سه دما، دمای پیک حائز اهمیت‌تر است.

جدول ۴- اثر نوع و مقدار شتاب‌دهنده‌ها بر رفتار پخت رزین اپوکسی پخت‌شده با دایسی

Table 4. Effect of type and amount of accelerators on curing behavior of dicy-cured epoxy resin.

Code	$T_{on}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_p$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{off}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta T = T_{off} - T_{on}$	$\Delta H$ (J/g)	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )
DMP30,0.6	133	149	176	43	448	88
2PhI,0.6	143	157	178	35	346	98
2MI,0.6	120	143	178	58	392	94
CDI,0.6	127	149	182	55	327	99
2PhI,1	137	148	171	34	413	89
2MI,1	116	136	169	53	413	91
CDI,1	122	138	163	41	418	92

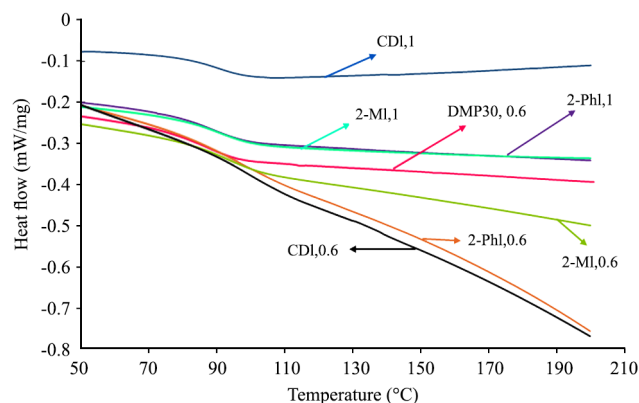
$T_{on}$ : initiation,  $T_p$ : peak, and  $T_{off}$ : final curing temperature.



بر رفتار پخت سامانه اپوکسی-دایسی بررسی شد. نتایج نشان داد، افزودن شتاب‌دهنده در سامانه‌های اپوکسی-دایسی اثر زیادی بر سرعت افزایش گرانشی آمیزه با زمان داشته است. افزایش مقدار شتاب‌دهنده، افزایش مقدار گرانشی یعنی کاهش عمر نگهداری را سبب شد. همچنین، شتاب‌دهنده CDI با مقدار ۰/۶ phr بیشترین و 2MI کمترین عمر مفید را در میان سایر شتاب‌دهنده‌ها نشان دادند. زمان ژل شدن آمیزه‌ها در سه دمای ۱۱۰، ۱۲۰ و ۱۳۰°C اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد، شتاب‌دهنده 2MI در مقایسه با سایر شتاب‌دهنده‌ها با مقدار یکسان، واکنش‌پذیرتر است و زمان ژل شدن کمتری دارد. مقدار واکنش‌پذیری شتاب‌دهنده‌های مختلف به ترتیب  $2MI > DMP30 > CDI > 2PhI$  است، یعنی آمیزه شامل ۲-فنیل‌ایمیدازول زمان ژل شدن بیشتری نسبت به سایر شتاب‌دهنده‌ها دارد که نتیجه واکنش‌پذیری کم آن بوده و تا حدودی مطابق با نتایج گرانشی است. نتایج آزمون DSC نشان داد، مقدار واکنش‌پذیری شتاب‌دهنده‌ها به ترتیب  $2MI > CDI > DMP30 > 2PhI$  است. به عبارتی 2PhI از همه کندتر است، در حالی که تیزترین رفتار پخت را نشان داد. از سوی دیگر، 2MI از همه واکنش‌پذیرتر بوده اما رفتار پخت پهن‌تری را داشته است. همچنین، از میان آمیزه‌ها با نسبت وزنی ۰/۶ phr، کربونیل‌دی‌ایمیدازول، بیشترین دمای انتقال شیشه‌ای (۹۹°C) را نشان داد و هرچقدر مقدار شتاب‌دهنده افزایش یابد، دمای انتقال شیشه‌ای کاهش می‌یابد و مقدار کاهش آن شایان توجه و به نوع شتاب‌دهنده بستگی دارد. همچنین، با افزایش مقدار شتاب‌دهنده از تفاوت در  $T_g$ ها کاسته شد و کمترین  $T_g$  یعنی ۸۸°C هنگام استفاده از DMP30 به دست آمد. هنگام استفاده از ۰/۶ phr شتاب‌دهنده، ترتیب آمیزه‌ها از نظر  $T_g$  به شکل  $CDI > 2PhI > 2MI > DMP30$  بود.

## مراجع

- Ahmadi Z., Nanostructured Epoxy Adhesives: A Review, *Prog. Org. Coat.*, **135**, 449-453, 2019.
- Ke L., Li C., He J., Dong S., Chen C., and Jiao Y., Effects of Elevated Temperatures on Mechanical Behavior of Epoxy Adhesives and CFRP-Steel Hybrid Joints, *Compos. Struct.*, **235**, 111789-111798, 2020.
- Mozaffari S.M. and Beheshty M.H., Thermally-Latent Curing Agents for Epoxy Resins: A Review, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 409-426, 2018.
- Niazi M. and Beheshty M.H., A New Latent Accelerator and Study of Its Effect on Physical, Mechanical and Shelf-life of Carbon Fiber Epoxy Prepreg, *Iran. Polym. J.*, **28**, 337-346, 2019.
- Jahani M., Fatahi H., and Mortezaei M., Effect of Aromatic Amine Structure as a Curing Agent on Molecular Packing and Mechanical Properties of Cured Epoxy Resin, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 267-276, 2019.
- Hesabi M.N., Salimi A., and Beheshty M.H., Development of Amine-Based Latent Accelerator for One-Pot Epoxy System with Low Curing Temperature and High Shelf life, *Eur. Polym. J.*, **112**, 736-748, 2019.



شکل ۵- گرمانگاشت‌های دمای انتقال شیشه‌ای فرمول‌بندی‌های مختلف اپوکسی.

Fig. 5. The thermograms of  $T_g$  of different epoxy formulations.

شتاب‌دهنده، ترتیب  $CDI > 2PhI > 2MI > DMP30$  بود. از آنجا که دمای انتقال شیشه‌ای به مراتب بیشتری از اپوکسی‌های پخت‌شده با دایسی انتظار می‌رود و در مطالعات پیشین [۸،۱۲] دماهای بیشتری (۱۳۶°C) به دست آمده بود. اعداد کمتر گزارش شده در این پژوهش ناشی از نوع رزین استفاده شده است که به دلیل مقدار رقیق‌کننده بیشتر آن،  $T_g$  کمتری را می‌توان به دست آورد.

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر نوع و مقدار چهار شتاب‌دهنده مختلف (۶،۴،۲-تریس(دی‌متیل‌آمینومتیل)فنول (DMP30)، ۲-فنیل‌ایمیدازول (2PhI)، ۲-متیل‌ایمیدازول (2MI) و کربونیل‌دی‌ایمیدازول (CDI))

7. Guthner T. and Hammer B., Curing of Epoxy Resins with Dicyandiamide and Urones, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1453-1459, 1993.
8. Hesabi M.N., Salimi A., and Beheshty M.H., Effect of Tertiary Amine Accelerators with Different Substituents on Curing Kinetics and Reactivity of Epoxy/Dicyandiamide System, *Polym Test.*, **59**, 344-354, 2017.
9. Sacher E., Kinetics of Epoxy Cure: 3.The Systems Bisphenol-A Epoxides/Dicy, *Polymer*, **14**, 91-95, 1973.
10. Amdouni N., Sautereau H., Gerard J.F., and Pascault JP., Epoxy Networks Based on Dicyandiamide, Effect of the Cure Cycle on Viscoelastic and Mechanical Properties, *Polymer*, **31**, 1245-1253, 1990.
11. Hayaty M., Beheshty M.H., and Esfandeh M., Cure Kinetics of a Glass/Epoxy Prepreg by Dynamic Differential Scanning Calorimetry, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 62-69, 2011.
12. Hayaty M., Honarkar H., and Beheshty M.H., Curing Behavior of Dicyandiamide/Epoxy Resin System Using Different Accelerators, *Iran. Polym. J.*, **22**, 591-598, 2013.
13. Zhao C., Wan S.J., Wang L., Liu X.D., and Endo T., Carbonyl Diimidazole-Accelerated Efficient Cure of Epoxidized Soybean Oil with Dicyandiamide, *J. Polym. Sci. Part A*, **52**, 375-382, 2014.
14. Liu X.D., Sudo A., and Endo T., Efficient Accelerating Effect of Carbonyldiimidazole on Epoxy-Dicyandiamide Curing System, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **49**, 250-256, 2011.
15. Liu X.D., Kimura M., Sudo A., and Endo T., Accelerating Effects of N-Aryl-N',N'-Dialkyl Ureas on Epoxy-Dicyandiamide Curing System, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **48**, 5298-5305, 2010.
16. Kim W.G. and Lee J.Y., Contributions of the Network Structure to the Cure Kinetics of Epoxy Resin Systems According to the Change of Hardeners, *Polymer*, **43**, 5713-5722, 2002.
17. Xue Y., Li C., Tan J., Su Z., Yang Y., Zhang G., and Zhang Q., Imidazole-Loaded Microcapsules as Latent Curing Agent with Superior Solvent Stability and Shelf Life, *J. Mater. Sci.*, **55**, 7321-7336, 2020.
18. Yang B., Mao Y., Zhang Y., Bian G., Zhang L., Weia Y., Jiang Q., Qiu Y., and Liu W., A Novel Liquid Imidazole-Copper (II) Complex as a Thermal Latent Curing Agent for Epoxy Resins, *Polymer*, **178**, 2019.
19. BS EN ISO 14692-1, Petroleum and Natural Gas Industries-Glass-Reinforced Plastics (GRP) Piping, British Standard, 2017.