

پلیمر (بسپار)

پلیمر مولکولی با زنجیر بلند بوده که شامل یک یا چند اتم یا واحد تکرارشونده که با پیوندهای قوی کووالانسی به یکدیگر متصل شده‌اند می‌باشد. ماده‌ی پلیمری مجموعه‌ای از تعداد زیادی مولکول‌های پلیمری است که این مولکول‌ها دارای ساختار شیمیایی مشابه می‌باشند ولی ممکن است از نظر طول زنجیر پلیمری متفاوت باشند. این مولکولها در فاز جامد در جای خود بدون حرکت هستند که این استقرار می‌تواند بیشکل یا آمورف^۱ و یا بلورین و یا مخلوطی از حالت‌های مختلف باشد.

پلیمرها به دو دسته‌ی کلی پلیمرهای طبیعی و پلیمرهای مصنوعی تقسیم می‌شوند. البته پلیمرها را به روش‌های مختلف دیگری نیز دسته بندی می‌کنند. دسته بندی زیر بر اساس ساختار آنها انجام شده است. پلیمر از نظر اثر پذیری در برابر حرارت به دو دسته گرمانرمها (ترموپلاستیک‌ها) و گرماسختها (ترموست‌ها) تقسیم می‌شوند. گرمانرم‌ها، پلیمرهایی هستند که در اثر گرم کردن ذوب می‌شوند در حالی که گرماسخت‌ها، پلیمرهایی هستند که در اثر گرما ذوب نمی‌شوند بلکه در دماهای بسیار بالا به صورت برگشت ناپذیری تجزیه می‌شوند. بسپارها دارای خواص ویسکو الاستیک می‌باشند که منشا این پدیده گره خوردگی زنجیره‌ها در هم است.

کامپوزیت‌ها:

قدیمی‌ترین مثال از کامپوزیت‌ها^۲ مربوط به افزودن کاه به گل برای تقویت گل و ساخت آجری مقاوم برای استفاده در بناها می‌باشد که به ۴۰۰۰ سال قبل از میلاد مسیح بازمی‌گردد که در این مورد کاه نقش تقویت کننده و گل نقش زمینه یا ماتریکس^۳ را دارد. مواد کامپوزیتی در واقع مواد مرکب مهندسی هستند که از دو یا چند جزء تشکیل شده‌اند که این مواد مجزا و در مقیاس میکروسکوپی قابل تشخیص هستند. مواد

^۱Amorphous

^۲Composites

^۳Matrix

کامپوزیت از دو قسمت اصلی محیط پرکننده یا ماتریکس و عامل تقویت کننده^۱ تشکیل شده اند. ماتریکس با احاطه کردن عامل تقویت کننده آن را در محل مناسب نگه می دارد و عامل مسلح کننده موجب بهبود خواص مکانیکی جسم کامپوزیت می گردد. تقویت کننده ها عمدتاً الیاف کوتاه^۲ و یا بلند و پیوسته^۳ می باشند.

ماتریکسهای متداول در صنایع کامپوزیت عمدتاً ماتریکسهای پلیمری اعم از ترموست ها همچون رزین های پلی استر، وینیل استر و اپوکسی یا ترموپلاستیک ها همچون نایلون، پلی استایرن، پلی اتیلن و غیره هستند. مهمترین انواع الیاف که در صنعت کامپوزیت کاربرد دارند شامل الیاف شیشه، الیاف کربن، الیاف بازالت و الیاف آرامید می باشند.

مهمترین خصیصه مواد کامپوزیت این است که ماده حاصله از خواص ایده آل تری در مقایسه با هریک از عوامل تشکیل دهنده خود (بطور مجزا) برخوردار است. خواص مورد اشاره شامل موارد زیر می باشند:

- مقاومت مکانیکی بالا در قیاس با وزن کم آنها

- مقاومت بالا در برابر خوردگی

- خصوصیات خستگی^۴ عالی نسبت به فلزات

- خواص عایق حرارتی و الکتریکی خوب

- پایداری ابعادی

- امکان تولید شکل های پیچیده

در کل به ترکیب دو یا چند ماده با یکدیگر به طوری که به صورت شیمیایی مجزا و غیر محلول در یکدیگر باشند ولی در نهایت بازده و خواص این ترکیب نسبت به هر یک از اجزای تشکیل دهنده آن به تنهایی، در موقعیت برتری قرار گیرد کامپوزیت می نامند. به عبارتی کامپوزیت به دسته ای از مواد اطلاق می

¹Reinforcement agent

²Short staple

³Filament

⁴Fatigue

شود که از حداقل دو ماده مجزای شیمیایی با فصل مشترک مشخص بین هر جزء تشکیل شده است. در مهندسی مواد، کامپوزیت‌ها را موادی تشکیل شده از یک فاز زمینه و یک پرکننده می‌نامند. همانطور که گفته شد کامپوزیت از دو قسمت اصلی شامل زمینه و پرکننده تشکیل شده است که پرکننده موجب بهبود خواص مکانیکی ساختار می‌گردد و می‌تواند به صورت مختلف و در اندازه‌های مختلف اعم از نانو و یا میکرو بکار گرفته شود.

دسته‌بندی کامپوزیت‌ها از لحاظ نوع تقویت کننده:

(۱) کامپوزیت‌های تقویت شده با فیبر^۱

(۲) کامپوزیت‌های تقویت شده توسط ذرات^۲

دسته بندی کامپوزیت‌های مهندسی از لحاظ فاز زمینه:

کامپوزیت‌ها بر اساس ماتریکس در برگیرنده‌ی تقویت کننده و طبق طبقه‌بندی بین‌المللی به سه گروه عمده تقسیم می‌شوند:

(۱) کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی^۳

(۲) کامپوزیت‌های زمینه پلیمری^۴

(۳) کامپوزیت‌های زمینه فلزی^۵

دسته دوم یعنی کامپوزیت‌های پایه پلیمری مهم‌ترین دسته از کامپوزیت‌ها می‌باشند و طیف وسیعی از صنایع مختلف تکیه بر این نوع کامپوزیت‌ها دارند و در حال حاضر ۵۹٪ بازار کامپوزیت‌ها را به خود اختصاص داده‌اند. سابقه استفاده از کامپوزیت‌های پیشرفته به دهه ۱۹۴۰ باز می‌گردد. در آن زمان ارتشهای آمریکا و شوروی سابق در رقابتی تنگاتنگ بایکدیگر، موفق به ساخت کامپوزیت پایه پلیمری الیاف بور -

¹ Fiber Reinforced Composites (FRC)

² Particle Reinforced Composites (PRC)

³ Ceramic Matrix Composites (CMC)

⁴ Polymer Matrix Composites (PMC)

⁵ Metal Matrix Composites (MMC)

رزین اپوکسی برای استفاده در صنعت هوا فضا شدند. ۲۰ تا ۳۰ سال پس از آن، کامپوزیت‌های پایه پلیمری بطور گسترده‌ای به سوی صنایع شهری از جمله ساختمان و حمل و نقل روی آوردند که می‌توان از جمله به موارد زیر اشاره نمود:

الف) صنایع ساختمانی :

- ورق های صاف و موجدار تک یا دو جداره جهت ایجاد پوشش

- انواع نورگیرها

- انواع پانلهای تقویت شده

- آسفالت تقویت شده

- انواع کیوسک، اطاقک و دربهای کامپوزیتی

- انواع کاغذ دیواری

- عایق های حرارتی

ب) وسایل خانگی و بهداشتی

- انواع میز و صندلی، مبلمان و دکوراسیون

- وان حمام و جکوزی، کابین حمام، زیر دوش و سینک ظرفشویی

- کابینت

- مجسمه

ج) صنایع آب و تأسیسات:

- ایزولاسیون مخازن آب و استخرها

- مخازن آب و مایعات کامپوزیتی

- لوله ها و اتصالات کامپوزیتی

- برج های خنک کننده

(د) صنایع دریایی:

- انواع قایق های تفریحی، تجاری، ماهیگیری و نظامی، انواع لنج ها و کشتی ها

(ه) وسایل ورزشی و بازی :

- انواع اسکیت ها و وسایل بازی پارک ها و اماکن تفریحی، پارک های آبی و صخره ای مصنوعی

(و) صنایع هوایی :

- قطعات مختلف بدنه هواپیما

(ز) صنایع حمل و نقل:

- انواع قطعات خودروها، بادگیرها، کوپه های قطار و....

(ح) صنایع الکتریکی و مخابراتی:

- توربین های بادی برق، مدارهای چاپی و دیش های ماهواره ای

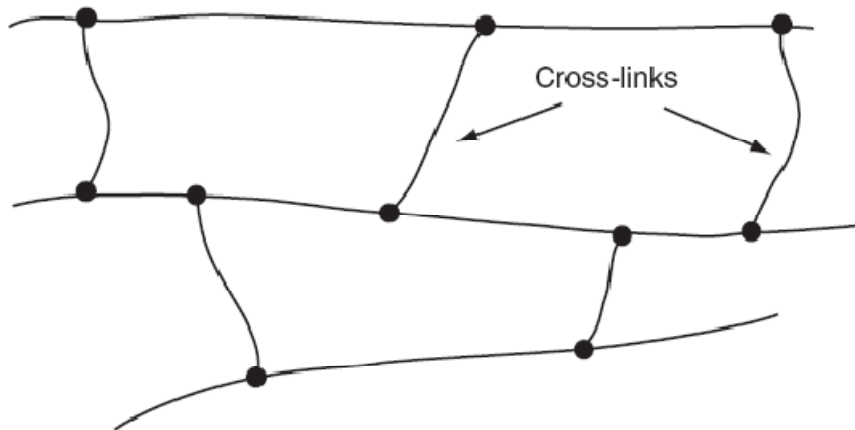
ساختار کامپوزیت های بر پایه پلیمر:

در کامپوزیت های پایه پلیمری، ماتریکس یا زمینه ماده ای پلیمری می باشد که به آنها رزین اطلاق می گردد و شامل دو دسته کلی ترموپلاستیک ها و ترموست ها می باشد.

در سال های اخیر نیاز به مواد با خصوصیات بهبود یافته، تحقیق و تولید این نوع مواد کامپوزیت را بسیار تحت تأثیر قرار داده است و پلیمرهای ترموست به دلیل قابلیت و مقاومت قابل ملاحظه در برابر گرمای بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. در پلیمرهای ترموست مولکول ها به طور شیمیایی با اتصالات عرضی^۱ (شکل ۱-۱) در شبکه ای سه بعدی به یکدیگر پیوسته اند. با تشکیل اتصالات عرضی طی واکنش

^۱Cross-links

پلیمریزاسیون (واکنش پخت)، پلیمر ترموست دیگر توسط گرما ذوب نمی‌شود، درحالی‌که در صورت کم بودن دانسیته‌ی اتصالات عرضی امکان نرم شدن آنها با بالاتر رفتن دما وجود دارد.

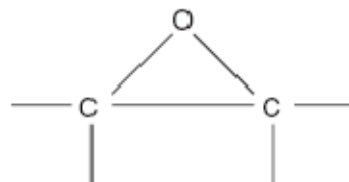


شکل ۱-۱- نمایش اتصالات عرضی در یک پلیمر ترموست

کاربردهای پلیمرهای ترموست به خواص فیزیکی یا شرایط فرآیند پذیربانها بستگی دارد. آگاهی از مکانیسم و سینتیک پخت برای درک بهتر در ارتباط با ساختار و خواص پلیمرهای ترموست ضروری می‌باشد و آگاهی از پارامترهای سینتیکی پخت امکان یافتن شرایط فرآیند پذیری بهینه را مهیا می‌سازد. رزین‌های اپوکسی نمونه‌ای از زمینه پلیمری می‌باشند که به دلیل قابلیت پخت آسان، سختی و مقاومت شیمیایی زیاد کاربردهای فراوانی دارند [۱].

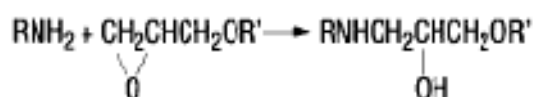
رزین اپوکسی:

ماده اولیه‌ی شبکه‌ی اپوکسی رزین‌های مایع با وزن مولکولی پایین می‌باشند که دارای گروه‌های اکسیران هستند که حلقه‌ی سه عضوی تشکیل شده از یک اکسیژن و دو اتم کربن می‌باشد:

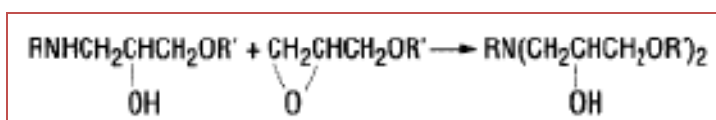


رزین‌های اپوکسی سیستم‌هایی با دو جزء اصلی می‌باشند که محصولاتی با اتصالات عرضی با سختی، چسبندگی و مقاومت شیمیایی فوق‌العاده تشکیل می‌دهند. عامل کلیدی در فرآیند پلیمریزاسیون

عاملیت اپوکسی است. این ساختار می‌تواند با ترکیباتی که دارای هیدروژن فعال بوده واکنش دهد و ساختاری شامل گروه هیدروکسیل نوع دوم ایجاد نماید. اگر ترکیب با هیدروژن فعال آمین نوع اول باشد، محصول شامل گروه هیدروکسیل نوع دوم و یک آمین نوع اول خواهد بود:



فعالیت گروه هیدروکسیل برای ورود به واکنش با گروه اپوکسی کافی نمی‌باشد ولی آمین نوع دوم تنها کمی از نظر فعالیت با آمین نوع اول متفاوت می‌باشد و با گروه اکسیران برای تشکیل شبکه پلیمری با مونومرهای اپوکسی واکنش می‌دهد.



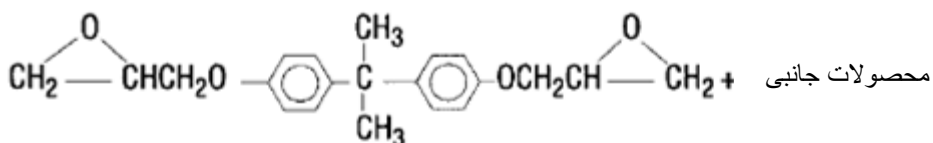
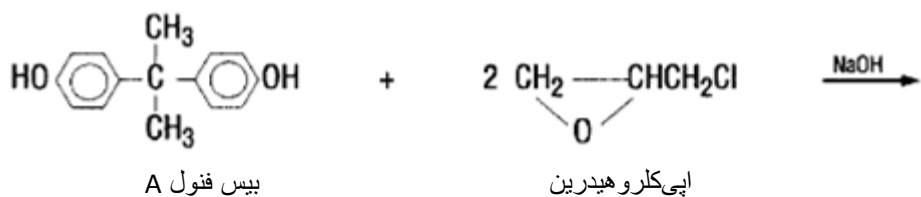
پلیمریزاسون بدون تشکیل محصول جانبی مایع یا گاز و با انقباض توده ای¹ کمتر از ۰.۵٪ صورت می‌گیرد. ترجیحاً ترکیب با هیدروژن فعال باید چند گروه آمین نوع اول یا دوم داشته باشد. این فعالیت بسیار زیاد آمین‌ها باعث می‌شود که واکنش پخت در دمای پایین انجام شود. محصول دارای نسبت زیادی از گروه های عاملی اکسیژن و نیتروژن خواهد بود. بسیاری از چسب‌های قوی مانند مشتقات سیانواکریلات و ایزوسیانواکریلات، سلولوزنیترات و ژلاتین حیوانات دارای خواص پیوندی حاصل از حضور اکسیژن و نیتروژن می‌باشند.

اجزاء سازنده اپوکسی:

از تغییر ساختار ترکیب اپوکسی رزین های اصلاح شده با خواص بسیار متفاوتی بدست می‌آید. امروزه شیمیدانان موفق به سنتز و ساختن بسیاری از آنها شده اند که در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند. اگرچه بیشتر این محصولات متنوع بر پایه‌ی رزین دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A می‌باشند. این مواد در پی واکنشی چند مرحله‌ای که در نهایت با واکنش تراکمی بین اپی‌کلروهیدرین و بیس فنول A در حضور کاتالیست بازی

¹Bulk shrinkage

صورت می‌گیرد به دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A تبدیل می‌شوند. این واکنش در شکل ۱-۲ قابل ملاحظه می‌باشد.

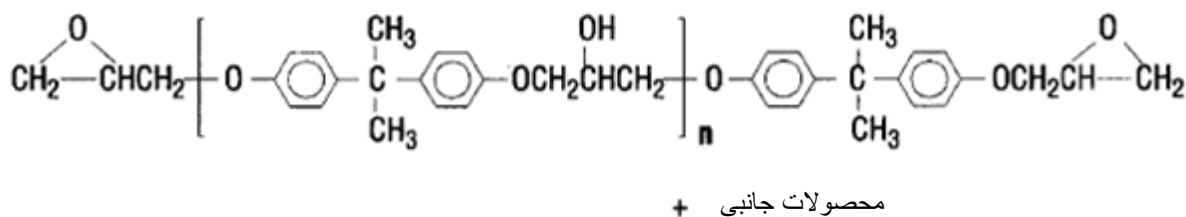
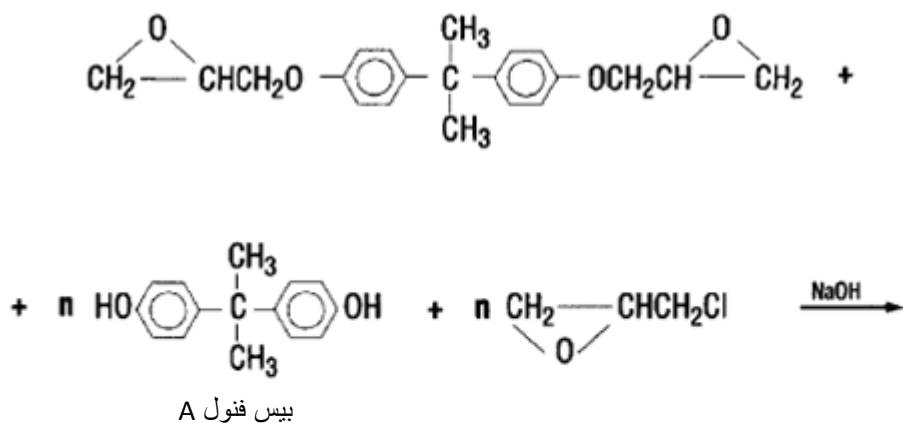


دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A

شکل ۱-۲: واکنش تهیهی دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A

در این واکنش امکان انجام دو واکنش جانبی وجود دارد که محصول آنها از دی‌گلیسیدیل اتر بیس

فنول A پیچیده‌تر می‌باشد (شکل ۱-۳).



شکل ۱-۳: واکنش‌های جانبی در تهیهی دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A

هیدروژن فعال مولکول دیگر بیس فنول A می‌تواند به حلقه اکسیران اضافه شود. در نتیجه رزین‌های صنعتی مخلوط‌هایی هستند که در آنها n از صفر تا تقریباً ۲۰ متغیر است که با افزایش n رزین ویسکوزتر خواهد شد و اگر $n \leq 2$ محصول جامد خواهد بود.

بیشترین مقدار و مهمترین محصول تجاری تولید شده مخلوطی تشکیل شده از دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A به همراه مقادیر بسیار کمتری از اولیگومرها می‌باشد که متشکل از ۸۷-۸۸٪ دی‌گلیسیدیل اتر با $n=0$ ، ۱۱٪ با $n=1$ و ۱-۲٪ با $n=2$ است که رزینی با میانگین وزن مولکولی حدود ۳۷۰ می‌باشد.

دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنل A (DGEBA) به واسطه سیالیت خوب، استحکام فیزیکی مناسب بعد از پخت و قیمت مناسب به عنوان مهمترین سیستم اپوکسی شناخته شده است.

در گذشته از رزین اپوکسی تنها به منظور پوشش سطوح استفاده می‌شد. قبل از جنگ جهانی دوم، به دلیل بالا بودن هزینه تولید بیس فنل A و اپی‌کلرو هیدرین کاربرد صنعتی رزین اپوکسی مقرون به صرفه نبود ولی در حال حاضر با ابداع روش‌های تولید جدید مواد اولیه آن موجب ایجاد مقبولیت اقتصادی این رزین‌ها شد. در حال حاضر تقریباً نیمی از رزین‌های تولید شده در کاربردهای روکش و سطح استفاده می‌شوند و مابقی در صنایع الکتریکی و الکترونیکی، هوافضا و سایر صنایع و مصارف بکار می‌روند.

خواص محصولات پخت شده اپوکسی به عوامل زیر بستگی دارد:

(۱) نوع اپوکسی

(۲) نوع و مقدار ماده سخت کننده

(۳) میزان شبکه‌ای شدن

(۴) طبیعت و حجم مواد افزودنی

علاوه بر رزین اپوکسی و عامل پخت نیاز به افزودن موادی مثل رقیق کننده، پرکننده و تقویت کننده در فرمولاسیون اپوکسی‌ها به جهت اصلاح خواص آنها موضوع اصلی تحقیقات در دو دهه گذشته بوده است.

به طور کلی در خلال پخت، رزین‌های اپوکسی به شدت شاخه‌ای شده و قبل از اینکه تشکیل ساختارهای ماکرومولکولی بدهند از نقطه‌ای موسوم به نقطه‌ی ژل شدن^۱ می‌گذرد. در واکنش همدمای پدیده‌ی بحرانی رخ می‌دهد که این دو پدیده ژل شدن و شیشه‌ای شدن^۲ می‌باشند. معمولاً ابتدا شیشه‌ای شدن اتفاق می‌افتد که به وسیله تشکیل موادی با وزن مولکولی بالا مشخص می‌شود و شیشه‌ای شدن تغییر شکلی از حالت مایع به حالت شیشه می‌باشد[۲].

پیشینه‌ی تحقیق و هدف این پروژه:

در سال ۲۰۰۳ اثر نانولوله کربن تک جداره بر روی سینتیک پخت دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنل A توسط آنالیز حرارتی و اسپکتروسکوپی رامان توسط پوگلیا^۳ و همکارانش بررسی شد. در آزمایشات آنها مشخص شد که نانولوله کربن تک جداره اثر کاتالیتیکی قوی دارد که این اثر با جابجایی پیک های گرمادهی به دماهای کمتر مشاهده شد[۳].

در سال ۲۰۰۹ سینتیک پخت اپوکسی / ۴ و ۴- دی‌آمینوفنیل سولفون در حضور نانوذرات ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$) با نسبت ۳۰:۷۰ به وسیله‌ی کالریمتری روبشی دیفرانسیلی پویا توسط صفریور و همکارانش بررسی شد. غلظت بهینه‌ی ۵ Phr از ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$) با استفاده از آنالیز کالریمتری در مد پویا بدست آمد. از آنالیزهای دینامیک انرژی فعالسازی توسط روش‌های ایزوکانورژنال^۴ کیسینجر^۵ و اوزاوا^۶ محاسبه شد. در فرآیند پخت وابستگی انرژی فعالسازی به درجه‌ی پیشرفت واکنش مشاهده شد[۴].

در سال ۲۰۰۹ اثر نانولوله کربن (MWCNT) چند دیواره بر روی پخت سیستم دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنل A (DGEBA) / ۲-اتیل-۴-متیل‌ایمیدازول توسط زو^۷ و همکارانش بررسی شد. نتایج بدست آمده از کالریمتری پویا نشان داد که MWCNT واکنش را در مراحل ابتدایی واکنش کاتالیز کرده و آن را

¹Gelation

²Vitrification

³Puglia

⁴Iso-conversional

⁵Kissinger

⁶Ozawa

⁷T. Zhou

تسریع می‌کند که این اثر در غلظت‌های کمتر نانولوله کربن بیشتر خواهد بود. آنها همچنین دریافته‌اند که MWCNT باعث تأخیر در شیشه‌ای شدن می‌گردد. آنها در همان سال اثر اصلاح سطح MWCNT توسط عامل کربوکسیل را بر روی خواص حرارتی این سیستم بررسی کردند و دریافته‌اند که انرژی فعالسازی واکنش سیستم با اصلاح سطح نانولوله کربن کاهش می‌یابد [۶ و ۵].

در سال ۲۰۰۹ اسبیرازولی^۱ و همکارانش تفاوت میان مقادیر انرژی فعالسازی بدست آمده از مدل‌های مختلف را مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعه نشان داده شد که با استفاده از روش انرژی پایش پیشرفته‌ی ویازوکین، نتایج بدست آمده دارای صحت بیشتری می‌باشند [۷].

در سال ۲۰۱۰ جابسلیپ^۲ و همکارانش واکنش رزین اپوکسی را با استفاده از نتایج کالریمتری روبشی دیفرانسیلی تحت شرایط غیرهمدمای در سرعت‌های گرمایش مختلف مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعه، پارامترهای سینتیکی فرآیند پخت با استفاده از روش‌های ایزوکانورژنرال فلین-وال-اوزاوا^۳ و فریدمن^۴ بدست آمد و مدل سینتیکی خودکاتالیست بهترین توصیف را از سیستم مورد مطالعه‌ی آنها داشت [۸].

در سال ۲۰۱۰ اثر نانولوله کربن تک دیواره بر روی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های اپوکسی توسط گرسون^۵ و همکارانش بررسی شد [۹].

در سال ۲۰۱۰ اثر نانولوله کربن چند دیواره بر روی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های اپوکسی توسط منتظری و همکارانش بررسی شد. آنها در مطالعات خود از نانولوله کربن بدون اصلاح سطح و نانولوله کربن اصلاح شده توسط گروه اسیدی استفاده کردند که در هر دو حالت نانوکامپوزیت پخت شده دارای خواص مکانیکی بهتری نسبت به اپوکسی کامپوزیت خالص بود. آنها همچنین در آزمایشات خود از دو فرآیند پخت مختلف شامل پخت به مدت ۴ ساعت در دمای 80°C و پخت در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت استفاده کردند و نتایج بدست آمده از تست‌های مکانیکی نشان داد که پخت در مدت زمان کوتاه‌تر باعث بهبود بهتری در خواص ویسکوالاستیک نانوکامپوزیت حاصله می‌شود [۱۰ و ۱۱].

¹N. Sbirrazzuli

²C. Jubsilp

³Flyn-Wall-Ozawa

⁴Friedman method

⁵A. L. Gerson

در سال ۲۰۱۱ رفتار پخت و ساختار نانوکامپوزیت جدیدی از گلیسرول دی‌گلیسیدیل‌اتر و ۳-دی-متیل‌گلوکاتاریک انیدرید در حضور نانوذرات آلومینیم با استفاده از کالریمتری روبشی دیفرانسیلی در مد پویا و هم‌ما توسط عمرانی و همکارانش بررسی و با استفاده از مدل هوری^۱ سینتیک واکنش بخوبی تعریف شد. همچنین در این مطالعه از روش ایزوکانورژنال پیشرفته ویازوکین^۲ برای تعیین انرژی فعال‌سازی سیستم استفاده شد [۱۲].

هدف اصلی این پژوهش معرفی ماده ۴۱-بیس (آمینوپروپوکسی) بوتان بعنوان عامل سخت‌کننده جدید جهت پخت پلیمر ترموست بر پایه اپوکسی بود که بر طبق اطلاع ما تاکنون در مقالات به آن اشاره نشد. اثر نانوله کربن چند دیواره بر روی خواص حرارتی، سینتیک واکنش و برخی خواص نهایی نانوکامپوزیت پلیمری تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت.

بعلاوه از روش آنالیز سینتیکی پیشرفته ایزوکانورژنال با نوشتن برنامه‌ی کامپیوتری مناسب در نرم-افزار مناسب برای استخراج وابستگی انرژی فعال‌سازی به درجه‌ی پیشرفت واکنش استفاده گردید.

¹Horie Model
²Vyazovkin

فصل دوم - مباحث نظری

۲-۱- واکنش پخت^۱:

واکنش پلیمریزاسیون باعث تغییر شکل رزین مایع به حالت جامد می‌شود و با اضافه کردن مقادیر کمی از عامل پخت فعال که بیش از دو گروه عاملی دارند به ماتریکس شروع می‌شود. پخت رزین اپوکسی به تشکیل ساختاری سه‌بعدی^۲ می‌شود. شیمی پخت شامل چندین مرحله است که با تشکیل و رشد خطی پلیمر آغاز شده و با شاخه‌ای شدن و تشکیل اتصالات عرضی‌پایان می‌پذیرد.

با شروع واکنش پخت وزن مولکولی به تدریج افزایش می‌یابد و با رشد زنجیرها و اتصال عرضی آنها به هم شبکه‌ای سه‌بعدی از زنجیرهای پلیمری با وزن مولکولی نامحدود^۳ تشکیل می‌شود.

پخت رزین اپوکسی در بردارنده دو پدیده پلیمریزاسیون و شبکه‌ای شدن می‌باشد و این دو پدیده در طول واکنش پیچیده شده و در حال رقابت می‌باشند. وزن مولکولی پلیمر در حال رشد تا رسیدن به وزن مولکولی نامحدود افزایش می‌یابد، به نحوی که تمام مونومرها از طریق حداقل یک پیوند اتصال یافته و یک شبکه تشکیل می‌شود. در این نقطه (نقطه ژل شدن) پلیمر تشکیل شده حاوی گونه‌هایی با وزن مولکولی بالا و تعدادی اتصالات عرضی بوده و بنابراین، بسیار مشابه یک ترموپلاستیک با وزن مولکولی بالا عمل می‌نماید. واکنش‌های اتصال عرضی تحرک اجزاء زنجیر را کاهش می‌دهند. رشد شبکه به پایداری حرارتی ساختار تشکیل شده منجر گشته که به نوبه خود سبب افزایش دماهای تخریب و انتقال شیشه‌ای^۴ می‌شود. با تشکیل درجه بالایی از اتصال عرضی، وزن مولکولی افزایش یافته و لاستیک پایدار از لحاظ ترمودینامیکی تشکیل گردیده و مواد به درون ساختار شیشه مانند انتقال می‌یابند. این فرآیند شیشه‌ای شدن نام دارد. در یک حالت شیشه‌ای، تحرک واکنشگرها محدود شده و سرعت واکنش کاهش می‌یابد. به محض اینکه همه

¹Curing reaction

²Three-dimensional network

³Infinite

⁴Glass transition

مراکز فعال، توسط فرایند اتصال عرضی، واکنش دادند یک ساختار پلیمری سخت و نامحلول بعلت تشکیل درجه بالایی از پیوند بین زنجیری ایجاد می‌شود.

۲-۲- عامل پخت:

خواص مفید رزین اپوکسی فقط بعد از پخت حاصل می‌گردد. فرآیند پخت، رزین اپوکسی را از یک ماده با وزن مولکولی پایین به یک شبکه با درجه بالایی از اتصالات عرضی تبدیل می‌نماید. عوامل پخت رزین اپوکسی می‌توانند به سه گروه مهم زیر طبقه بندی شوند:

(۱) ترکیبات حاوی هیدروژن فعال که از طریق واکنش‌های افزایشی فرآیند پلیمریزاسیون را انجام می‌دهند.

(۲) آغازگرهای یونی که خود به دو گروه کاتیونی و آنیونی تقسیم می‌شوند.

(۳) اتصال عرضی سازها

شیمی عوامل پخت حاوی هیدروژن فعال بر پایه واکنش‌های افزایشی می‌باشد که رایج‌ترین این عوامل پلی‌آمین‌ها، پلی‌مرکاپتان‌ها، پلی‌اسیدها و پلی‌فنول‌ها می‌باشند.

در کاربردهای صنعتی انتخاب عامل پخت مناسب برای پلیمریزاسیون رزین‌های اپوکسی به عوامل و شرایطی بستگی دارد که از جمله می‌توان به زمان ژل شدن، سمیت، ویسکوزیته، درجه حرارت سخت شدن، خواص مکانیکی، فیزیکی، حرارتی و الکتریکی سیستم و عوامل اقتصادی نام برد. بنابراین انتخاب عامل سخت کننده در پخت رزین اپوکسی حائز اهمیت می‌باشد [۱۷-۱۳]. در ادامه به توضیح مختصری در رابطه با سخت‌کننده‌های مهم رزین‌های اپوکسی می‌پردازیم.

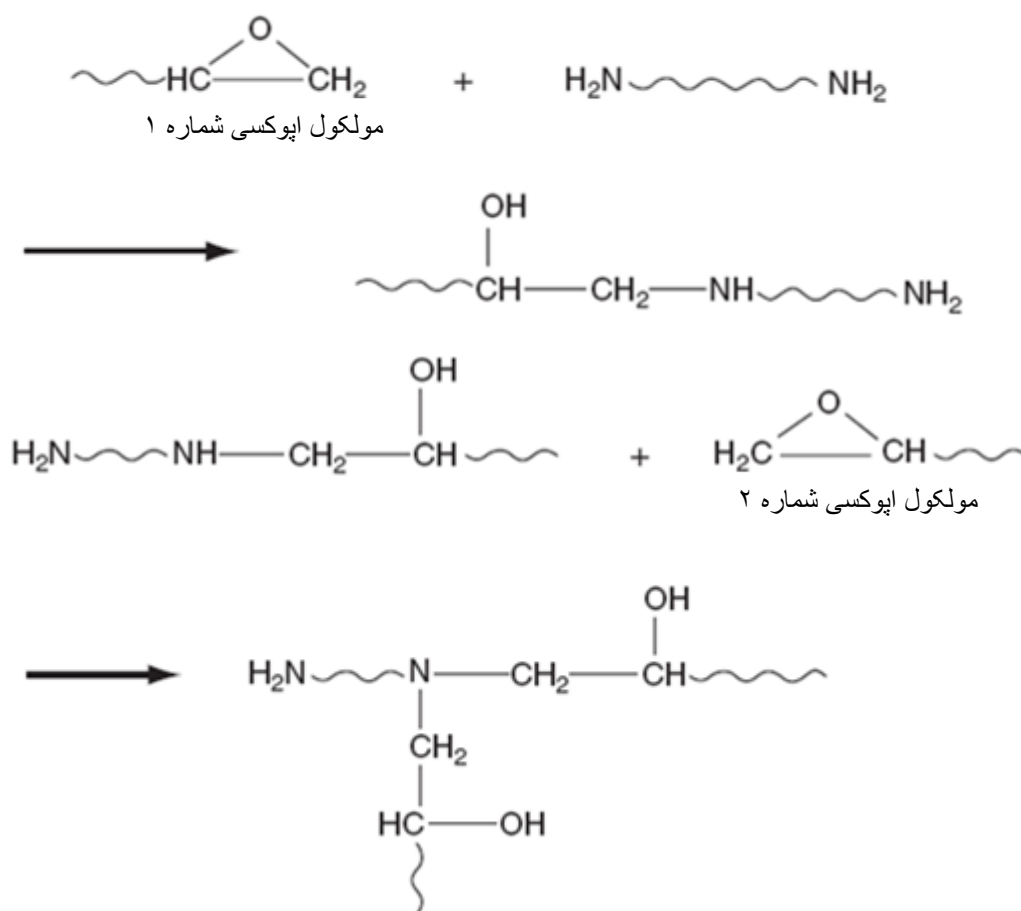
۲-۲-۱- آمین‌ها

این دسته از مواد، از جمله اولین ترکیب‌هایی هستند که بطور گسترده به عنوان عوامل پخت در رزین‌های اپوکسی مورد استفاده قرار گرفتند و امروزه مصرف بالایی در مقیاس تجاری دارند. انواع مختلف آمین‌های آلیفاتیک (نوع اول یا دوم) اعم از شاخه دار و یا بدون شاخه و همچنین آمین‌های آروماتیک (نوع اول و

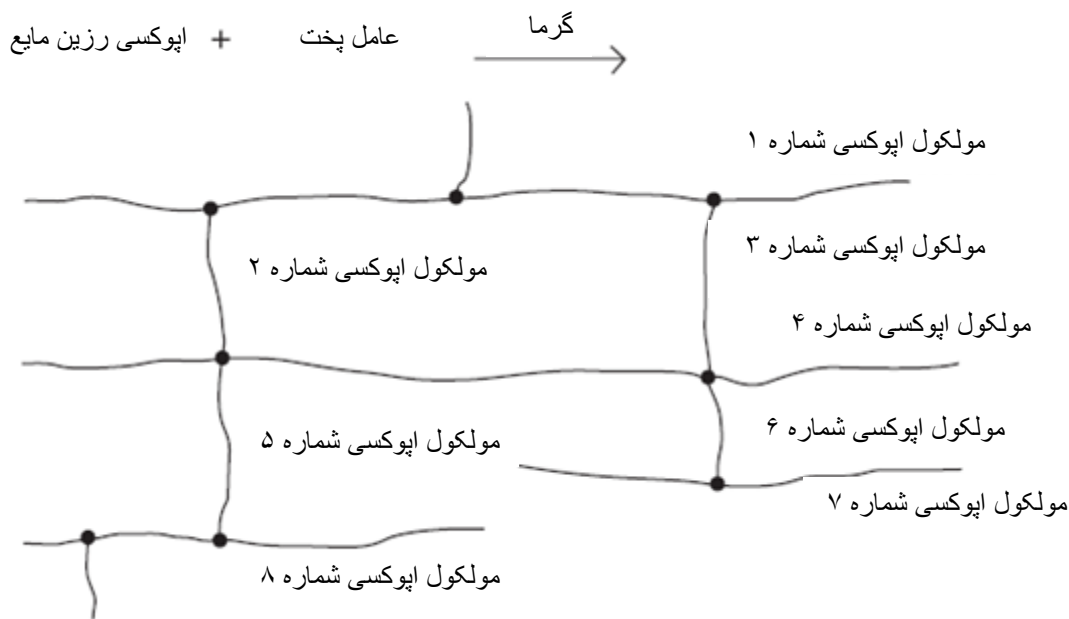
دوم) و آمین‌های حلقوی جهت پخت رزین‌های اپوکسی بکار گرفته می‌شوند. این دسته از مواد عموماً به فرم ترکیبات چند عاملی‌شان مورد استفاده قرار می‌گیرند و اصولاً کاربرد آمین‌های تک عاملی جهت پخت رزین‌های اپوکسی، به تنهایی، مطرح نشده است.

مکانیسم و سینتیک پخت رزین‌های اپوکسی توسط دی آمین‌ها به وسیله عده‌ای از محققان مورد بررسی قرار گرفته است [۲۱-۱۸]. از بررسی کامل کارهای انجام شده قبلی روشن می‌شود که استفاده از دی آمین‌ها به عنوان عوامل پخت باعث بهبود خواص پلیمر حاصله از جمله مقاومت شیمیایی، استحکام مکانیکی، مقاومت حرارتی، مقاومت الکتریکی و ... می‌شود.

واکنش رزین اپوکسی با دی آمین‌ها به عنوان عوامل سخت کننده و تشکیل اتصالات عرضی بین آنها ذیلاً در شکل ۲-۱ و ۲-۲ نشان داده شده است.



شکل ۲-۱- واکنش یک رزین اپوکسی با آمین‌ها به عنوان عوامل سخت کننده



شکل ۲-۲- تشکیل اتصالات عرضی و ایجاد شبکه سه بعدی پلیمر

۳-۲- خصوصیات مهم رزین‌های اپوکسی

خصوصیات منحصر بفرد رزین‌های اپوکسی موجب کاربرد وسیع صنعتی آنها شده است. در این میان دو دسته رزین اپوکسی مایع و جامد هر کدام کاربردهای ویژه خود را دارند.

الف- رزین‌های مایع:

این ترکیبات مایعاتی با ویسکوزیته پایین هستند، که بر اثر مخلوط کردن آنها با عوامل پخت مناسب به آسانی به صورت ترموست (جسم غیر قابل حل و ذوب) در می‌آیند. غیر از رزین‌های مایع اپوکسی رزین‌های مایع فنلی، پلی استر غیر اشباع، اکریلیک و غیره نیز موجود هستند، لیکن هیچکدام خصوصیات بارز رزین‌های اپوکسی (که در زیر به چند مورد اشاره می‌شود) را ندارند.

۱- ویسکوزیته پائین:

به دلیل داشتن ویسکوزیته پائین، به سهولت با مواد پرکننده و عوامل پخت مخلوط می‌شوند.

۲- پخت آسان:

به آسانی و با توجه به نوع عامل پخت معمولاً در محدوده دمایی ۵ تا ۲۰۰°C پخت می‌شود.

۳- انقباض و چروک شدن پایین:

از خصوصیات فوق العاده مهم رزین‌های اپوکسی بر خلاف رزین‌های فنلی، عدم جمع شدن آنها حین عمل پخت است.

۴- چسبندگی بالا:

به دلیل داشتن گروه‌های قطبی نظیر هیدروکسیل و گروه‌های اتری، این رزین‌ها عموماً چسب‌های بی‌نظیری می‌باشند. از طرفی عدم چروک خوردن رزین اپوکسی در حین پخت باعث می‌شود که در چسبیدن کامل سطوح به همدیگر هیچگونه‌خللی به وجود نیاید. قدرت چسبندگی بسیار بالا بدون نیاز به زمان زیاد و فشار بالا موفقیتی در خور توجه در تکنولوژی پلاستیک‌ها می‌باشد.

۵- خواص مکانیکی بسیار خوب:

بویژه در صورتی که از عوامل پخت آروماتیک استفاده شود، رزین پخت شده دارای مقاومت مکانیکی بالایی است.

۶- مقاومت الکتریکی بالا:

رزین‌های اپوکسی عایق‌های الکتریکی منحصر بفردی هستند.

۷- مقاوت شیمیایی بسیار خوب:

با توجه به نوع عامل پخت، رزین اپوکسی پخت شده می‌تواند مقاومت خوبی در مقابل اسیدها و بازها داشته باشد.

۸- تنوع بالا:

رزین اپوکسی با توجه به نوع عامل پخت، پرکننده و غیره می‌تواند از تنوع بالایی برخوردار باشد.

۹- توزیع وزن مولکولی:

کارهای محدودی روی تعیین توزیع وزن مولکولی رزین‌های اپوکسی انجام شده است. تکنیک‌هایی که توسط ادی و اس پل^۱ به کار گرفته شده است، بر مبنای استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک^۲ می‌باشد. روش جدیدی که برای تعیین توزیع وزن مولکولی رزین‌ها به کار می‌رود، استفاده از روش کروماتوگرافی ژل تراوا^۳ است، که مقالات زیادی در این رابطه منتشر شده است [۲۲ و ۲۳].

ب- رزین‌های جامد:

این نوع رزین‌ها همچون رزین‌های مایع چسبندگی فوق العاده، مقاومت مکانیکی و شیمیایی بالا داشته و پخت آنها نیز آسان است.

۲-۳-۱- شاخص‌های اساسی رزین‌های اپوکسی

۱- اپوکسی اکی والانت:

اپوکسی اکی والانت عبارت است از وزنی از رزین اپوکسی بر حسب گرم که حاوی یک اکی والان گرم گروه اپوکسی باشد. روش‌های مختلفی جهت تعیین این پارامتر در منابع وجود دارد که می‌توان به روش استفاده از طیف‌های NMR اشاره کرد [۲۴].

برای رزین‌های راست زنجیر میزان اپوکسی اکی والانت در ارتباط مستقیم با جرم مولکولی رزین بوده و با در دست داشتن این پارامتر می‌توان جرم مولکولی رزین را تخمین زد. به عنوان مثال برای یک دی اپوکسی این مقدار برابر نصف مقدار عددی جرم مولکولی می‌باشد. مقدار این پارامتر بر روی خواص رزین (چسبندگی، مکانیکی، شیمیایی و ...) تأثیر دارد و تحقیقاتی در زمینه بهبود آن صورت گرفته است که هم اکنون نیز ادامه دارد.

¹H. Spell and R. D. Eddy

²Thin Layer Chromatography

³Gel Permeation Chromatography

۲- هیدروکسیل اکی والانت:

هیدروکسیل اکی والانت عبارت است از وزنی از رزین که حاوی یک اکی والان گرم گروه هیدروکسیل باشد. این پارامتر امکان دارد به صورت 100equiv.g^{-1} نیز تعریف شود. همچون اپوکسی اکی والانت، مقدار این پارامتر نیز بر روی خواص رزین مؤثر است و هنوز هم برای بهبود این روش، آزمایشاتی صورت می-پذیرد. مقدار دو پارامتر اخیر، در واکنش‌های بعدی رزین‌های اپوکسی تجاری (واکنش‌های پخت و غیره) تأثیر مستقیم دارد.

از جمله واکنش‌های شیمیایی که برای تعیین هیدروکسیل اکی والانت به کار می‌روند، می‌توان به واکنش استیل دارشدن به وسیله مالئیک انیدرید توسط تیتراسیون پتانسیومتری اشاره کرد [۲۵].

۳- اکی والانت استری شدن:

مقدار رزین مورد نیاز بر حسب گرم برای استری شدن یک اکی والان اسید وقتی که همه‌ی گروه‌های اپوکسی و هیدروکسی رزین در واکنش شرکت کنند.

۲-۴- پرکننده‌ها در ابعاد نانو

در دهه‌ی گذشته، نانوکامپوزیت‌های پلیمری بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲۶-۲۹]. این نانوکامپوزیت‌ها موادی دوفازی هستند که در آنها پرکننده‌ای با حداقل یک بعد در اندازه‌ی ۱ تا ۱۰۰ نانومتر در ماتریکس پلیمر پراکنده شده است. نانوفیلرهای مختلفی مانند نانولوله کربن (CNT)^۱، نانوذرات معدنی و یا سیلیکات‌های لایه‌ای مانند رس وجود دارند [۳۰-۳۲]. این نانوکامپوزیت‌ها خواص بهتری نسبت به پلیمرهای خالص نشان می‌دهند؛ به علاوه حجم‌های پرکننده‌ی کمتری نسبت به روش‌های قدیمی استفاده از ذرات در مقیاس میکرون استفاده می‌شود. تفاوت خواص نانوکامپوزیت‌ها وابسته به مورفولوژی ایجاد شده در طول عمل پلیمریزاسیون می‌باشد.

^۱Carbon Nano Tube

برخی از نانوفیلرهایی که برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌شوند به شرح زیر می‌باشند:

۲-۴-۱- سیلیکات‌ها

انواع سیلیکات‌هایی که به عنوان نانورس^۱ مورد استفاده قرار می‌گیرند:

مونتموریلونیت^۲(MMT): آلومینیوم سیلیکاتی است که معمولاً به دلیل دانسیته بار مناسب و

سطح بسیار زیاد ($750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) مورد استفاده قرار می‌گیرد. هر ذره‌ی توده‌ای از MMT شامل صفحه‌هایی

با قطری حدود ۱ nm می‌باشد.

ساپونیت^۳: کمپلکسی از سیلیکات آبدار آلومینیوم و منیزیم می‌باشد.

آتاپولایت^۴: سیلیکات معدنی آبدار آلومینیوم-منیزیم می‌باشد که امروزه برای تهیه سوزن‌ها، فیبرها

و کلاسترهای فیبری استفاده می‌شوند.

سپیولیت^۵: خانواده‌ای از سیلیکات‌های آبدار منیزیم هستند که به صورت فیبری، ذرات ریز و در حالت

جامد وجود دارند. اندازه‌ی فیبرها بسیار متفاوت می‌باشد ولی در بیشتر موارد طول آنها بین ۵۰-۱۰۰ nm

عرض آنها ۳۰-۱۰ nm می‌باشد و سطحی در حدود $200-300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ دارند.

رکتوریت^۶: نوعی ماده معدنی دیگر می‌باشد که ساختار و خصوصیتی مشابه MMT دارد. کاتیون

های لایه‌ی داخلی در شبکه رکتوریت به راحتی با کاتیونهای آلی و معدنی دیگر قابل تعویض می‌باشند که

این امر جدا شدن لایه‌های رکتوریت را برای تشکیل نانوکامپوزیت‌های پلیمری ممکن می‌سازد.

پراکندگی این رس‌های آبدوست در ماتریکس پلیمر عامل اصلی مورد بحث در توسعه نانوکامپوزیت

های پلیمری/ رس می‌باشد که پلیمر آگریز می‌باشد بنابراین نیاز به اصلاح آلی رس‌ها برای سازگاری آنها با

¹Nanoclay

²Montmorillonite

³Saponite

⁴Attapulgite

⁵Sepiolite

⁶Rectorite