

Effect of Aromatic Amine Structure as a Curing Agent on Molecular Packing and Mechanical Properties of Cured Epoxy Resin

Mehran Jahani, Hasan Fatahi, and Mehrzad Mortezaeei*

Department of Polymer Engineering, Faculty of Composite Engineering, Malek-e-Ashtar University of Technology, P.O. Box: 15875-1774, Tehran, Iran

Received: 6 March 2019, accepted: 10 July 2019

ABSTRACT

Hypothesis: Epoxy resins are one of the most prominent resins in the world. Many factors affect the mechanical properties of this family of polymers, but the effects of parameters such as molecular packing on mechanical properties are less investigated. The most important factor in molecular packing and mechanical properties is the chemical structure of the curing agent. Herein, we report the effect of aromatic structure of the curing agent on the molecular packing and mechanical properties of the cured epoxy resin.

Methods: The curing of the epoxy resin was performed by melting the curing agent and addition of the epoxy resin. To study the effect of curing agent structure, three different curing agents including meta-phenylenediamine (m-PDA), ortho-phenylenediamine (o-PDA) and 2,4-diamino toluene (2,4-DAT) were used. The molecular packing was studied by X-ray diffraction (XRD) technique. Also, the density measurements of cured epoxy resins were carried out using the Archimedes method and finally, the effect of molecular packing on the mechanical properties was investigated by tensile test.

Findings: The results obtained from XRD and tensile test measurements showed that there is a direct relationship between the molecular packing and mechanical strength which by increases in the molecular packing the tensile strength increased as well. By changing the curing agent from m-PDA to o-PDA, the molecular packing was increased and consequently, led to an increase in the tensile strength of the epoxies. In using 2,4-DAT as a curing agent, the molecular packing and hence the mechanical strength were decreased due to the steric hindrance of the methyl group.

Keywords:

molecular packing,
epoxy resin,
curing agent structure,
X-ray diffraction,
mechanical properties

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mortezaee@mut.ac.ir

Please cite this article using:

Jahani M., Fatahi H., and Mortezaeei 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**, 269-278, 2019.

اثر ساختار عامل پخت آمینی آروماتیک بر فشردگی مولکولی و خواص مکانیکی رزین اپوکسی پخت شده

مهران جهانی، حسن فتاحی، مهرزاد مرتضایی*

تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، پژوهشکده مهندسی کامپوزیت، گروه پلیمر، صندوق پستی ۱۵۸۷۵-۱۷۷۴

دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۱۵، پذیرش: ۱۳۹۸/۴/۱۹

قابل دسترس در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و دوم، شماره ۳،

صفحه ۲۶۹-۲۷۸، ۱۳۹۸

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2019.1664

چکیده

فرضیه: رزین‌های اپوکسی از پرمصرف‌ترین رزین‌ها در جهان هستند. عوامل بسیاری روی خواص مکانیکی این خانواده از پلیمرها اثرگذار است که از اثر برخی عوامل مانند فشردگی مولکولی بر خواص مکانیکی این رزین‌ها نمی‌توان چشم‌پوشی کرد. مهم‌ترین عامل اثرگذار بر فشردگی مولکولی و خواص مکانیکی رزین‌های اپوکسی پخت‌شده، ساختار شیمیایی عامل پخت است. در این مقاله، اثر ساختار عامل پخت آمینی آروماتیک بر فشردگی مولکولی و خواص مکانیکی رزین اپوکسی پخت‌شده بررسی شده است.

روش‌ها: برای پخت رزین اپوکسی از روش مذاب استفاده شد. ابتدا عامل پخت مدنظر، ذوب و سپس رزین اپوکسی به آن اضافه شد. برای مطالعه اثر ساختار عامل پخت، از سه عامل پخت متافنیلین دی‌آمین (m-PDA)، ارتوفنیلین دی‌آمین (o-PDA) و ۲،۴-دی‌آمینوتولون (2,4-DAT) استفاده شد. فشردگی مولکولی با استفاده از روش پراش پرتو X (XRD) مطالعه شد. همچنین، وزن حجمی رزین‌های پخت‌شده با روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. در نهایت، اثر فشردگی مولکولی بر خواص مکانیکی با انجام آزمون کشش بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج به دست آمده از آزمون‌های XRD و خواص مکانیکی نشان داد، فشردگی مولکولی با استحکام مکانیکی رابطه مستقیم دارد و با افزایش فشردگی مولکولی، استحکام کششی نیز افزایش می‌یابد. با تغییر عامل پخت از m-PDA به o-PDA، فشردگی مولکولی افزایش و در نتیجه استحکام کششی نیز افزایش یافت. با به‌کاربردن عامل پخت 2,4-DAT، به علت افزایش ممانعت فضایی در اثر وجود گروه متیل، تراکم مولکولی کاهش و در نتیجه استحکام کششی نیز کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی

فشردگی مولکولی،
رزین اپوکسی،
ساختار عامل پخت،
پراش پرتو X،
خواص مکانیکی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mortezaee@mut.ac.ir

مقدمه

از میان پلیمرهای گرماسخت، اپوکسی‌ها به دلیل خواص مطلوب آن‌ها مانند جمع‌شدگی کم و استحکام زیاد، تنوع کاربرد زیادی در صنایع مختلف دارند. منشأ این تنوع خواص را می‌توان در تفاوت ساختاری انواع اپوکسی‌ها جست‌وجو کرد. پژوهش‌های بسیاری در زمینه عوامل مؤثر بر خواص مکانیکی اپوکسی انجام شده است [۱-۳]. از جمله عوامل مولکولی مؤثر بر خواص مکانیکی اپوکسی، می‌توان به اثر ساختار مولکولی اشاره کرد [۴-۶]. پژوهش‌ها در زمینه اثر ساختار مولکولی بر خواص مکانیکی به چند دسته کلی از قبیل اثر هندسه ساختار، حجم آزاد، چگالی اتصالات عرضی و فشردگی مولکولی تقسیم‌بندی می‌شوند. Ronova و همکاران با طراحی مناسب آزمون و تفکیک اثر هندسه ساختار از اثر سایر پیوندهای موجود در ماده مانند پیوند دوقطبی-دوقطبی و هیدروژنی نشان دادند، با افزایش پارامتر صلبیت، خواص مکانیکی و گرمایی افزایش می‌یابد [۷-۹]. در دهه ۱۹۹۰ میلادی، تعدادی از دانشمندان معادله‌ای برای محاسبه حجم آزاد موجود در اپوکسی مطرح کردند که بعدها توسط Ronova و همکاران توسعه و برای سایر پلیمرها به کار گرفته شد [۱۰-۱۲]. چند سال بعد، روش جدیدی با نام طیف‌سنجی نیمه‌عمر پوزیترون (positron annihilation lifetime spectroscopy, PALS) برای اندازه‌گیری حجم آزاد مطرح شد [۱۳]. همچنین، پژوهش‌های بسیاری نیز در زمینه چگالی اتصالات عرضی انجام شد که همگی بیانگر این موضوع بودند که با کاهش مقدار چگالی اتصالات عرضی، چقرمگی افزایش و استحکام مکانیکی کاهش می‌یابد [۱۴، ۱۵]. از این میان، مطالعه فشردگی مولکولی و اثر آن بر خواص مکانیکی، در صورت امکان ارزیابی کمی با آزمون‌های متداول و استفاده از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی، جذابیت‌های علمی و نوآوری تأمل‌برانگیزی به همراه دارد.

منشأ اصلی تغییرات در فشردگی مولکولی، ساختار مولکولی است. بنابراین، ضروری است تا درباره فشردگی مولکولی و رابطه آن با ساختار مولکولی و خواص مکانیکی، پژوهش‌های زیادی انجام شود. مطالعات پیشین در این باره نشان داد، به‌طور کلی، افزایش فشردگی مولکولی سبب افزایش خواص مکانیکی می‌شود. فشردگی مولکولی می‌تواند تحت تأثیر عواملی مانند دما [۱۶، ۱۷]، چگالی اتصالات عرضی [۱۸-۲۰]، چرخه پخت، افزودنی [۲۱-۲۳] و ساختار مولکولی [۲۴، ۲۵] باشد که از جمله مهم‌ترین آن‌ها ساختار مولکولی است. وجود گروه‌های آروماتیک و نیز مزوژنیک (mesogenic) داخل پیکره اصلی زنجیر، باعث کاهش انعطاف‌پذیری زنجیر و افزایش تمایل به نظم‌پذیری شده و در نهایت باعث افزایش فشردگی مولکولی می‌شود [۲۰، ۲۶، ۲۷].

Xu و همکاران [۲۸] این موضوع را بررسی و مشاهده کردند، افزودن گروه‌های مزوژنیک به ساختار رزین باعث افزایش تمایل به نظم‌پذیری می‌شود [۲۹-۳۱]. همچنین، وجود شاخه جانبی کوچک‌تر از حجم آزاد بین‌زنجیری، موجب پرشدن فضای خالی در میان زنجیرها و افزایش فشردگی مولکولی شده که سبب افزایش خواص مکانیکی می‌شود. Pan و همکاران ضمن تأیید این موضوع، نشان دادند، افزودن حلقه‌های آروماتیک به شاخه‌های جانبی واحد تکرارشونده سبب افزایش فشردگی مولکولی می‌شود [۱۹، ۲۵، ۳۲]. از میان عوامل اثرگذار بر فشردگی مولکولی، اثر ساختار عوامل پخت بر فشردگی مولکولی رزین‌های اپوکسی مطالعه نشده است. بنابراین، با در نظر گرفتن اینکه عامل پخت بخش مهمی از شبکه اپوکسی پخت‌شده است، در این مقاله، اثر ساختار شیمیایی عامل پخت بر فشردگی مولکولی و خواص مکانیکی رزین اپوکسی پخت‌شده بررسی شده است. بدین منظور، نمونه‌هایی با استفاده از عوامل پخت آمینی آروماتیک با ساختار مولکولی متفاوت ساخته شد. سپس، با روش‌های پراش پرتو X (XRD) و سنجش چگالی، مقدار فشردگی مولکولی رزین‌های پخت‌شده و نیز اثر آن بر خواص مکانیکی رزین پخت‌شده با انجام آزمون کشش بررسی شد.

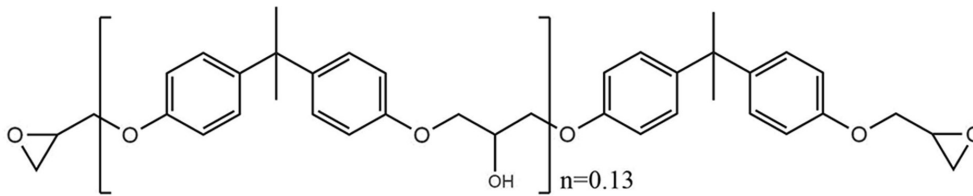
تجربی

مواد

رزین اپوکسی استفاده‌شده در این پژوهش ساخت شرکت مهندسی مواد مکرر (ایران) و از نوع دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A (DGEBA) با کد تجاری Epon 828 و وزن اکی‌والان ۱۸۸ g/mol بود. همچنین، عوامل پخت شامل متافنیلن دی‌آمین (m-PDA)، ارتوفنیلن دی‌آمین (o-PDA) و ۴،۲-دی‌آمینوتولون (2,4-DAT) همگی از شرکت Merck آلمان خریداری شدند. ساختار شیمیایی رزین در طرح ۱ و عامل‌های پخت به کار رفته در این پژوهش و دماهای ذوب آن‌ها در جدول ۱ آمده است.

دستگاه‌ها

برای بررسی فشردگی مولکولی و مقدار تمایل مولکول‌ها به فشردگی، آزمون پراش پرتو X (XRD) به کار گرفته شد. دستگاه XRD استفاده‌شده در این آزمون ساخت شرکت Ricago ژاپن مدل IV training همراه با آند مسی بود. این آزمون، به روش پراش پرتو X زاویه بزرگ (WAXD) با اندازه گام ۰/۰۰۲، ولتاژ ۴۰ kV و



طرح ۱- ساختار شیمیایی رزین اپوکسی EPON 828.

Scheme 1. The chemical structure of EPON 828 epoxy resin.

دارای مرحله پیش پخت استفاده شد. بدین ترتیب که به چرخه پخت موجود در مراجع که طی پخت کامل بررسی شده است، یک مرحله پیش پخت اضافه شد تا مولکول‌ها فرصت بیشتری برای جهت‌گیری و تشکیل نواحی منظم داشته باشند. همچنین، از پخت کامل نمونه‌ها اطمینان حاصل شود در جدول ۲، چرخه‌های پخت به کاررفته برای پخت رزین اپوکسی با عامل‌های پخت مختلف درج شده است.

نتایج و بحث

برای بررسی اثر مرحله پیش پخت بر فشردگی مولکولی و خواص مکانیکی رزین اپوکسی پخت‌شده، دو مجموعه نمونه با استفاده از عامل پخت o-PDA ساخته شدند. تفاوت در شرایط ساخت نمونه‌ها فقط در مرحله پیش پخت بود و سایر شرایط در نمونه‌ها یکسان لحاظ شد. نمونه‌های ساخته‌شده تحت آزمون‌های کشش و جرم حجمی قرار گرفتند. نتایج آزمون کشش نشان داد، نمونه‌های دارای

شدت جریان ۳۰ mA انجام شد. جرم حجمی جرمی مطابق استاندارد ASTM D 792 در دمای معمولی اندازه‌گیری شد. برای آزمون جرم حجمی از ترازوی Sartorius مدل CP224S ساخت آمریکا با دقت ۰/۱ mg استفاده شد. همچنین، برای بررسی خواص مکانیکی از آزمون کشش استفاده شد. برای انجام این آزمون، نمونه‌ها مطابق استاندارد ASTM D 638 تهیه شدند و نیرو با سرعت ۲ mm/min بر آزمون‌ها اعمال شد. دستگاه Universal استفاده‌شده مدل TCS 2000 ساخت شرکت GoTech چین بود.

روش‌ها

برای تهیه هر یک از نمونه‌ها، مقدار استوکیومتری مواد (آمده در جدول ۱) استفاده و نمونه‌ها با روش مذاب تهیه شدند. بدین منظور، ابتدا عامل پخت مدنظر ذوب و سپس رزین به آن افزوده شد. پس از حدود ۵ min اختلاط در حالت مذاب همراه با اعمال خلأ برای خروج حباب‌های موجود، مخلوط قالب‌گیری شد. برای مشاهده بهتر اثر فشردگی مولکولی و نیز پخت کامل نمونه‌ها، از چرخه پخت

جدول ۱- ساختار شیمیایی، دمای ذوب و مقدار عامل‌های پخت (مقدار رزین EPON 828، ۱۰۰ phr بود).

Table 1. The chemical structure and melting point of epoxy resin and curing agents (the amount of EPON 828 was 100 phr).

Curing agent	Structure	Melting point (°C)	Molecular weight (mol/g)	Amine equivalent	Amount (phr)
o-PDA		103	108	27	14
m-PDA		66	108	27	14
2,4-DAT		97	123	30.75	16

درجه نظم زیادی را در زنجیره‌های مولکولی دارد. در صورت وجود نواحی فشرده با نظم موضعی اندک (غیربلوری) در پلیمرهای بی‌شکل، پراش پرتو X به شکل هاله است. این موضوع نشانگر این است که طی واکنش شیمیایی برای تشکیل پلیمرهای بی‌شکل، فاصله اتصال مولکول‌ها نسبت به هم به مقدار میانگین نزدیک است و مولکول‌ها توزیع فاصله بین‌زنجیری مشخصی دارند. اگرچه زنجیره‌های پلیمر بی‌شکل، بی‌نظم هستند، اما الگوی WAXD، آرایش ویژه‌ای از پیوندها را با طول و زاویه ثابتی در واحد تکرار شونده نشان می‌دهد. این مطلب در مدل خوشه نیز تأیید شده است [۳۳، ۳۴]. طبق این مدل، در پلیمر بی‌شکل، افزون بر وجود حجم‌های آزاد بزرگ پراکنده در توده ماده، برخی نواحی با فاصله‌های بسیار کم (از ۳ Å تا ۵ Å) نیز وجود دارد. به این نواحی، مناطق منظم غیربلوری گفته می‌شود. این مناطق مرز مشخصی ندارند و بازه‌ای از فاصله‌ها را شامل می‌شوند که برای هر سامانه پلیمری در محدوده خاصی قرار دارند (در این مقاله از ۲/۹ Å تا ۸/۸ Å). این نواحی در توده ماده به‌طور تصادفی توزیع شده‌اند. مقدار آن‌ها وابسته به ساختار تشکیل دهنده پلیمر و مقدار ازدحام فضایی مولکول‌هاست. شکل ۱ طرح‌واره‌ای از توده پلیمر و فشردگی مولکولی را نشان می‌دهد. در پلیمر بی‌شکل مقدار فاصله بین زنجیره‌ها (فشردگی مولکولی)، تعداد نواحی منظم و بازه فاصله‌های بین زنجیره‌ها، بر خواص مکانیکی پلیمر اثرگذار است. بنابراین می‌توان گفت، نحوه اثرگذاری این نواحی فشرده بر خواص مکانیکی پلیمرهای بی‌شکل تا حدی مشابه اثر بلورها در پلیمرهای نیمه‌بلوری است.

در پلیمر بی‌شکل می‌توان سه پارامتر فشردگی مولکولی، تعداد نواحی فشرده و توزیع فاصله بین‌زنجیری را با پراش پرتو X، به‌طور تقریبی اندازه‌گیری کرد. بدین ترتیب که مکان (زاویه ۲θ) قله بی‌شکل نشانگر مقدار فشردگی مولکولی، شدت پیک نشانگر تعداد نواحی منظم و پهنای پیک معیاری از توزیع فاصله بین زنجیری در ماده است [۳۵]. با استفاده از معادله (۱) می‌توان فاصله بین‌زنجیره‌ها را برای قله پیک بی‌شکل اندازه‌گیری کرد که معیاری از فشردگی مولکولی است. برای بهتر نشان دادن مقدار فشردگی مولکولی در نواحی منظم، می‌توان از پارامتر دیگری با عنوان میانگین جدایی بین‌زنجیری استفاده کرد که در

جدول ۲- چرخه‌های پخت به‌کار رفته برای پخت رزین اپوکسی با عوامل پخت آمینی آروماتیکی مختلف.

Table 2. Curing cycles used for epoxy resin curing with different aromatic curing agents.

Curing agent	Curing cycle
o-PDA	2 h@100°C+2 h@120°C+3 h@160°C
m-PDA	1 h@85°C+2 h@100°C+3 h@160°C
2,4-DAT	1 h@120°C+2 h@140°C+3 h@180°C

پیش‌پخت خواص مکانیکی افزون‌تری نسبت به نمونه‌های بدون پیش‌پخت دارند. نتایج آزمون جرم حجمی نیز نشان داد، نمونه‌های دارای پیش‌پخت، جرم حجمی بیشتری نسبت به نمونه‌های با پخت معمولی دارد. بیشتر بودن جرم حجمی نمونه دارای مرحله پیش‌پخت نشانگر کمتر شدن فاصله زنجیره‌های مولکولی درون ماده است که موجب شده تا ماده چگال‌تر شود. بنابراین، باعث افزایش خواص مکانیکی شده است. در جدول ۳ مقادیر جرم حجمی و خواص کششی نمونه‌های پخت‌شده آمده است.

دلیل این پدیده را می‌توان این‌طور تشریح کرد که برای اپوکسی پخت‌شده با o-PDA، مدت زمان ژل‌شدن در دمای ۱۲۰°C حدود ۳/۵ min است. پس در نمونه پخت‌شده با چرخه پخت معمولی که دمای آغاز فرایند پخت آن ۱۲۰°C است، فقط ۳/۵ min زمان برای مولکول‌ها وجود دارد تا آرایش یابند. اما، در نمونه دارای پیش‌پخت که دمای آغازی فرایند آن ۱۰۰°C است، این زمان حدود ۱۱-۱۲ min است. از این‌رو، زمان بیشتری برای آرایش‌یافتگی دارد. پس می‌توان گفت، وجود مرحله پیش‌پخت مناسب موجب بیشتر شدن فشردگی مولکولی در نواحی منظم می‌شود.

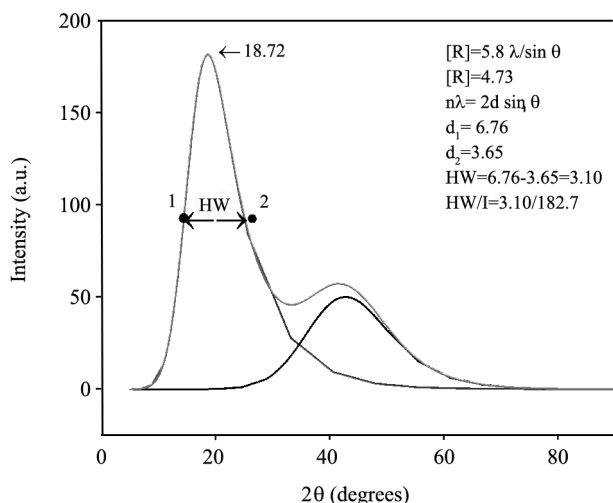
اثر ساختار عامل پخت بر فشردگی مولکولی

هنگامی که پرتو X با طول موج مشخصی بر پلیمر تابیده می‌شود، پس از برخورد با سطح پلیمر پراکنده می‌شود. مقدار این پراکندگی، به نظم داخلی مولکول‌های پلیمر بستگی دارد. پراش پرتو X با زاویه بزرگ (WAXD) متشکل از حلقه‌های هم‌مرکزی است که قابلیت نشان دادن

جدول ۳- مشخصات اپوکسی پخت‌شده با o-PDA طی دو چرخه پخت با و بدون پیش‌پخت.

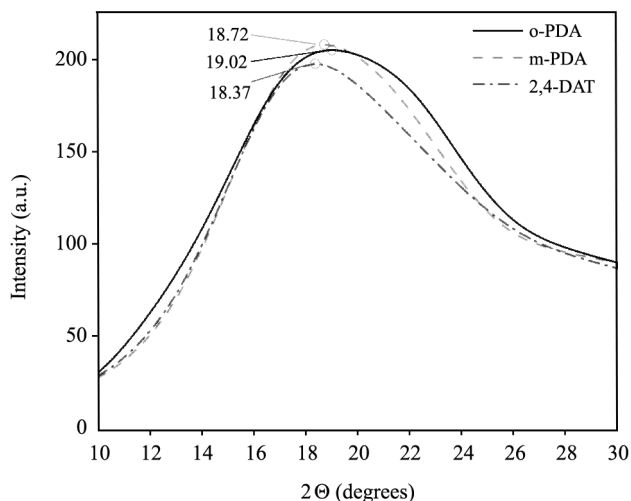
Table 3. Characterization of epoxy cured with oPDA during two curing cycles, with and without pre-cure.

Name	Density (kg/m ³)	Strength (MPa)	Elongation (%)	Modulus (GPa)	Curing cycle
With pre-cure	1208±0.5	84.3±1.8	6.6±0.05	1.7±0.03	2 h@100°C+2 h@120°C+3 h@160°C
Without pre-cure	1198±0.6	74.0±1.4	5.2±0.5	1.57±0.12	2 h@120°C+3 h@160°C



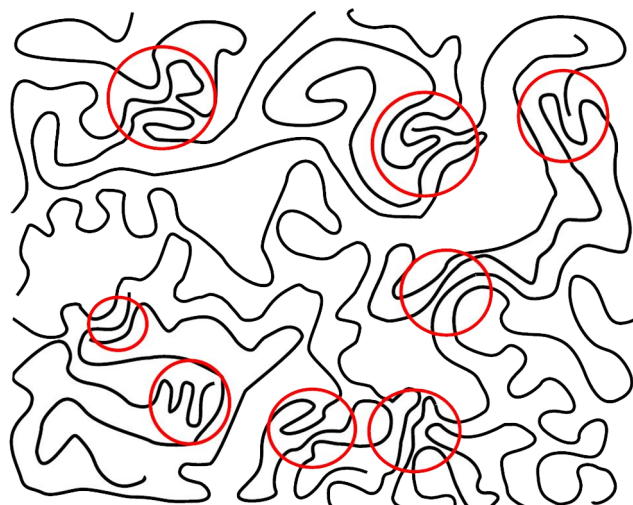
شکل ۲- الگوی پراش پرتو X اپوکسی پخت شده با m-PDA.
Fig. 2. X-ray diffraction pattern for cured epoxy with m-PDA.

واکنش‌دهنده در موقعیت متا سبب شده است تا پس از واکنش، صفحه‌های گروه‌های آروماتیک با نظم بهتری نسبت به هم قرار گیرند که موجب بیشتر شدن تمایل به نظم و فشردگی در مولکول‌ها می‌شود. بنابراین، شبکه تشکیل شده از این عامل پخت و رزین اپوکسی تمایل بیشتری به نظم، نسبت به دو عامل دیگر دارد. اما، در عامل پخت o-PDA دو عامل آمینی در موقعیت ارتو نسبت به یکدیگر قرار دارند که باعث ایجاد مزاحمت فضایی شده و سبب کمتر شدن تمایل به نظم در شبکه و ایجاد تعداد نواحی منظم کمتر نسبت به اپوکسی



شکل ۳- الگوی XRD رزین اپوکسی پخت شده با سه عامل پخت m-PDA، o-PDA و 2,4-DAT.

Fig. 3. XRD pattern of cured epoxy resin with three curing agents of m-PDA, o-PDA, and 2,4-DAT.



شکل ۱- توزیع فشردگی زنجیر پلیمر بی شکل همراه با نواحی فشرده.
Fig. 1. Chain packing distribution of an amorphous polymer with packed regions.

معادله (۲) نشان داده شده است [۳۵،۳۶]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

$$[R] = \frac{5}{8}(\lambda/\sin\theta) \quad (2)$$

در اینجا n مرتبه بازتاب، λ طول موج پرتو تابیده، θ زاویه پراش، d فاصله در یک صفحه و [R] میانگین جدایی بین زنجیری است. برای محاسبه توزیع فاصله بین زنجیری، ابتدا پیک بی شکل منتشر شده روی خط پایه قرار داده می‌شود. پس از برازش منحنی بر منحنی پیک بی شکل، مقدار فاصله بین زنجیری برای دو نقطه با نصف شدت منتشر شده با استفاده از معادله براگ، محاسبه شده و سپس از یکدیگر کم می‌شود. حاصل این محاسبات بر شدت منتشر شده تقسیم می‌شود. شکل ۲ روند محاسبات برای پیک بی شکل منتشر شده از شبکه اپوکسی پخت شده با m-PDA همراه با منحنی‌های برازش شده بر آن را نشان می‌دهد [۳۵].

در پیک‌های منتشر شده از بین سه سامانه پخت شده در شکل ۳ دیده می‌شود، شدت و جایگاه پیک‌ها با یکدیگر متفاوت است. شدت پیک در طیف XRD متأثر از مقدار نظم موضعی در توده اپوکسی پخت شده است. شدت پیک سامانه پخت شده با m-PDA بیش از سایر سامانه‌هاست. پس می‌توان گفت، ساختار شبکه دارای m-PDA بیشتر از دو سامانه دیگر، قابلیت منظم شدن دارد. دلیل آن را می‌توان قرار گرفتن عامل آمینی در موقعیت متا دانست که کمترین ازدحام فضایی را نسبت به دو عامل دیگر دارد. قرار گرفتن عامل‌های

در ساختار o-PDA باعث می‌شود تا تمایل مولکول‌ها به تشکیل ساختارهای منظم موضعی نسبت به ساختار m-PDA کمتر شود، بنابراین از شدت پیک بی‌شکل منتشرشده از اپوکسی پخت‌شده با عامل o-PDA، کم شده است. دیده می‌شود، فضای خالی بین ساختار تشکیل شده از o-PDA نسبت به دو ساختار دیگر کمتر است. به‌طور مثال، فاصله بین دو زنجیر محاسبه شده با استفاده از نرم‌افزار Materials Studio پس از انجام ۱۰۰۰ مرحله کمینه‌سازی انرژی، حدود 9.77 \AA است که بیشتر بودن فشردگی در شبکه تشکیل شده از این عامل پخت را می‌رساند. در ساختار تشکیل شده از m-PDA دیده می‌شود، فاصله بین دو اتم نیتروژن در دو زنجیر بیشتر از ساختار o-PDA بوده (حدود 10.3 \AA) که نشانگر کمتر بودن فشردگی مولکولی است. همچنین، ساختار m-PDA در مقایسه با ساختار o-PDA کشیدگی و آزادی بهتری دارد که سبب بهتر شدن نظم در شبکه و افزایش شدت پراش پرتو X می‌شود. دیده می‌شود، ساختار تشکیل شده از عامل پخت 2,4-DAT نیز فضای آزاد بیشتری در وسط مولکول دارد. همچنین، به سبب مزاحمت فضایی ایجاد شده به وسیله شاخه موجود در عامل پخت، کشیدگی کمتری نسبت به m-PDA دارد که حاصل آن داشتن فشردگی مولکولی و شدت پیک کمتر نسبت به ساختار تشکیل شده از دو عامل پخت دیگر است.

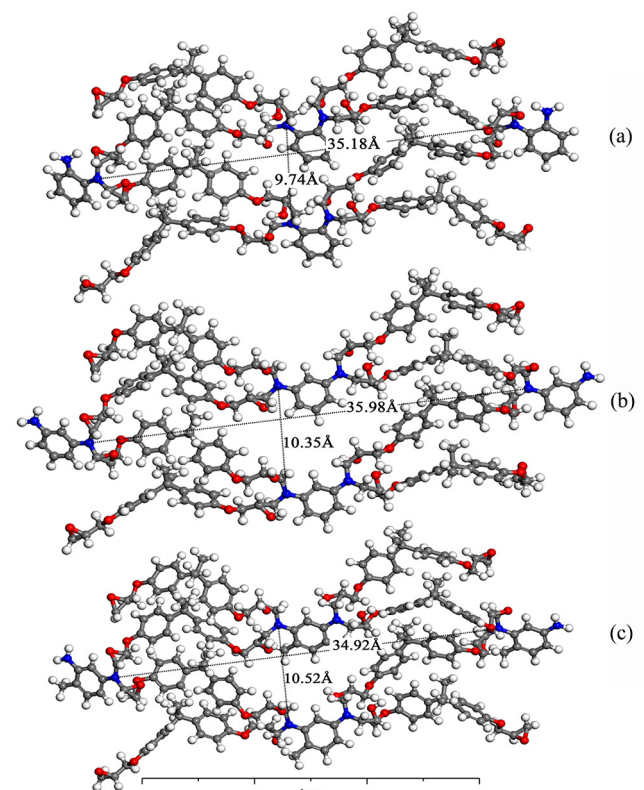
موقعیت‌های پیک منتشرشده نشان داد، بیشترین و کمترین مقدار ۲θ به ترتیب برای اپوکسی‌های پخت‌شده با o-PDA و 2,4-DAT است. قرارگیری عوامل واکنش دهنده در موقعیت ارتو در عامل پخت o-PDA سبب شده تا محل‌های منظم تشکیل شده فشردگی بیشتری نسبت به عامل m-PDA داشته باشند. در مقابل، وجود شاخه متیل در ساختار عامل پخت 2,4-DAT سبب فاصله گرفتن زنجیرها از یکدیگر شده که کاهش فشردگی را باعث می‌شود. از آنجا که مقدار فشردگی مولکولی با حجم آزاد در ارتباط است و زاویه پراش یا به عبارت دیگر موقعیت قله پیک بی‌شکل نشانگر فاصله بین زنجیری است، پس انتظار می‌رود، موقعیت قله پیک بی‌شکل با مقدار چگالی ماکروسکوپی هم‌بستگی داشته باشد و با افزایش آن، افزایش یابد. شکل ۵ مقادیر جرم حجمی ماکروسکوپی برای هر سه سامانه پخت‌شده در این مطالعه را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، مقدار جرم حجمی با ازدیاد مقدار ۲θ افزایش می‌یابد.

جرم حجمی

جرم حجمی را می‌توان معیاری از فشردگی مولکولی دانست و برای اندازه‌گیری تقریبی فشردگی مولکولی از آن استفاده کرد. اما مقادیر دقیقی را نمی‌توان از آن استخراج کرد و برای محاسبه مقدار

پخت‌شده با m-PDA می‌شود. از آنجا که تمایل ماده برای تشکیل ساختارهای منظم، تعداد این ساختارها را در شبکه مشخص می‌کند، کمتر شدن شدت پراش منتشرشده از ماده، حاکی از کاهش تمایل ماده به ایجاد ساختار منظم است. رزین پخت‌شده با عامل 2,4-DAT دارای کمترین شدت نسبت به سایر سامانه‌هاست. وجود استخلاف متیل در ساختار عامل پخت، باعث افزایش بی‌نظمی در ساختار شبکه شده است. این بی‌نظمی سبب می‌شود تا به وجود آمدن ساختارهای منظم فضایی مشکل‌تر شود. بنابراین، پیک منتشرشده از اپوکسی پخت‌شده با 2,4-DAT نسبت به دو سامانه دیگر شدت کمتری دارد. شکل ۴ نحوه قرارگیری صفحه‌های گروه‌های آروماتیک و موقعیت مولکول‌های رزین را در هر سه سامانه نشان می‌دهد.

با توجه به شکل ۴، عامل‌های آمینی در عامل پخت o-PDA، در موقعیت ارتو نسبت به یکدیگر قرار دارند که این نوع قرارگیری افزایش ازدحام فضایی را در بر دارد. بیشتر بودن ازدحام فضایی



شکل ۴- بخشی از ساختار فضایی رزین پخت‌شده با عوامل پخت (رسم شده با نرم‌افزار Materials Studio): (a) DGEBA+o-PDA، (b) DGEBA+m-PDA و (c) DGEBA+2,4-DAT.

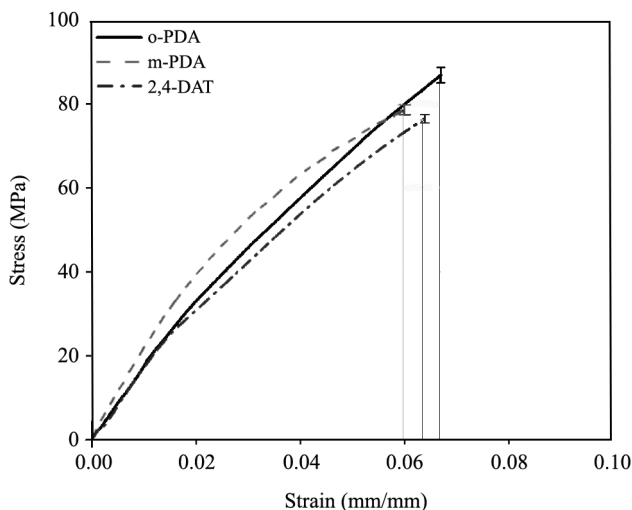
Fig. 4. A part of the cured resin spatial structure with curing agents (drawn by Materials Studio software): (a) DGEBA+o-PDA, (b) DGEBA+m-PDA, and (c) DGEBA+2,4-DAT.

جدول ۴- مشخصات رزین اپوکسی پخت شده با سه نوع عامل پخت آمینی آروماتیک.

Table 4. Characterization of cured epoxy resin with three different aromatic amine curing agents.

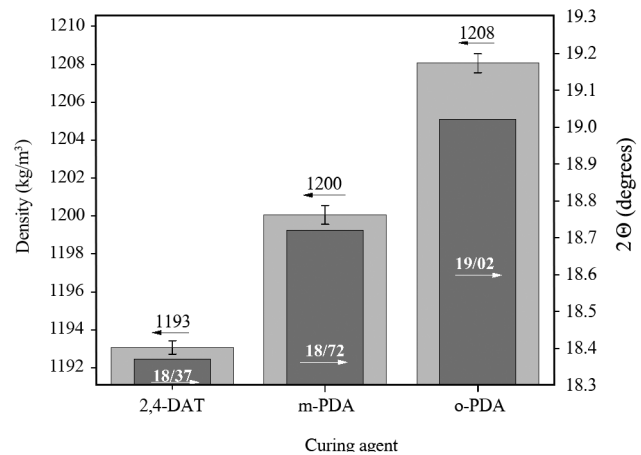
Curing agent	d-Space (Å)	[R] (Å)	HW/I ×1000 (nm)	Density (kg/m ³)
o-PDA	4.66	5.82	1.55	1200±0.5
m-PDA	4.73	5.91	1.49	1208±0.5
2,4-DAT	4.82	6.03	5.83	1193±0.35

m-PDA است. دلیل این رفتار، قرارگیری عامل واکنش دهنده آمینی در موقعیت ارتوست که باعث می شود، تمایل سامانه برای تشکیل ساختارهای منظم، کمتر از شبکه تشکیل شده با m-PDA باشد. تمایل کمتر به تشکیل ساختارهای منظم، افزون بر اینکه باعث کاهش تعداد ساختارهای منظم در شبکه می شود، پراکندگی این ساختارها را از لحاظ فاصله هم بیشتر می کند که باعث کاهش مدول کششی، نسبت به اپوکسی پخت شده با m-PDA می شود. اضافه شدن شاخه متیل به ساختار عامل پخت m-PDA در سامانه پخت شده با 2,4-DAT سبب می شود، فاصله بین زنجیری نسبت به شبکه تشکیل شده با m-PDA افزایش یابد. توزیع فاصله بین زنجیری نیز در این سامانه پهن تر از سایر سامانه هاست، زیرا، استخلاف متیل قرار گرفته روی عامل پخت باعث افزایش ازدحام فضایی می شود. این افزایش، موجب کاهش تمایل ماده برای تشکیل ساختارهای منظم و بیشتر شدن پراکندگی فاصله در



شکل ۶- منحنی تنش- کرنش رزین DGEBA پخت شده با سه عامل پخت m-PDA, o-PDA و 2,4-DAT.

Fig. 6. Stress-strain curve of DGEBA resin cured with three curing agents of m-PDA, o-PDA, and 2,4-DAT.



شکل ۵- نمودار چگالی بر حسب موقعیت پیک برای رزین پخت شده با سه عامل پخت.

Fig. 5. Density chart against to the position of the courier for cured resin with three curing agents.

فشردگی مولکولی باید آزمون XRD به کار گرفت. طیف XRD برای پلیمرهای بی شکل مانند اپوکسی به شکل هاله منتشر می شود و محدوده گسترده ای از اعداد را در بر می گیرد. این موضوع حاکی از این است که مناطق منظم در پلیمرهای بی شکل دارای توزیع فاصله بین زنجیری هستند. مقدار توزیع فشردگی زنجیرها با استفاده از معادله (۳) محاسبه می شود:

$$S_p = \frac{HW}{I} \times 1000 \quad (3)$$

در این معادله، S_p توزیع فشردگی زنجیرها، HW اندازه پهنای پیک در نیمه شدت منتشر شده و I مقدار شدت پیک است. جدول ۴ مقادیر محاسبه شده فاصله بین زنجیری و میانگین آن و توزیع فشردگی مولکولی را برای سه سامانه پخت شده با عامل های پخت مختلف را نشان می دهد.

با توجه به شکل ۲ و معادله (۳) در جدول ۴ دیده می شود، میانگین فاصله بین زنجیری که از تقسیم پهنای پیک بر ارتفاع آن به دست می آید، پراش پرتو X برای اپوکسی پخت شده با m-PDA دارای توزیع باریک تری نسبت به سایر سامانه های پخت شده است. زیرا همان طور که اشاره شد، اپوکسی پخت شده با m-PDA تمایل بیشتری نسبت به سایر سامانه ها برای تشکیل ساختارهای منظم دارد. بنابراین حین پخت، سامانه به سمت تشکیل ساختارهای منظم با اندازه معین پیش می رود و سبب افزایش مدول کششی می شود. مطابق جدول ۴، شبکه تشکیل شده با عامل پخت o-PDA کمترین فاصله بین زنجیری را دارد، مقدار توزیع فاصله بین زنجیری آن نیز پهن تر از اپوکسی پخت شده با

عامل پخت آمینی آروماتیک با ساختارهای مختلف به کمک روش XRD و اندازه‌گیری جرم حجمی جرمی، تغییرات فشردگی مولکولی مطالعه شد. مشاهده شد، اضافه‌شدن استخلاف در ساختار عامل پخت موجب افزایش فاصله بین‌زنجیری و کاهش فشردگی می‌شود. همچنین تغییر در موقعیت قرارگیری عامل واکنش‌دهنده آمینی روی حلقه بنزن از موقعیت متا به ارتو سبب افزایش فشردگی مولکولی و کاهش تعداد مناطق منظم در توده پلیمر شد. نتایج اندازه‌گیری‌های جرم حجمی نیز نشان داد، جرم حجمی ماکروسکوپی با موقعیت پیک‌های بی‌شکل و فشردگی مولکولی در ارتباط است و با افزایش فشردگی مولکولی، جرم حجمی نیز افزایش می‌یابد. با استفاده از نتایج آزمون کشش مشخص شد، فشردگی مولکولی با استحکام مکانیکی رابطه مستقیم دارد و با افزایش مقدار فشردگی، استحکام کششی نیز افزایش می‌یابد. همچنین مقدار مدول کششی نیز به مقادیر تمایل به نظم و توزیع فاصله بین‌زنجیری بستگی دارد و با افزایش تمایل به نظم یا کاهش توزیع فشردگی، مدول کششی افزایش می‌یابد.

مراجع

1. Akherati Sany S.R., Mortezaei M., and Amiri Amraei I., Improving Fracture Toughness of Epoxy Nanocomposites by Silica Nanoparticles *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 3-17, 2017.
2. Abbandanak S.N.H., Siadati S.M.H., and Eslami-Farsani R., Graphene Surface Treatment Effects on Mechanical Behavior of Basalt Fibers Epoxy Composites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 155-170, 2018.
3. Jahani M. and Mortezaei M., Effective factors on Molecular Packing and It's Effect on Mechanical Properties of Epoxy, *Polymerization (Persian)*, **9**, 44-56, 2019.
4. Song Q., Ji Y., Li S., Wang X., and He L., Adsorption Behavior of Polymer Chain with Different Topology Structure at the Polymer-Nanoparticle Interface, *Polymers*, **10**, 590, 2018.
5. Wang S., Hong Y.L., Yuan S., Chen W., Zhou W., Li Z., Wang K., Min X., Konishi T., and Miyoshi T., Chain Trajectory, Chain Packing, and Molecular Dynamics of Semicrystalline Polymers as Studied by Solid-State NMR, *Polymers*, **10**, 775, 2018.
6. Saha S. and Bhowmick A.K., An Insight into Molecular Structure and Properties of Flexible Amorphous Polymers: A Molecular Dynamics Simulation Approach, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, 47457, 2019.
7. Ronova I. and Pavlova S., The Effect of Conformational Rigidity on Several Physical Properties of Polymers, *High Perform. Polym.*, **10**, 309-329, 1998.
8. Hamciuc C., Hamciuc E., Bruma M., and Ronova I.A., Effect of Conformational Rigidity on Physical Properties of Some Poly(imide-amide) Containing Dimethylsilane Units, *J. Macromol. Sci., Part A*, **42**, 61-69, 2005.
9. Ronova I., Structural Aspects in Polymers: Interconnections between Conformational Parameters of the Polymers with Their Physical Properties, *Struct. Chem.*, **21**, 541-553, 2010.
10. Bondi A., Van Der Waals Volumes and Radii, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441-451, 1964.
11. Ronova I.A., Rozhkov E.M., Alentiev A.Y., and Yampolskii Y.P., Occupied and Accessible Volumes in Glassy Polymers and Their Relationship with Gas Permeation Parameters, *Macromol. Theory Simul.*, **12**, 425-439, 2003.
12. Ronova I.A., Sokolova E.A., and Bruma M., Influence of Chemical Structure of the Repeating Unit on Physical Properties of Aromatic Polymers Containing Phenylquinoxaline Rings, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **46**, 1868-1877, 2008.
13. Uedono A., Sako K., Ueno W., and Kimura M., Free Volumes Introduced by Fractures of CFRP Probed Using Positron

مناطق منظم می‌شود. کاهش فاصله بین‌زنجیری و افزایش توزیع آن، سبب کاهش استحکام و مدول کششی در سامانه پخت‌شده با 2,4-DAT نسبت به سایر سامانه‌ها می‌شود. شکل ۶ نمودار تنش-کرنش برای رزین اپوکسی پخت‌شده با سه عامل پخت را نشان می‌دهد. دیده می‌شود، استحکام در شکست اپوکسی پخت‌شده با سه عامل پخت o-PDA، m-PDA و 2,4-DAT به ترتیب برابر ۸۸/۳، ۷۸/۶ و ۷۳/۹ MPa است. از آنجا که مقدار مدول کششی به تمایل تشکیل ساختارهای منظم در ماده بستگی دارد، بنابراین شبکه تشکیل‌شده با 2,4-DAT دارای کمترین مقدار مدول و شبکه تشکیل‌شده با m-PDA دارای بیشترین مقدار مدول کششی است.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، با استفاده از اپوکسی DGEBA پخت‌شده با سه نوع

- Annihilation, *Composites, Part A: Appl. Sci. Manufac.*, **122**, 54-58, 2019.
14. Choi J.H., Song H.J., Jung J., Yu J.W., You N.H., and Goh M., Effect of Crosslink Density on Thermal Conductivity of Epoxy/Carbon Nanotube Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**, 44253, 2017.
 15. Kumar S., Krishnan S., Samal S.K., Mohanty S., and Nayak S.K., Toughening of Petroleum Based (DGEBA) Epoxy Resins with Various Renewable Resources Based Flexible Chains for High Performance Applications: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**, 2711-2726, 2018.
 16. Shiota A. and Ober C.K., Rigid Rod and Liquid Crystalline Thermosets, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 975-1000, 1997.
 17. Mossety-Leszczak B., Wlodarska M., Galina H., and Bak G., Comparing Liquid Crystalline Properties of Two Epoxy Compounds Based on the Same Azoxy Group, *Mol. Cryst. Liq. Crystals*, **490**, 52-66, 2008.
 18. Kumar S. and Adams W.W., Structural Studies of Epoxy Resins, Acetylene Terminated Resins and Polycarbonate, *Polymer*, **28**, 1497-1504, 1987.
 19. Pan G., Du Z., Zhang C., Li C., Yang X., and Li H., Effect of Structure of Bridging Group on Curing and Properties of Bisphenol-A Based Novolac Epoxy Resins, *Polym. J.*, **39**, 478-487, 2007.
 20. Detwiler A.T. and Lesser A.J., Characterization of Double Network Epoxies with Tunable Compositions, *J. Mater. Sci.*, **47**, 3493-3503, 2012.
 21. Lin K.F. and Chung U.L., Phase-inversion Investigations of Rubber-Modified Epoxies by Electron Microscopy and X-ray Diffraction, *J. Mater. Sci.*, **29**, 1198-1202, 1994.
 22. Kwon S.C., Adachi T., Araki W., and Yamaji A., Thermo-viscoelastic Properties of Silica Particulate-Reinforced Epoxy Composites: Considered in Terms of the Particle Packing Model, *Acta Mater.*, **54**, 3369-3374, 2006.
 23. Piscitelli F., Lavorgna M., Buonocore G.G., Verdolotti L., Galy J., and Mascia L., Plasticizing and Reinforcing Features of Siloxane Domains in Amine-Cured Epoxy/Silica Hybrids, *Macromol. Mater. Eng.*, **298**, 896-909, 2013.
 24. Grishchuk S., Schmitt S., Vorster O., and Karger-Kocsis J., Structure and Properties of Amine-hardened Epoxy/Benzoxazine Hybrids: Effect of Epoxy Resin Functionality, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 2824-2837, 2012.
 25. Guo H., Li Y., Zheng J., Gan J., Liang L., Wu K., and Lu M., Reinforcement in the Mechanical Properties of Shape Memory Liquid Crystalline Epoxy Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 42616, 2015.
 26. Zheng Y., Zou B., and Yuan L., Structure and Properties of Novel Epoxy Resins Containing Naphthalene Units and Aliphatic Chains, *Iran. Polym. J.*, **22**, 325-334, 2013.
 27. Giang T. and Kim J., Effect of Liquid-Crystalline Epoxy Backbone Structure on Thermal Conductivity of Epoxy-Alumina Composites, *J. Electron. Mater.*, **46**, 627-636, 2017.
 28. Xu K., Chen M., Zhang K., and Hu J., Synthesis and Characterization of Novel Epoxy Resin Bearing Naphthyl and Limonene Moieties, and Its Cured Polymer, *Polymer*, **45**, 1133-1140, 2004.
 29. Ochi M., Tsuyuno N., Sakaca K., Nakanishi Y., and Murata Y., Effect of Network Structure on Thermal and Mechanical Properties of Biphenol-type Epoxy Resins Cured with Phenols, *Polym. Sci.*, **56**, 1161-1167, 1995.
 30. Dai Z., Li Y., Yang S., Zong C., Lu X., and Xu J., Preparation, Curing Kinetics, and Thermal Properties of Bisphenol Fluorene Epoxy Resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 1476-1481, 2007.
 31. Liu Y., Chen J., Zhang Y., Gao S., Lu Z., and Xue Q., Highly Thermal Conductive Benzoxazine-Epoxy Interpenetrating Polymer Networks Containing Liquid Crystalline Structures, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **55**, 1813-1821, 2017.
 32. Park S.J., Jin F.L., and Shin J.S., Physicochemical and Mechanical Interfacial Properties of Trifluoromethyl Groups Containing Epoxy Resin Cured with Amine, *Mater. Sci. Eng.: A*, **390**, 240-245, 2005.
 33. Kozlov G., Beloshenko V., Varyukhin V., and Lipatov Y.S., Application of Cluster Model for the Description of Epoxy Polymer Structure and Properties, *Polymer*, **40**, 1045-1051, 1999.
 34. Kozlov G.V. and Novikov V.U., A Cluster Model for the Polymer Amorphous State, *Phys. USP.*, **44**, 681-724, 2001.
 35. Halasa A., Wathen G., Hsu W., Matrana B., and Massie J., Relationship between Interchain Spacing of Amorphous Polymers and Blend Miscibility as Determined by Wide-Angle X-Ray Scattering, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 183-190, 1991.
 36. Hussain R. and Mohammad D., X-Ray Diffraction Study of the Changes Induced During the Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate) and Poly(methacryloyl chloride), *Turk. J. Chem.*, **28**, 725-730, 2004.