

Effect of Concentration of Microencapsulated 1-Methylimidazole Curing Agent with Solid Epoxy Shell on the Mechanical Properties of Epoxy Resin

Mohammad Rafie, Sayed Morteza Mozaffari*, Hamed Salimi Kenari

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering and Technology, University of Mazandaran, P.O. Box 47416-13534, Babolsar, Iran

Received: 23 August 2021, accepted: 19 April 2022

ABSTRACT

Hypothesis: Epoxy resin is used in various industries such as adhesives, paints and coatings, aerospace and electronics due to its unique attributes. Epoxy curing agents can be generally classified in two groups of normal (room or high temperature) and latent curing agents. Latent curing agents are mixed with epoxy resins to obtain stable compounds at normal conditions. These compounds can cure epoxy resins rapidly when exposed to external stimulation, such as heat. Capsulation of curing agent as a cost-effective method has attracted an extensive attention to prepare non-reactive or latent curing agents. The concentration of microencapsulated latent curing agent significantly affects the final mechanical properties of cured epoxy resins.

Methods: The effect of concentration of microcapsules containing curing agent of 1-methylimidazole by solid epoxy shell on the mechanical properties of epoxy resin was investigated using dynamic mechanical thermal analysis.

Findings: The effect of 20, 25, 30 and 35 phr (per hundred resin) microcapsules concentration in liquid epoxy on storage modulus (E') and phase angle tangent ($\tan\delta$) was investigated. The results showed that increasing the concentration of microcapsules in cured samples causes to advance storage modulus due to increasing the amount of curing agent and consequently increasing the density of crosslinks. On the other hand, it was found that liquid epoxy resin cured with 30 phr microcapsules has the highest glass transition temperature (48°C). The hardness test results also confirmed the results of thermal-mechanical dynamic test at the optimum microcapsule concentration. The results also indicated that at 30°C the storage module decreased by increasing microcapsule concentration from 20 to 25 phr. The storage modulus of cured epoxy resins increased to higher values by increases in microcapsule concentration. Therefore, the epoxy resin cured by 35 phr microcapsule showed the highest storage module (723 MPa).

Keywords:

epoxy resin,
latent curing agent,
microcapsule,
concentration of curing agent,
dynamic mechanical
thermal analysis

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.mozaffari@umz.ac.ir

Please cite this article using:

Rafie M., Mozaffari S.M., and Salimi Kenari H., Effect of Concentration of Microencapsulated 1-Methylimidazole Curing Agent with Solid Epoxy Shell on the Mechanical Properties of Epoxy Resin, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 523-532, 2022.

اثر غلظت عامل پخت ۱- متیل ایمیدازول کپسول دار شده با پوسته اپوکسی جامد بر خواص مکانیکی رزین اپوکسی

محمد رفیعی، سید مرتضی مظفری*، حامد سلیمی کناری

بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده مهندسی و فناوری، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۳۵۳۴-۴۷۴۱۶

دریافت: ۱۴۰۰/۶/۱، پذیرش: ۱۴۰۱/۱/۳۰

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

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و چهارم، شماره ۶

صفحه ۵۲۲-۵۲۳، ۱۴۰۰

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2022.2970.2092

چکیده

فرضیه: رزین اپوکسی به دلیل خواص منحصربه‌فرد، در صنایع مختلف از جمله هوافضا و الکترونیک و تهیه چسب‌ها، رنگ‌ها و پوشش‌ها، به‌کار گرفته می‌شود. عوامل پخت اپوکسی‌ها را می‌توان به دو گروه معمولی (پخت محیطی یا پخت گرمایی) و تأخیری دسته‌بندی کرد. عوامل پخت تأخیری اضافه‌شده به رزین اپوکسی در شرایط معمول پایدارند، اما وقتی در معرض محرک بیرونی از قبیل گرما قرار گیرند، به‌سرعت موجب پخت رزین اپوکسی می‌شوند. کپسول‌دارکردن عامل پخت یکی از روش‌های اقتصادی تهیه عوامل پخت تأخیری یا غیرفعال بوده که توجه زیادی را جلب کرده است. غلظت عوامل پخت تأخیری کپسول‌دار شده بر خواص مکانیکی رزین اپوکسی پخت‌شده اثر زیادی دارد. **روش‌ها:** با آزمون‌های دینامیکی مکانیکی گرمایی و سختی، اثر غلظت میکروکپسول دارای عامل پخت ۱-متیل ایمیدازول با پوسته اپوکسی جامد بر خواص مکانیکی رزین اپوکسی پخت‌شده بررسی شد. **یافته‌ها:** اثر غلظت‌های ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۳۵ phr میکروکپسول در اپوکسی مایع بر مدول ذخیره (E') و تانژانت زاویه فازی ($\tan\delta$) بررسی شد. نتایج نشان داد، با افزایش غلظت میکروکپسول در نمونه‌های پخت‌شده، مدول ذخیره به‌دلیل افزایش مقدار عامل پخت و در پی افزایش چگالی اتصال‌های عرضی، افزایش می‌یابد. از طرفی نتایج نشان داد، رزین اپوکسی مایع پخت‌شده با ۳۰ phr میکروکپسول، بیشترین دمای گذار شیشه‌ای (48°C) را دارد. همچنین آزمون سختی، نتایج آزمون دینامیکی مکانیکی گرمایی را در غلظت بهینه میکروکپسول تأیید می‌کند. همچنین نتایج نشان داد، در دمای 30°C ، با افزایش غلظت میکروکپسول از ۲۰ phr تا ۲۵ phr مدول ذخیره کاهش می‌یابد. اما، با افزایش بیشتر غلظت میکروکپسول، مدول ذخیره سامانه رزین اپوکسی پخت‌شده افزایش می‌یابد. به‌طوری‌که در این دما، رزین اپوکسی پخت‌شده با ۳۵ phr میکروکپسول، بیشترین مدول ذخیره (723 MPa) را دارد.

واژه‌های کلیدی

رزین اپوکسی،
عامل پخت تأخیری،
میکروکپسول،
غلظت عامل پخت،
آزمون دینامیکی مکانیکی گرمایی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
m.mozafari@umz.ac.ir

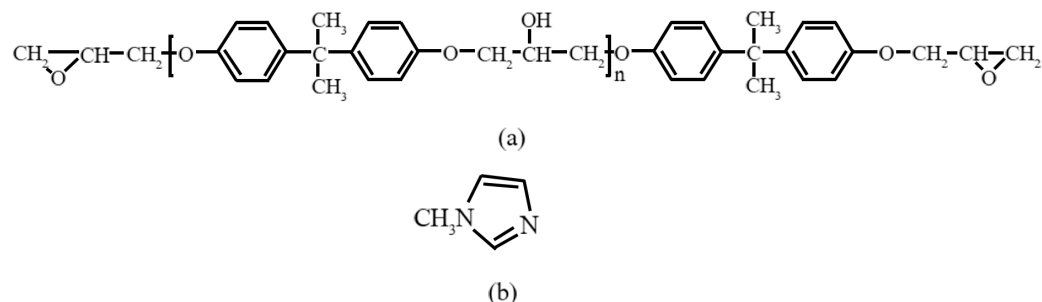
مقدمه

رزین اپوکسی به دلیل خواص منحصربه‌فرد، در صنایع مختلف از جمله هوافضا و الکترونیک و در تهیه چسب‌ها، رنگ‌ها و پوشش‌ها، استفاده می‌شود. این رزین قابلیت اتصال به اکثر مواد از جنس‌های متفاوت را دارد، بدون اینکه به اعمال گرما یا فشار نیازی داشته باشد. متداول‌ترین اپوکسی مصرفی در چسب‌ها، دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A (DGEBA) است [۱]. شکل ۱ ساختار شیمیایی این ماده و عامل پخت ۱- متیل ایمیدازول را نشان می‌دهد [۲].

عوامل پخت رزین اپوکسی نقش مهمی در کاربرد و خواص آن دارند، به طوری که خواص مختلف این رزین تحت تأثیر نوع عامل پخت است. این خواص عبارت از سرعت واکنش پخت و مقدار گرمای ناشی از آن، گرانروی، زمان ژل شدن سامانه رزین، گرمای لازم برای پخت، روش اعمال رزین و عمر مفید سامانه آن، نوع پیوند شیمیایی، درجه شبکه‌ای شدن و خواص نهایی سامانه پخت شده بوده که شامل مقاومت شیمیایی و گرمایی و نیز خواص مکانیکی و الکتریکی است. در حالت کلی، عوامل پخت اپوکسی‌ها را می‌توان به دو گروه معمولی (پخت محیطی یا پخت گرمایی) و تأخیری دسته‌بندی کرد که برای تأخیر در واکنش‌های شیمیایی پخت، می‌توان عوامل پخت را میکروکپسول‌دار کرد [۳، ۴]. در ضمن، انتخاب نوع سامانه تأخیری موضوع مهمی بوده و بر شرایط فرآوری و خواص نهایی رزین پخت‌شده بسیار اثرگذار است. سامانه‌های رزین اپوکسی با توجه به نوع عامل پخت و عمر مفید یا زمان، استفاده متفاوتی دارند. وقتی عامل پخت معمولی با رزین اپوکسی مخلوط می‌شود، حتی اگر آمیزه برای پخت کامل به گرما نیاز داشته باشد، باز هم واکنش پخت در دمای معمولی شروع می‌شود. در نتیجه، گرانروی مخلوط به‌مرور زمان در دمای محیط افزایش می‌یابد و به ضایعات صنعتی زیادی منجر می‌شود. برای رفع این نقص از دو سامانه تک‌جزئی و دو جزئی استفاده می‌شود. اغلب رزین‌های اپوکسی به صورت دو جزئی (رزین و

عامل پخت) به بازار عرضه شده و رزین و عامل پخت پیش از استفاده به نسبت مشخصی با یکدیگر مخلوط می‌شوند. همچنین این مواد معیابی از جمله تشکیل حباب حین اختلاط، لزوم رعایت دقیق نسبت اختلاط، کاهش خواص فیزیکی و مکانیکی و اختلاط ناقص دارند که بر عملکرد رزین اثرگذار است. سامانه تک‌جزئی اپوکسی سامانه‌هایی هستند که در آن رزین اپوکسی و عامل پخت در کنار یکدیگر قرار دارند، اما در دمای معمولی، زمان شروع واکنش پخت طولانی است یا واکنش پخت انجام نمی‌شود. بنابراین، سنتز و تهیه عوامل پختی که بتوانند این نوع نیازمندی‌ها را تأمین کنند، موضوع مهمی است [۵]. در بین تمام چسب‌های تک‌جزئی، رزین‌های اپوکسی به دلیل چسبندگی خوب به انواع بسترها، استحکام و مدول کششی زیاد، مقاومت شیمیایی و مقاومت گرمایی زیاد بیشتر مورد توجه هستند. برخلاف سامانه‌های اپوکسی دو جزئی، عوامل پختی که در چسب‌های اپوکسی تک‌جزئی استفاده می‌شوند، معمولاً عوامل پخت تأخیری مانند ایمیدازول‌ها هستند [۶]. ایمیدازول‌ها عوامل پختی هستند که مانند آمین نوع سوم با انجام پلیمر شدن آنیونی، رزین اپوکسی را پخت می‌کنند. این نوع عوامل پخت عمر مفید نسبتاً طولانی دارند و در دمای ۸۰°C تا ۱۲۰°C به سرعت رزین اپوکسی را پخت می‌کنند. ۱-متیل ایمیدازول که هیدروژن فعالی ندارد و مایع نیز است، در این دسته از عوامل پخت کاتالیزی تأخیری قرار می‌گیرد که ساختار آن در شکل ۱ نشان داده شده است [۵]. یکی از مهم‌ترین عوامل پخت رزین‌های اپوکسی، ایمیدازول‌ها هستند که در ادامه برخی از مطالعات انجام شده درباره عوامل پخت ایمیدازولی و میکروکپسول‌دار کردن آن‌ها بررسی شده‌اند.

Ooi و همکاران [۷] دریافتند، ۱-متیل ایمیدازول عامل پخت مؤثرتری از ۲-متیل ایمیدازول و ۲-فنیل ایمیدازول، برای پخت دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A است. زیرا، پخت کامل در غلظت کم ایمیدازول به دست آمد. افزون بر این، بیشترین دمای گذار شیشه‌ای



شکل ۱- ساختار شیمیایی (a) دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A و (b) ۱-متیل ایمیدازول.

Fig. 1. Chemical structure of (a) diglycidyl ether bisphenol A and (b) 1-methylimidazole.

آلمان و رزین اپوکسی جامد (NPES-903, Nan Ya) از ژاپن به عنوان عامل پخت به کار گرفته شد. رزین اپوکسی دی گلیسیدیل اتر بیس فنول A (DGEBA, Epikote 828) از شرکت Momentive آمریکا خریداری و به عنوان ماتریس رزین استفاده شد [۱۰].

دستگاه‌ها

در این پژوهش، آزمون دینامیکی مکانیکی گرمایی (DMTA) طبق استاندارد ASTM D5023 با دستگاه DMA1 مدل Stare System ساخت شرکت سوئیسی Mettler-Toledo انجام شد. آزمایش از دمای محیط تا ۳۰۰°C با سرعت گرمایش ۵°C/min در حالت خمشی سه نقطه‌ای با بسامد ۱ Hz انجام شد. ابعاد نمونه‌ها نیز ۴۰×۱۰×۰/۳ mm بود. برای پخت نمونه‌ها از گرم‌خانه (BF Series E Class) مدل BF55E ساخت شرکت ایرانی فن آزما گستر استفاده شد. سختی سطح (Shore D) نمونه‌ها با سختی سنج Zwick ساخت آلمان طبق استاندارد ASTM 2240 اندازه‌گیری شد. شکل شناسی سطح شکست سامانه‌های رزین اپوکسی پخت شده در غلظت‌های مختلف میکروکپسول با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، مدل MIRA3 FEG-SEM ساخت شرکت Tescan جمهوری چک بررسی شد. در این آزمون ابتدا نمونه‌ها درون نیتروژن مایع قرار گرفتند و پس از شکسته شدن، سطح مقطع شکست آن‌ها با طلا پوشش یافت. سپس، با اعمال ولتاژ ۱۵ kV تصویربرداری از سطح مقطع شکست نمونه‌ها انجام شد.

روش‌ها

آماده‌سازی و شرایط پخت نمونه‌ها

برای تهیه و پخت مخلوط چسب مایع اپوکسی و میکروکپسول‌ها (تهیه شده توسط دکتر مظفری و همکاران [۱۰])، متناسب با ابعاد استاندارد آزمون DMTA، از قالب‌هایی از شیشه به همراه فویل آلومینیمی استفاده شد. برای بررسی اثر غلظت بر خواص مکانیکی، نمونه‌هایی با غلظت‌های ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۳۵ phr از میکروکپسول تهیه و پخت شدند که در این نمونه‌ها غلظت ۱-متیل ایمیدازول با توجه مقدار ۱-متیل ایمیدازول موجود در میکروکپسول (۷/۵٪ وزنی با آزمون TGA [۱۰]) به ترتیب ۱/۵، ۱/۷۵، ۲/۲۵ و ۲/۶۲۵ phr تعیین شد. در شکل ۲ نمونه‌های پخت شده در این غلظت‌ها و نیز نمونه تخریب شده طی آزمون DMTA مشاهده می‌شود. با توجه به گرمانگاشت DSC سامانه رزین اپوکسی دارای ۲۰ phr میکروکپسول دارای عامل پخت ۱-متیل ایمیدازول [۱۰]، این نمونه‌ها همگی در دمای ۱۲۰°C پخت شدند. همچنین عملیات پس پخت نیز روی آن‌ها به مدت ۱ h در دمای ۱۶۰°C انجام شد.

نیز با ۱-متیل ایمیدازول به عنوان عامل پخت و در غلظت کم ایمیدازول به دست آمد. زیرا، در ساختار این عامل پخت (۱-متیل ایمیدازول) هیدروژن فعال وجود ندارد و واکنش پلیمر شدن آنیونی زنده پایش ندارد. از طرفی، هر چقدر غلظت این عامل پخت افزایش یابد، غلظت سرفعال یا شروع کننده افزایش و طول زنجیر کاهش و در نتیجه دمای گذار شیشه‌ای سامانه رزین اپوکسی پخت شده با افزایش مقدار این نوع عامل پخت کاهش می‌یابد.

عوامل پخت تأخیری میکروکپسول دار شده نه تنها دارای سازگاری استثنایی با رزین‌های اپوکسی هستند، بلکه سامانه‌های تک جزئی را نیز با گرانروی کم، سرعت پخت سریع و زمان ماندگاری عالی ارائه می‌دهند. افزون بر این، خواص محصول نهایی را نیز به طور شایان توجهی افزایش می‌دهند [۸].

Ximg و همکاران [۹] عامل پخت تأخیری میکروکپسول دار شده با پلی اترایمید را بررسی کردند. آن‌ها خواص خمشی و کششی سامانه رزین اپوکسی پخت شده دارای این عوامل پخت تأخیری را اندازه‌گیری کردند و به این نتیجه رسیدند که سامانه پخت شده با میکروکپسول دارای خواص مکانیکی بسیار ضعیف‌تری هستند، به طوری که هر دو خاصیت خمشی و کششی، کاهش شایان توجهی نشان دادند که می‌تواند متأثر از پوسته گرمانرم این نوع میکروکپسول باشد.

بهشتی و همکاران [۱۰] برای کپسول دار کردن عامل پخت ایمیدازولی از پوسته اپوکسی جامد استفاده کردند. نتایج نشان داد، همه گروه‌های عامل اپوکسی در اپوکسی جامد پوسته، با هسته ایمیدازولی واکنش نداده است. این گروه‌های عاملی پوسته میکروکپسول در ادامه پخت، در واکنش با اپوکسی مایع شرکت می‌کنند [۱۱]. با توجه به این موضوع، پوسته اپوکسی جامد که احتمالاً قابلیت پخت شدن را دارد، می‌تواند اثر نامطلوب پوسته گرمانرم را کاهش دهد.

در ادامه کارهای گذشته، در پژوهش حاضر، آزمون دینامیکی مکانیکی گرمایی (DMTA)، بر رزین اپوکسی مایع پخت شده با غلظت‌های مختلف میکروکپسول انجام شد تا اثر غلظت میکروکپسول بر مقادیر مدول ذخیره، دمای گذار شیشه‌ای و تاثرات زاویه فازی بررسی شود و بدین ترتیب غلظت بهینه میکروکپسول برای پخت رزین اپوکسی مایع تعیین شود.

تجربی

مواد

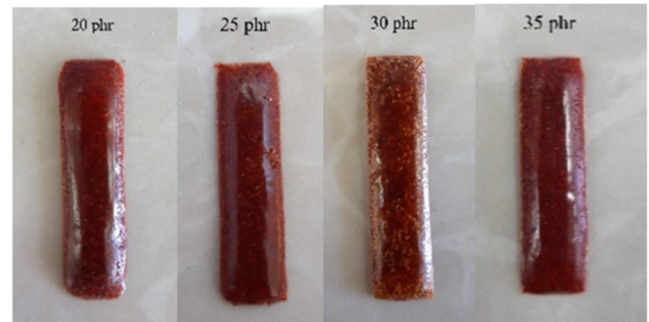
میکروکپسول تهیه شده دارای ۱-متیل ایمیدازول (DY070) از Huntsman

این می تواند به دلیل یکسان بودن نوع ماده ماتریس و پوسته میکروکپسول باشد (هر دو رزین اپوکسی هستند).

آزمون دینامیکی مکانیکی گرمایی

آزمون دینامیکی مکانیکی گرمایی (DMTA) پارامترهایی مانند تانژانت زاویه فازی ($\tan\delta$) و مدول را اندازه گیری می کند. این روش درباره انتقال های اصلی و نیز انتقال های نوع دوم و سوم اطلاعاتی را می دهد که با سایر روش ها به آسانی تعیین نمی شود [۱۳]. شکل ۴ منحنی های مدول ذخیره بر حسب دما در غلظت های مختلف (۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۳۵ phr) میکروکپسول دارای ۱-متیل ایمیدازول با پوسته اپوکسی جامد را نشان می دهد. همان طور که در این شکل دیده می شود، با افزایش غلظت میکروکپسول، مدول ذخیره سامانه پخت شده اپوکسی مایع، به دلیل افزایش مقدار عامل پخت، افزایش می یابد. با افزایش غلظت عامل پخت در رزین اپوکسی مایع، چگالی اتصال عرضی افزایش می یابد و در پی آن مدول ذخیره نیز افزایش پیدا می کند. از طرفی با توجه به شکل ۴، منحنی های مدول ذخیره روند یکسانی را طی می کنند. این نشان می دهد، پیشرفت شبکه ای شدن روند یکسانی دارد و با وجود افزایش غلظت، اختلاف چشمگیری در روند آن ها دیده نمی شود که این موضوع به فعالیت واکنشی یکسان گروه های عاملی اپوکسی مایع با ۱-متیل ایمیدازول رها شده از میکروکپسول در غلظت های مختلف میکروکپسول مربوط است [۱۴].

با توجه به منحنی شکل ۴، سه نوع رفتار مختلف در بازه های دمایی متفاوت دیده می شود. رفتار اول از دمای محیط تا 120°C اتفاق می افتد، جایی که مدول ذخیره، همان رفتار عادی خود را حفظ می کند و دارای یک منحنی پایدار (منحنی پایدار بدین معنی است که نه تخریبی دیده می شود و نه پختی انجام می شود) است. بنابراین می توان فرض کرد، این دما برای رزین اپوکسی مایع پخت شده با میکروکپسول بی خطر است. رفتار دوم بین دمای 120°C تا 220°C اتفاق می افتد، جایی که مدول ذخیره با ازدیاد دما، افزایش کمی می یابد. قرار گرفتن رزین اپوکسی مایع پخت شده با میکروکپسول در این ناحیه احتمالاً به شروع بی ثباتی در شبکه (به دلیل پلیمر شدن آنیونی زنده) منجر می شود. رفتار سوم نیز از دمای 220°C تا 300°C رخ می دهد، به طوری که در این محدوده دمایی رزین اپوکسی تخریب می شود. این تخریب، با رنگ بسیار تیره روی سطح نمونه پس از آزمایش تأیید می شود که در شکل ۲ (b) نشان داده شده است [۱۵]. می توان افزایش غیرمنتظره مدول ذخیره رزین اپوکسی مایع پخت شده با میکروکپسول در ناحیه سوم را با جریان ناشی از تخریب زنجیرها توضیح داد. به طوری که این رفتار متأثر از رادیکال های جدید ایجاد شده است که



(a)



(b)

شکل ۲- (a) نمونه های پخت شده با غلظت های مختلف میکروکپسول دارای ۱-متیل ایمیدازول با پوسته اپوکسی جامد و (b) تخریب رزین اپوکسی پخت شده با غلظت ۳۰ phr میکروکپسول طی آزمون DMTA.

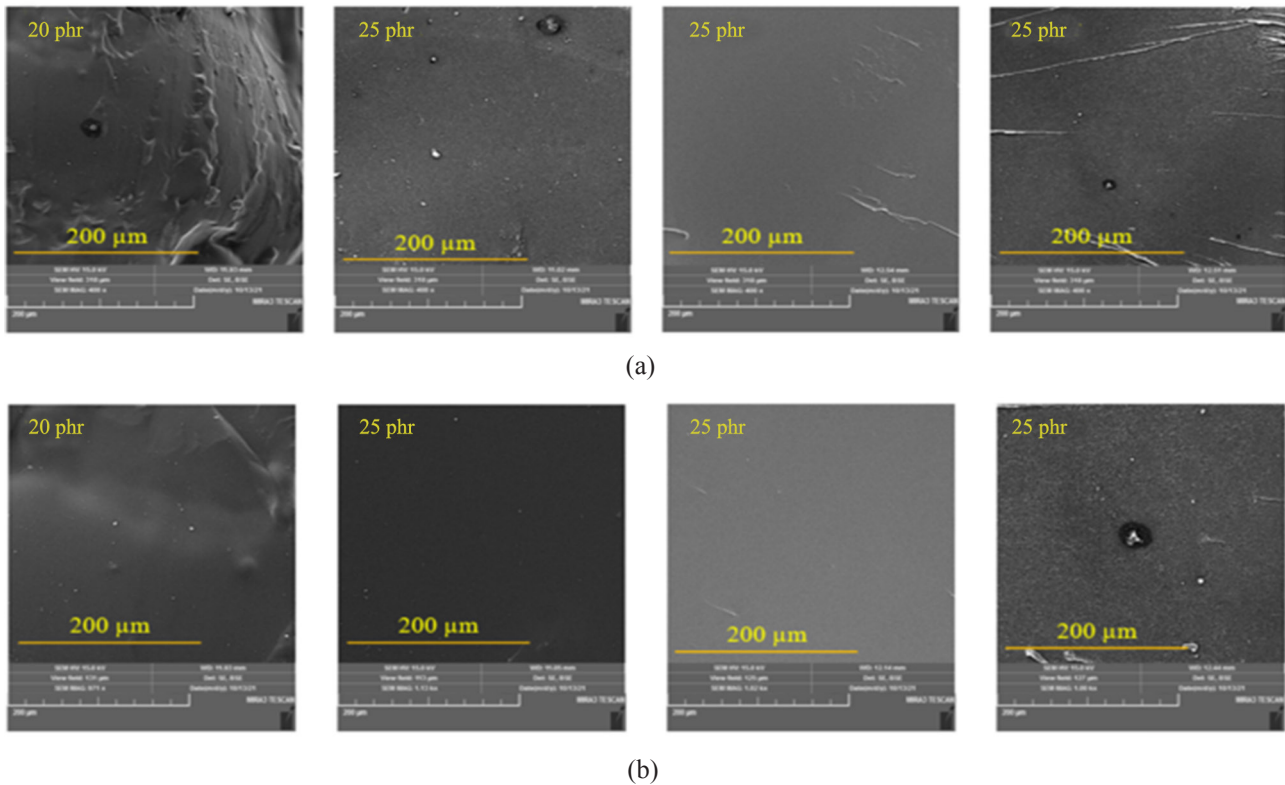
Fig. 2. (a) Cured samples in different concentrations of microcapsules (1-methylimidazole/solid epoxy) and (b) degradation of cured epoxy resin by a concentration of 30 phr microcapsules during DMTA test.

نتایج و بحث

برای بررسی اثر غلظت میکروکپسول، شکل شناسی سطح شکست و خواص دینامیکی مکانیکی سامانه های رزین اپوکسی پخت شده ارزیابی شد.

میکروسکوپی الکترونی پوشی

شکل ۳ عکس های SEM سطح شکست سامانه های رزین اپوکسی پخت شده با غلظت های ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۳۵ phr از میکروکپسول را (با اندازه $132 \pm 47 \mu\text{m}$) در بزرگنمایی های $400 \times$ و $1000 \times$ نشان می دهد. با توجه به شکل، سامانه های رزین اپوکسی پخت شده در غلظت های مختلف میکروکپسول، سطح تک فازی نشان می دهند [۱۲].

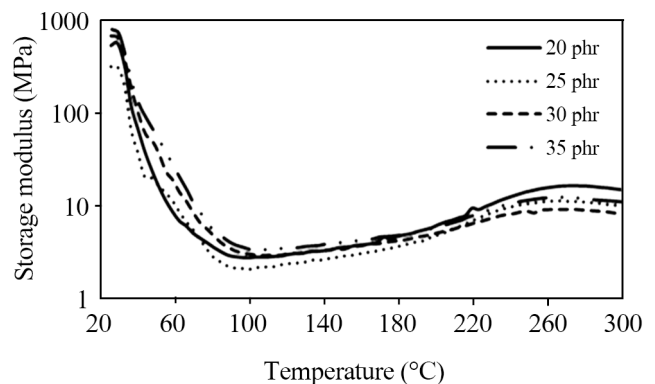


شکل ۳- عکس‌های SEM سطح شکست سامانه‌های اپوکسی پخت شده در غلظت‌های ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۳۵ phr از میکروکپسول‌دار ۱-متیل‌ایمیدازول با پوسته اپوکسی جامد در بزرگ‌نمایی (a) ۴۰۰x و (b) ۱۰۰۰x.

Fig. 3. SEM images of the fracture surface of cured epoxy systems at concentrations 20, 25, 30 and 35 phr of microcapsules containing 1-methylimidazole by solid epoxy shell at magnifications (a) 400x and (b) 1000x.

باعث می‌شود، ساختاری با انسجام بهتر به وجود آید [۱۶]. به عبارت دیگر، در دمای زیاد با توجه به شکست زنجیر و ایجاد رادیکال آزاد، حلقه‌های اپوکسید رزین اپوکسی در مجاورت رادیکال آزاد به شکل حلقه‌گشا در واکنش پخت شرکت می‌کنند و در ادامه با اتصال‌های عرضی بیشتر مدول سامانه رزین اپوکسی پخت شده در ناحیه سوم افزایش می‌یابد.

شکل ۵ منحنی‌های $\tan\delta$ برحسب دما در غلظت‌های مختلف (۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۳۵ phr) میکروکپسول‌دار ۱-متیل‌ایمیدازول با پوسته اپوکسی جامد را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۵، نمونه‌های پخت شده رزین اپوکسی مایع با غلظت‌های مختلف میکروکپسول، پراکندگی یکسانی از نظر دامنه قله $\tan\delta$ (محدوده شروع تا انتهای قله) نشان می‌دهند. با توجه به این شکل، دامنه دمایی کاهش مدول ذخیره از حالت شیشه‌ای به حالت لاستیکی، برای رزین اپوکسی مایع پخت شده با غلظت‌های مختلف میکروکپسول، تأییدی بر این موضوع است. این شواهد نشان می‌دهد، پخت یکسانی (دامنه یکسانی از طول زنجیر بین گره‌خوردگی‌ها) در غلظت‌های مختلف میکروکپسول



شکل ۴- منحنی‌های مدول ذخیره برحسب دما برای رزین اپوکسی مایع پخت شده در غلظت‌های ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۳۵ phr از میکروکپسول‌دار ۱-متیل‌ایمیدازول با پوسته اپوکسی جامد.

Fig. 4. Storage Modulus curves of liquid epoxy resin cured versus temperature at concentrations of 20, 25, 30 and 35 phr of microcapsules containing 1-methylimidazole by solid epoxy shell.

می‌شود، محدوده گسترده‌ای از ناحیه گذار شیشه‌ای در غلظت‌های مختلف میکروکپسول برای رزین اپوکسی مایع پخت‌شده دیده می‌شود. این گسترده‌ی (۶۶°C تا ۷۰°C) برای هریک از سامانه‌های رزین اپوکسی پخت‌شده با غلظت مختلف میکروکپسول در ناحیه گذار شیشه‌ای (از شروع تا انتهای ناحیه گذار شیشه‌ای)، به معنای اختلاف زیاد در طول زنجیر بین دو گره شیمیایی در رزین اپوکسی پخت‌شده با این عامل پخت تأخیری است [۱۹].

همچنین با توجه به جدول ۱، رزین اپوکسی مایع پخت‌شده با ۳۰ phr میکروکپسول، از نظر دمای گذار شیشه‌ای، بهترین غلظت است. این موضوع نشان می‌دهد، در چنین غلظتی، بیشترین چگالی اتصال عرضی در سامانه رزین اپوکسی ایجاد می‌شود. از طرفی مطابق نتایج جدول ۱، رزین اپوکسی مایع پخت‌شده با ۲۰ phr میکروکپسول، بیشترین میرایی را دارد. با افزایش غلظت میکروکپسول از ۳۰ phr به ۳۵ phr، کاهش دمای گذار شیشه‌ای مشاهده می‌شود. این پدیده احتمالاً مرتبط با تجمع عامل پخت ۱-متیل‌ایمیدازول در داخل رزین اپوکسی مایع حین پلیمر شدن آنیونی است [۷]. به طوری که این نقاط تجمع‌ی مثل نرم‌کننده عمل می‌کند و باعث کاهش دمای گذار شیشه‌ای رزین اپوکسی پخت‌شده با غلظت‌های زیاد میکروکپسول (۳۵ phr) می‌شود.

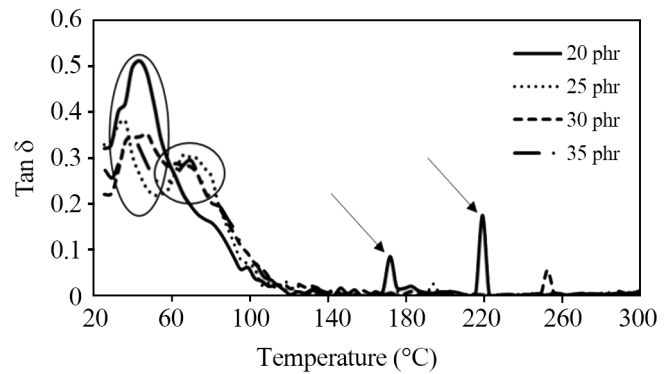
بررسی تغییرات مدول ذخیره (E') با تغییرات غلظت میکروکپسول در دماهای مختلف

در شکل ۶ منحنی‌های مدول ذخیره رزین اپوکسی مایع پخت‌شده بر حسب غلظت میکروکپسول در دماهای مختلف آزمون رسم شده است. با توجه به شکل ۶ (a) که دماهای پیش از دمای گذار شیشه‌ای

جدول ۱- مساحت زیر منحنی $\tan\delta$ رزین اپوکسی مایع پخت‌شده در غلظت‌های ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۳۵ phr از میکروکپسول‌های دارای ۱-متیل‌ایمیدازول با پوسته اپوکسی جامد.

Table 1. The area under $\tan\delta$ curve liquid epoxy resin cured at concentrations of 20, 25, 30 and 35 phr from microcapsules containing 1-methylimidazole by solid epoxy shell.

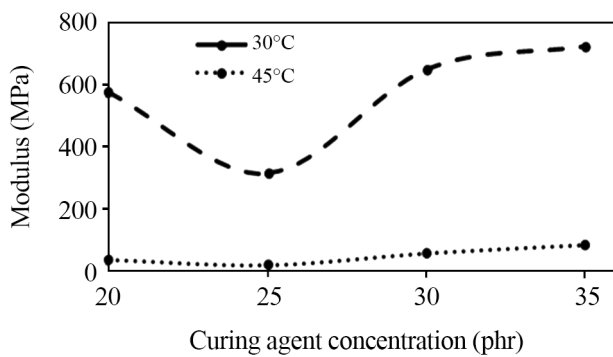
Microcapsule concentration (phr)	Area under $\tan\delta$ curve	Glass transition temperature (°C)
20	23.65	43.9
25	21.21	36.5
30	22.53	47.7
35	21.75	40.6



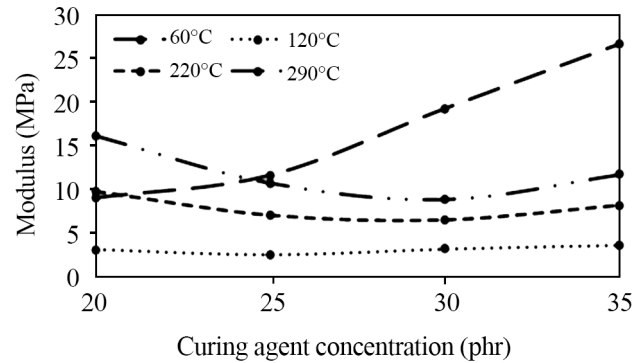
شکل ۵- منحنی‌های $\tan\delta$ بر حسب دما برای رزین اپوکسی مایع پخت‌شده در غلظت‌های مختلف ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۳۵ phr از میکروکپسول دارای ۱-متیل‌ایمیدازول با پوسته اپوکسی جامد.

Fig. 5. $\tan\delta$ curves of liquid epoxy resin cured versus temperature at concentrations of 20, 25, 30 and 35 phr of microcapsules containing 1-methylimidazole by solid epoxy shell.

برای رزین اپوکسی مایع ایجاد می‌شود [۱۷]. از طرفی در غلظت کم میکروکپسول، قله میرایی به دماهای کمتر منتقل می‌شود که نشان‌دهنده افزایش وزن مولکولی بین گره‌خوردگی‌های شیمیایی است. اما، با افزایش غلظت میکروکپسول، قله دومی ایجاد می‌شود که در دماهای بیشتر مشاهده می‌شود، این موضوع حاکی از کاهش وزن مولکولی بین دو گره شیمیایی است [۱۸]. اما، با توجه به بحث قبلی، دامنه طول زنجیر بین گره‌ها در غلظت‌های مختلف یکسان است. همچنین، با توجه به منحنی‌های شکل ۵، برای رزین اپوکسی مایع پخت‌شده با میکروکپسول در غلظت ۲۰ phr نسبت به غلظت ۳۰ phr، در محدوده دمایی ۱۶۰°C تا ۲۶۰°C، قله‌های بیشتری دیده می‌شود. تنها دلیلی که به نظر می‌رسد، موجب افزایش مدول ذخیره و ایجاد پیک $\tan\delta$ در سامانه رزین پخت‌شده حین آزمون دینامیکی دینامیکی می‌تواند باشد، تخریب و تشکیل رادیکال در اثر شکست زنجیرهای اپوکسی و کم‌شدن وزن مولکولی (افزایش اتلاف) و در ادامه انجام واکنش پخت (افزایش مدول ذخیره) در این بازه دمایی است [۱۴]. بنابراین، رزین اپوکسی مایع پخت‌شده با ۲۰ phr میکروکپسول تخریب بیشتری در این بازه دمایی نشان می‌دهد. جدول ۱ مساحت زیر منحنی $\tan\delta$ رزین اپوکسی مایع پخت‌شده با غلظت‌های مختلف میکروکپسول را نشان می‌دهد. با توجه به جدول ۱، افزایش سطح زیر منحنی $\tan\delta$ (محاسبه‌شده با انتگرال‌گیری عددی به روش ذوزنقه) یا میرایی بیشتر رزین اپوکسی پخت‌شده با ۲۰ phr میکروکپسول، تأییدی بر تخریب بیشتر این سامانه است [۱۴]. همچنین همان‌طور که در شکل ۵ دیده



(a)



(b)

شکل ۶- منحنی‌های مدول ذخیره رزین اپوکسی مایع پخت شده در غلظت‌های مختلف ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۳۵ phr از میکروکپسول دارای ۱-متیل ایمیدازول با پوسته اپوکسی جامد: (a) پیش از دمای گذار شیشه‌ای (۳۰ و ۴۵°C) و (b) پس از دمای گذار شیشه‌ای (۶۰، ۱۲۰، ۲۲۰ و ۲۹۰°C).

Fig. 6. Storage Modulus curves of liquid epoxy resin cured versus temperature at concentrations of 20, 25, 30 and 35 phr of microcapsules containing 1-methylimidazole by solid epoxy shell: (a) before the glass transition temperature (30 and 45°C) and (b) after glass transition temperature (60, 120, 220 and 290°C).

در شکل ۶ (b) که اثر غلظت میکروکپسول بر مدول ذخیره در دماهای بعد از دمای گذار شیشه‌ای (۶۰، ۱۲۰، ۲۲۰ و ۲۹۰°C) را نشان می‌دهد. در دمای ۶۰°C، با افزایش غلظت میکروکپسول، مدول ذخیره افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده اثر افزایش مقدار عامل پخت ۱-متیل ایمیدازول است. وقتی که غلظت میکروکپسول بیشتر می‌شود، مقدار عامل پخت ۱-متیل ایمیدازول در داخل سامانه بیشتر می‌شود و مدول ذخیره نیز به دلیل افزایش چگالی اتصال عرضی بیشتر افزایش می‌یابد و اثر غلظت نیز بیشتر می‌شود. در دمای ۱۲۰°C، مدول ذخیره در هیچ یک از غلظت‌ها، برتری مشهودی نسبت به یکدیگر ندارند که نشان می‌دهد، بیشتر عامل پخت در سامانه رزین اپوکسی واکنش داده است. اما، از یک دمایی به بعد (۲۲۰ و ۲۹۰°C)، کاهش نیز دیده می‌شود که به تخریب رزین اپوکسی مایع پخت شده با میکروکپسول مربوط است [۲۰]. اما با بیشتر شدن غلظت عامل پخت ۱-متیل ایمیدازول و کاهش طول زنجیر بین دو گره شیمیایی، مقدار تخریب کاهش می‌یابد و رادیکال‌های جدید کمتری ایجاد می‌شود و در نتیجه، مدول ذخیره افزایش می‌یابد.

جدول ۲ نتایج آزمون سختی سطح (Shore D) در رزین اپوکسی مایع پخت شده با غلظت‌های مختلف میکروکپسول را نشان می‌دهد. طبق نتایج آزمون دینامیکی مکانیکی گرمایی، رزین اپوکسی مایع پخت شده با ۳۰ phr میکروکپسول، بیشترین سختی سطح را دارد. بنابراین، این غلظت میکروکپسول، غلظت بهینه برای پخت سامانه رزین اپوکسی دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A است.

را نشان می‌دهد، در دمای ۳۰°C، کاهش مدول ذخیره در غلظت ۲۵ phr دیده می‌شود. از آنجا که با افزایش غلظت میکروکپسول، رقابت میان افزایش مقدار عامل پخت ۱-متیل ایمیدازول و پوسته گرماترم (اپوکسی جامد) رخ می‌دهد، دو اثر متفاوت با افزایش غلظت میکروکپسول دیده می‌شود، به طوری که افزایش غلظت عامل پخت باعث افزایش مدول ذخیره (به دلیل افزایش اتصال عرضی) و افزایش اپوکسی جامد باعث کاهش مدول ذخیره (به دلیل کاهش اتصال عرضی) می‌شود. دلیل کاهش اتصال عرضی با افزایش مقدار اپوکسی جامد، طول زنجیر بلند اپوکسی جامد است [۱۰]. با توجه به شکل ۶ (a)، در غلظت ۲۵ phr، افزایش غلظت میکروکپسول باعث افزایش اپوکسی جامد می‌شود و مدول ذخیره کاهش پیدا کرده است. اما با افزایش بیشتر غلظت میکروکپسول، ممکن است، اثر ازدیاد غلظت عامل پخت ۱-متیل ایمیدازول باعث افزایش مدول ذخیره شده باشد. این موضوع نشان می‌دهد، غلظت میکروکپسول در سامانه رزین اپوکسی باید از حدی فراتر رود تا اثر مقدار عامل پخت بر مدول ذخیره دیده شود. به طوری که در این دما (۳۰°C) برای رزین اپوکسی پخت شده با ۳۵ phr از میکروکپسول، بیشترین مدول ذخیره (۷۲۳ MPa) مشاهده شد. در دمای ۴۵°C نیز همان روند دمای ۳۰°C دیده می‌شود. اما مقدار کاهش و افزایش مدول ذخیره در آن کمتر است. به طور کلی با افزایش دما (از ۳۰°C به ۴۵°C)، اثر غلظت اپوکسی جامد در کاهش مدول ذخیره (در غلظت ۲۵ phr) به دلیل افزایش واکنش عامل پخت، کاهش می‌یابد.

اپوکسی مایع پخت‌شده دیده می‌شود که این گستردگی می‌تواند، به معنای اختلاف زیاد در طول زنجیر بین دو گره شیمیایی در رزین پخت‌شده باشد. از طرفی نتایج $\tan\delta$ بر حسب دما نشان داد، در غلظت کم میکروکپسول، قله میرایی به دماهای کمتر منتقل می‌شود که نشان‌دهنده افزایش وزن مولکولی بین گره خوردگی‌های شیمیایی است. اما، با افزایش غلظت میکروکپسول قله دومی ایجاد می‌شود که در دماهای بیشتر مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد، جرم مولکولی بین دو گره شیمیایی کاهش می‌یابد. بررسی مدول ذخیره رزین اپوکسی مایع پخت‌شده بر حسب غلظت میکروکپسول در دماهای مختلف نشان می‌دهد، با افزایش غلظت میکروکپسول، رقابتی بین افزایش مقدار عامل پخت ۱-متیل‌ایمیدازول و پوسته گرمانرم (اپوکسی جامد) رخ می‌دهد و دو اثر متفاوت با افزایش غلظت میکروکپسول دیده می‌شود، به طوری که افزایش غلظت عامل پخت باعث افزایش مدول ذخیره (به دلیل افزایش اتصال عرضی) و افزایش اپوکسی جامد باعث کاهش مدول ذخیره (به دلیل کاهش اتصال عرضی) می‌شود. به طور کلی با افزایش دما، اثر غلظت اپوکسی جامد به دلیل واکنش بیشتر عامل پخت کاهش می‌یابد. همچنین آزمون سختی، نتایج آزمون دینامیکی مکانیکی گرمایی را در غلظت بهینه میکروکپسول تأیید می‌کند.

مراجع

1. Aliakbari M., Jazani O.M., and Jouyandeh M., The Effect of Different Components in Formulation on Properties of Adhesives Based on Epoxy, *Iran. Chem. Eng. J.*, **16**, 76-89, 2018.
2. Hara O., Curing Agents for Epoxy Resin, *Three Bond Technical News*, **32**, 1-10, 1990.
3. Mozaffari S.M. and Beheshty M.H., Nanoclay-Modified Microcapsules as a Latent Curing Agent in Epoxy, *Polym. Bull.*, **78**, 3103-3115, 2021.
4. Xue Y., Li C., Tan J., Su Zh., 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.
5. 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, 2019.
6. Zhang P., Ali Shah S.A., Gao F., Sun H., Cui Zh., Cheng J., and Zhang J., Latent Curing Epoxy Systems with Reduced Curing Temperature and Improved Stability, *Thermochimica Acta*, **676**, 130-138, 2019.
7. Ooi S.K., Cook W.D., Simon G.P., and Such C.H., DSC Studies of the Curing Mechanisms and Kinetics of DGEBA Using Imidazole Curing Agents, *Polymer*, **41**, 3639-3649, 2000.
8. Fan J., Zheng Y., Xie Y., Sun Y., Luan Y., Jiang W., Wang C., Liu Sh., and Liu X., Effect of Solvent Evaporation Technique on the Characteristics of Curing Agent Microcapsules and the Curing Process, *Compos. Sci. Technol.*, **138**, 80-90, 2017.
9. Xing S., Yang J., Huang Y., Zheng Q., and Zeng J., Preparation and Characterization of a Novel Microcapsule-Type Latent Curing Agent for Epoxy Resin, *Mater. Design*, **85**, 661-670, 2015.
10. Mozaffari S.M., Beheshty M.H., and Mirabedini S.M., Microencapsulation of 1-Methylimidazole Using Solid Epoxy Resin: Study on Microcapsule Residence Time and Properties

جدول ۲- سختی رزین اپوکسی مایع پخت‌شده در غلظت‌های ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۳۵ phr
Table 2. Shore durometer hardness testing of liquid epoxy resin cured at concentrations of 20, 25, 30 and 35 phr.

Microcapsule concentration (phr)	Hardness (Shore D)
20	54±0.6
25	45±0.6
30	59
35	52±0.6

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر غلظت میکروکپسول (۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۳۵ phr) دارای عامل پخت ۱-متیل‌ایمیدازول با پوسته اپوکسی جامد بر خواص مکانیکی سامانه رزین اپوکسی مایع پخت‌شده بررسی شد. نتایج مدول ذخیره بر حسب دما نشان داد، با افزایش غلظت میکروکپسول تا ۳۰ phr، مدول ذخیره سامانه پخت‌شده اپوکسی مایع، به دلیل افزایش مقدار عامل پخت، افزایش می‌یابد. همچنین، ناحیه گسترده‌ای از دمای گذار شیشه‌ای در غلظت‌های مختلف میکروکپسول برای رزین

- of the System, *Iran. Polym. J.*, **25**, 385-394, 2016.
11. Mozaffari S.M., Beheshty M.H., and Mirabedini S.M., Investigation of Encapsulation of 1-Methylimidazole Latent Curing Agent Using Solid Epoxy Resin, *International Seminar on Polymer Science and Technology*, Springer, 2018.
 12. Xiao L., Liu Z., Li N., Li Sh., Fu P., Wang Y., Huang J., ad Chena J., and Nie X., A Hyperbranched Polymer from Tung Oil for the Modification of Epoxy Thermoset with Simultaneous Improvement in Toughness and Strength, *New J. Chem.*, **44**, 16856-16863, 2020.
 13. Menard K.P. and Menard N.R., *Dynamic Mechanical Analysis*, CRC, 2020.
 14. Binks F.C., Cavalli G., Henningsen M., Howlin B.J., and Hamerton I., Examining the Nature of Network Formation during Epoxy Polymerisation Initiated with Ionic Liquids, *Polymer*, **150**, 318-325, 2018.
 15. Rmili W., Deffarges M.P., Chalon F., Ma Z., and Leroy R., Dynamic Mechanical Properties and Thermal Effect of an Epoxy Resin Composite, Encapsulation's Element of a New Electronic Component, *J. Electronic Mater.*, **43**, 702-707, 2014.
 16. Buch X. and Shanahan M., Thermal and Thermo-Oxidative Ageing of an Epoxy Adhesive, *Polym. Degrad. Stab.*, **68**, 403-411, 2000.
 17. Giménez R., Giménez R., Fernández-Francos X., Maria Salla J., Serra A., Mantecón A., and Ramis X., New Degradable Thermosets Obtained by Cationic Copolymerization of DGEBA with an $s(\gamma$ -butyrolactone), *Polymer*, **46**, 10637-10647, 2005.
 18. Landel R.F. and Nielsen L.E., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, CRC, 1993.
 19. Kishi H., Fujita A., Miyazaki H., Matsuda S., and Murakami A., Synthesis of Wood-Based Epoxy Resins and Their Mechanical and Adhesive Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 2285-2292, 2006.
 20. Persso M., Thermo-Oxidative Degradation of High Temperature Polyimide Composites: Characterization and Modeling of Composites Affected by an Extreme Environment, *Mater. Eng.*, 1-68, 2016.