

یازدهمین کنگره ملی سراسری
فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران
11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

تاثیر هاردنر آمین و آمید به عنوان عوامل پخت اپوکسی

پریسا رواقی¹، سحر بیات، سید البرز مجذوب حسینی

1- نویسنده مسئول، ایمیل: Pa.ravaghi@gmail.com

صنایع شیمی ساختمان آبادگران، نشانی شهریار، جاده ملارد، صفادشت، شهرک صنعتی صفادشت، انتهای خیابان ششم غربی
تلفن ۴-۶۵۷۴۱۹۱۱-۰۲۱

چکیده

ترموست های اپوکسی در حال حاضر به طور گسترده مورد بررسی قرار می گیرند. برای اینکه از نظر صنعتی بتوان از این مواد در محیط و مصارف مختلف استفاده کرد، فرمول های اپوکسی باید به گونه ای طراحی شوند که بتوان خواص ترموست حاصل را به راحتی کنترل کرد. با انتخاب هاردنر مناسب می توان به این امر دست یافت. ترکیبات آمین دار هنگامی که به عنوان هاردنر مورد استفاده قرار میگیرند به دلیل جفت الکترون آزاد روی سطح نیتروژن ممکن است واکنش بیشتری با رطوبت نشان دهند تا سرخ شوند یا در غیاب رطوبت یا دی اکسید کربن، ممکن است به عنوان آمین باقی بمانند، که همچنین ممکن است بر عملکرد و یا اعمال پوشش بعدی تأثیر بگذارد. در صورتی که آمیدها جفت الکترون درگیر رزونانس با گروه کربونیل هستند و با رطوبت هوا واکنش نمی دهند

کلمات کلیدی: ترموست های اپوکسی، هاردنر، آمین، دی اکسید کربن، آمید

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

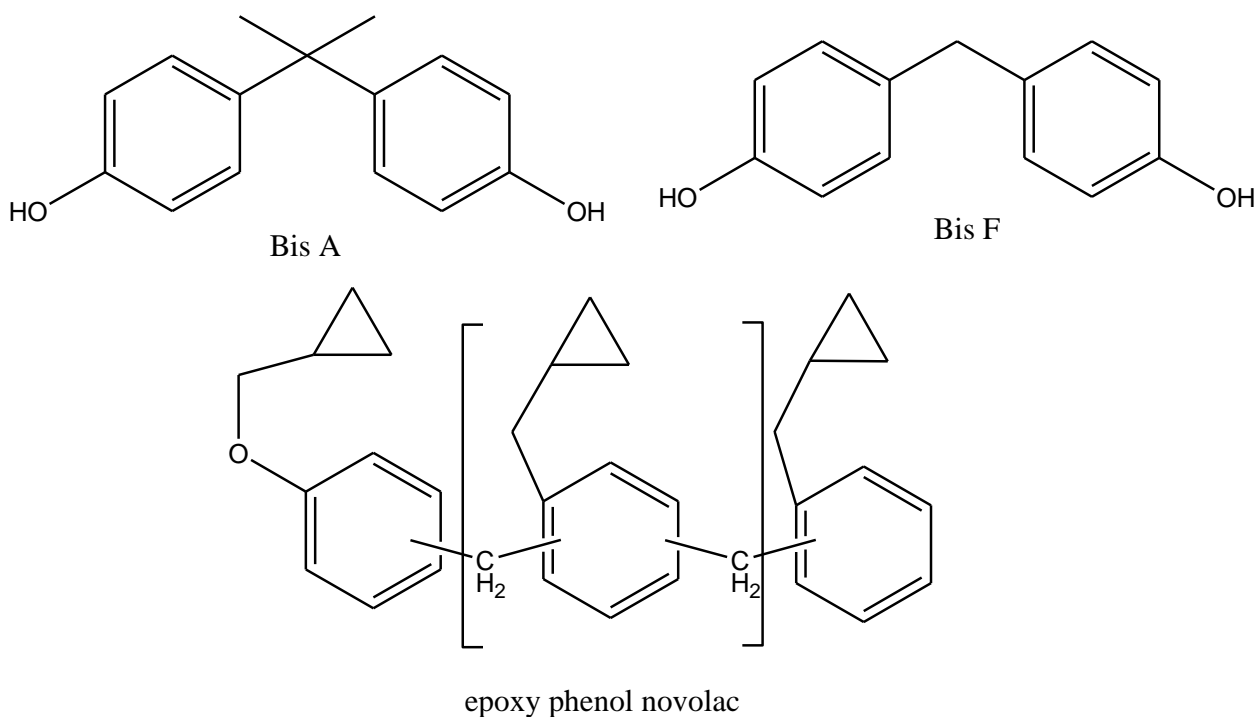
11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

1. مقدمه

رزین‌های اپوکسی عمدتاً به دلیل عملکرد فوق‌العاده از نظر حفاظت در برابر خوردگی و مقاومت شیمیایی، نقش محافظ را در پوشش‌های ایفا می‌کنند. برای کاربردهای مهندسی عمران یا دریایی و تعمیر و نگهداری سازه‌ها، که عمدتاً به پخت در دمای محیط نیاز دارند، سیستم‌های اپوکسی/هاردنر دو جزئی به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند. رزین‌های اپوکسی از دو جزء تشکیل شده اند که با یکدیگر واکنش می‌دهند و ماده ای سخت و بی اثر را تشکیل می‌دهند. جز اول از یک رزین اپوکسی تشکیل شده است و قسمت دوم عامل پخت اپوکسی است که هاردنر نامیده می‌شود.

رزین‌های اپوکسی بر پایه بیسفنول A (BPA) و تا حد بسیار کمی بر پایه بیسفنول F (BPF) و فنل نوولاک اپوکسی (EPN) هستند.¹



شکل 1. انواع رزین‌های مورد استفاده در پوشش‌ها

ترکیبات نیتروژن دار به عنوان عوامل پخت عمدتاً ترکیب‌های آلیفاتیک آمین، سیکلو آلیفاتیک آمین، آروماتیک آمین، پلی آمیدوآمین‌ها (PAA) و یا ترکیبات آمیدی هستند. 1- هنگام استفاده از آمین به عنوان عوامل پخت دو پدیده ممکن است اتفاق بیوفتد. 2- آمین‌ها با دی‌اکسید کربن اتمسفر و رطوبت واکنش می‌دهند و کارباماتی تشکیل می‌دهند که می‌تواند سرخ شدگی شدید ایجاد کند.

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

روکش نازکی از یک عنصر [یک آمین در مورد ما]... که به سطح مهاجرت می کند بدون واکنش با رطوبت هوا باعث ایجاد لکه های سفید در سطح می شود.³

سرخ شدگی و ایجاد لکه های آمینی دو فرآیند متفاوت هستند. سرخ شدگی زمانی رخ می دهد که رطوبت و دی اکسید کربن به مقدار کافی برای واکنش با آمین در فرمول پوشش اپوکسی وجود داشته باشد. ایجاد لکه های آمینی تا حدودی با سرخ شدگی متفاوت است. ایجاد لکه های آمینی زمانی اتفاق می افتد که رطوبت (از رطوبت هوا و/یا رطوبت زیرلایه) باعث مهاجرت ترکیبات محلول در آب از بدنه پوشش به سطح پوشش شود. هنگامی که رطوبت تبخیر می شود، اجزای شسته شده به صورت رسوبات روغنی، مومی و/یا چسبنده روی سطح ظاهر می شوند. این رسوبات همچنین ممکن است شامل غلظت بالایی از آمین باشد (گاهی اوقات به عنوان شکوفه های آمینی شناخته می شود)، که به نوبه خود ممکن است با رطوبت و دی اکسید کربن واکنش داده و باعث سرخ شدن شود.⁴

سرخ شدگی و شکوفه های آمینی عیوب سطحی هستند که باید در پوشش اپوکسی از آنها اجتناب شود. آنها بر عملکرد پوشش تأثیر می گذارند، زیرا می توانند منجر به ظاهر سفید تیره یا لکه دار، براقیت ضعیف، تغییر رنگ در طول زمان (زرد شدن)، چسبندگی ضعیف زیرلایه و چسبندگی ضعیف بین پوششی شوند.

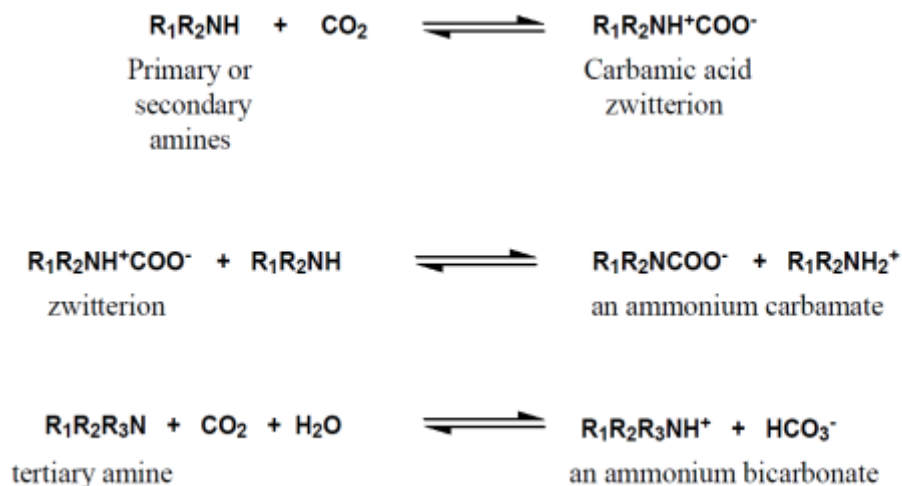
بیشتر آمین ها با CO_2 و H_2O واکنش می دهند تا محصولات واکنش کاربامات و/یا بی کربنات را تشکیل دهند. آمین های خاصی نسبت به سایرین مستعد واکنش هستند. از جمله آمین نوع اول و دوم با وزن مولکولی کم و فشار بخار بالا به واکنش های CO_2 و H_2O بسیار حساس هستند.

واکنشی که باعث سرخ شدگی در یک پوشش اپوکسی می شود، بستگی به نوع ترکیبات آمین مورد استفاده، میزان مهاجرت به سطح آمین (رابط سطح به هوا) و مقدار CO_2 و H_2O در هوای مرطوب یا روی بستر دارد. وقتی پوشش ها اعمال می شود، اگر شرایط مناسب باشد، آمین واکنش نشان می دهد تا کربنات آمین هیدراته (که به درستی به عنوان آمونیوم کاربامات یا آمونیوم بی کربنات توصیف می شود) تشکیل شود. شکل 1 واکنش هایی را نشان می دهد که اغلب در مطالعات سرخ شدگی اتفاق می افتد.⁵

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir



شکل 2. واکنش‌های ناشی از پدیده‌ی سرخ شدن در آمین

در سال 1977، JP Bell و همکارانش با گزارش مشاهده تشکیل کریستال‌های میکروسکوپی در سطح مشترک رزین، این پدیده را در مقاله با عنوان رزین‌های اپوکسی پخت شده با آمین و از دست دادن چسبندگی به دلیل واکنش با هوا توضیح دادند. سرعت پخت، زمان پخت و مقدار کم شده است و همچنین مقاومت تا ده برابر کاهش پیدا کرده است.¹

واکنش‌های آمین با CO_2 و H_2O به سطح پوشش محدود نمی‌شود. پدیده سرخ شدگی و شکوفه‌های آمینی می‌شوند در لایه میانی نیز رخ دهد مشکلات احتمالی چسبندگی بستر را به دلیل واکنش‌های آمین با دی‌اکسید کربن و رطوبت برجسته می‌کند. "یک پدیده مشابه به اثرات سطحی که در بالا توضیح داده شد می‌تواند در سطح مشترک پوشش و بستر نیز رخ دهد." اگر رطوبت حاوی دی‌اکسید کربن محلول از یک بستر متخلخل مانند بتن نفوذ کند، می‌تواند باعث پخت ناقص در سطح مشترک شود. اکثر عوامل پخت که خواص پوشش اپوکسی عالی در دمای اتاق را ایجاد می‌کنند، هاردنرهای مبتنی بر آمین هستند. بنابراین چگونه می‌توانید از خواص عالی آنها استفاده کنید، در حالی که شانس سرخ شدگی را نیز محدود کنید.

مشکلات ناشی از پدیده سرخ شدگی آمین

هنگامی که یک اپوکسی پخت شده با آمین پدیده رژگونه را نشان می‌دهد، مشکلات متعددی ممکن است رخ دهد. رژگونه ممکن است باعث سختی کم، رنگ پذیری ضعیف، چسبندگی ضعیف در لایه داخلی، مقاومت ضعیف در حلال، و/یا حفظ براقیت ضعیف و تشکیل

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

جامدات سفید شود. با چشم غیرمسلح به راحتی قابل مشاهده نیست، اما همچنان ممکن است اثرات نامطلوبی بر روی پوشش داشته باشد. در مقابل، هنگامی که یک شکوفه آمین رخ داده است و روی سطح وجود دارد، معمولاً یک کهربای مومی یا چرب یا باقی مانده زرد روی سطح می بینیم که منجر به مشکلات مشابه یا مشابهی می شود که در بالا ذکر شد.

فراتر از ملاحظات فرمولاسیون، شرایط محیطی مانند دماهای پایین تر و رطوبت بالا باید در نظر گرفته و ارزیابی شوند، زیرا حتی سخت ترین فرمولاسیون نیز در این نوع محیط ها مستعد سرخ شدن آمین ها می شود.⁵

راه حل های مقابله با پدیده سرخ شدگی

آمین های آلیفاتیک اولیه با وزن مولکولی کم با فشار بخار بالا، از جمله دی اتیل تترا آمین، دی اتیل پنتا آمین، آمین های سیکلوآلیفاتیک، مانند ایزوفرون دی آمین (IPDA) یا سیکلوهگزیل آمین، تمایل بیشتری به سرخ شدگی نسبت به آمین نوع دوم و سوم با وزن مولکولی بالاتر دارند. به دلیل اینکه عوامل پخت آمینی وزن مولکولی بالاتر باعث کاهش غلظت هیدروژن های آمین فعال می شود. همچنین پلی آمید و آمیدوآمین از عوامل پخت بدون ایجاد سرخ شدگی هستند.

تکنیک هایی فرمولاسیون که به نفع واکنش های آمین / اپوکسید هستند واکنش های بیش از H_2O و CO_2 را کاهش میدهد. به عنوان مثال، کاهش غلظت هیدروژن های آمین فعال در مقابل واکنش دهنده اپوکسید (کاهش نسبت استوکیومتری آمین به اپوکسید) فرصت بیشتری برای واکنش های آمین / اپوکسید فراهم می کند.

با این حال، کاهش غلظت هیدروژن های آمین واکنش پذیر باعث کاهش سرعت واکنش پخت می شود و بر عملکرد مکانیکی نهایی تأثیر می گذارد. اگر مشکلی در خواص رزین پخت نهایی وجود نداشته باشد، سرعت واکنش را می توان با افزودنی های شتاب دهنده، مانند تری اتانول آمین، بنزیل متیل آمین (BDMA)، فنل مونونیل (monononyl phenol)، بنزیل الکل، تریس-دی متیل آمینو متیل) فنل (DMP-30) و یا سایر آمین های نوع سوم برطرف کرد. این افزودنی های شتاب دهنده همچنین می توانند به عنوان رقیق کننده های محافظ نیز عمل کنند، که یک سد محافظ در برابر جذب رطوبت در طول درمان ایجاد می کنند (در نتیجه احتمال سرخ شدن را کاهش می دهند). لازم به ذکر است که استفاده از شتاب دهنده ها می تواند مسمومیت، چالش های نظارتی، بو، زرد شدن و/یا کاهش عملکرد مکانیکی را ایجاد کند.⁴

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

نتیجه گیری

آمیدها عوامل پخت بدون آسیب به پلیمریزاسیون، تحمل بیشتری نسبت به شرایط بستر مرطوب دارند و مشکلات سرخ شدگی ایجاد نمی کنند. با این حال، آنها کندتر با ذخایر طولانی واکنش نشان می دهند و عملکرد پایین تر معمولاً مقاومت شیمیایی و سختی یکسانی را مانند عوامل پخت بر پایه آمین ایجاد نمی کند. اگر سطح عملکرد یک عامل پخت پلی آمید/آمیدوآمین قابل قبول باشد، این یک راه عالی برای محدود کردن مشکلات رژگونه است.

مراجع

- 1- J.P Bell, Reffner, J.A. and Petrie, S. Amine-cured epoxy resins: Adhesion loss due to reaction with air, Journal of Applied Polymer Science, 1977, 21: 1095–1102
- 2- B.L. Burton. Amine-blushing problems? No sweat! Huntsman Corp., presented at the Epoxy Resin Formulators' meeting, The Society of the Plastics Industry, fall 2001.
- 3- C.H. Hare. Protective Coatings: Fundamentals of Chemistry and Composition, Society for Protective Coatings, Pittsburg, PA, 1998, p. 210.
- 4- M. Tuchscherer. Amine Blush Testing: Elusive Mystery or Good Old-Fashioned Organic Chemistry, Protective Coatings Industry Journal, May 2012.
- 5- T. Dinnissen, Amine blushing and blooming of epoxy binder systems in protective coatings. Journal of Protective Coatings and Linings, 22(12), 2005.