

محاسبه جرم مولکولی و تعیین وزن اکی‌والان اپوکسی با طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون

Calculation of Molecular Weight and Epoxy Equivalent Weight by Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

مرتضی احسانی*، زینب فرهادی نژاد، داوود روناسی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

جرم مولکولی و وزن اکی‌والان اپوکسی جزء مهم‌ترین پارامترهای یک رزین اپوکسی محسوب می‌شوند. بدون تعیین این پارامترها، شناسایی نوع و خواص رزین اپوکسی امکان پذیر نیست. تاکنون، روش‌های گوناگونی نظیر کروماتوگرافی ژل تراوایی یا تیتراژ کردن برای شناسایی رزین‌های اپوکسی استفاده شده‌اند که یا نیازمند صرف وقت بسیار است یا نتایج آنها همراه با خطاست. در این مقاله به تعیین پارامترهای اساسی همچون درجه پلیمر شدن، وزن اکی‌والان اپوکسی، جرم مولکولی، عاملیت و درجه شاخه‌دار شدن رزین‌های اپوکسی با استفاده از روش سریع و دقیق طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون پرداخته شده است.

بسپارش
فصلنامه پژوهشی-آموزشی
سال دوم، شماره ۲،
صفحه ۲۱-۱۶، ۱۳۹۱
ISSN: 2252-0449

چکیده



مرتضی احسانی



زینب فرهادی نژاد



داوود روناسی

واژگان کلیدی

طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون، وزن اکی‌والان اپوکسی، تعیین جرم مولکولی، عاملیت رزین اپوکسی، درجه شاخه‌دار شدن

مقدمه

رزین‌های اپوکسی دارای ساختار متنوعی هستند. در همه این رزین‌ها وجود بیش از دو گروه آلفاپوکسی مشترک است. حلقه‌های اپوکسی که در انتهای زنجیر قرار گرفته‌اند، دارای قابلیت باز شدن به وسیله عامل پخت‌اند و در اصطلاح پخت می‌شوند. نوع عامل پخت نیز معین‌کننده خواص محصول نهایی است. بدین ترتیب، پیوند های عرضی در سرتاسر نمونه، میان زنجیرهای پلیمری تشکیل می‌شود که موجب استحکام و شکل‌گیری محصول نهایی می‌شود [۱،۲]. بنابراین، برای تعیین فرمول‌بندی مناسب برای پخت رزین اپوکسی، دانستن متوسط جرم مولکولی و وزن اکی والان اپوکسی ضروری است.

برای تعیین جرم مولکولی و وزن اکی والان اپوکسی می‌توان از روش‌هایی همچون کروماتوگرافی ژل تراوایی و تیتراژ رزین اپوکسی با محلول استیک اسید و پتاسیم برمید یا محلول پرکلرید اسید استفاده کرد. چنین روش‌هایی غالباً بسیار وقت‌گیر و همراه با خطا هستند. استفاده از فن طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون که روشی سریع و دقیق است، می‌تواند به عنوان جایگزین مناسبی برای این روش‌ها مطرح شود. فن طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون و کربن ۱۳ دارای قابلیت تعیین توالی‌های مونومری در پلیمر، کوپلیمر، کوپلیمر قطعه‌ای و ریزساختارهای پلیمری شامل نظم فضایی، پدیده آسایش و گروه‌های انتهایی هستند [۳-۵].

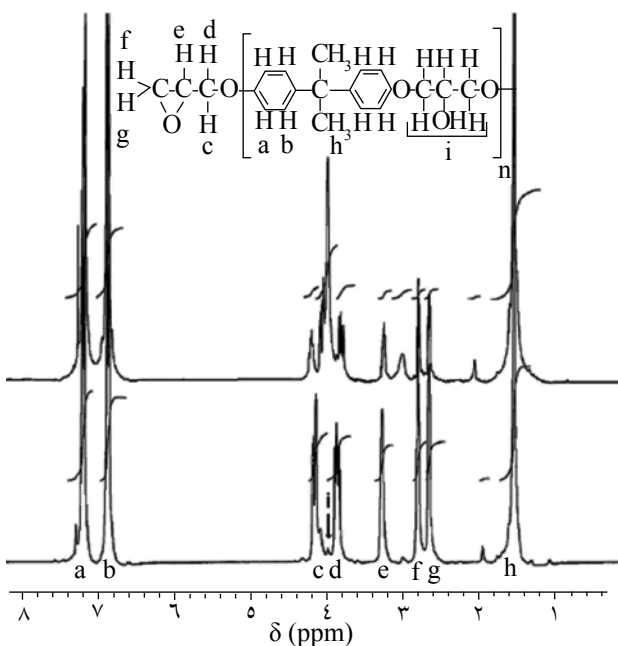
هر دو فن طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون و کربن ۱۳ می‌توانند برای شناسایی رزین‌های اپوکسی به کار روند [۳-۶]. برای شناسایی ترکیبات آلی و تعیین ساختار آنها اغلب ترجیح داده می‌شود، از روش طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته کربن ۱۳ استفاده شود. این موضوع، به دلیل علائم قوی‌تر و حساس تر ^{13}C NMR به طرز قرارگیری مونومرها در پلیمر نسبت به ^1H NMR است. از طرف دیگر، برای تعیین کمی پارامترهای مؤثر در شناسایی خواص و ویژگی‌های پلیمرها همچون جرم مولکولی، تعیین درجه شاخه‌دار شدن و غیره، استفاده از فن طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون مزیت بیشتری دارد [۷،۸]. قرار نگرفتن علائم ^1H NMR تحت تأثیر سایر هسته‌ها از جمله دلایل این موضوع است. به علاوه، علائم ظاهر شده در طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون حساسیت چندانی به سرعت آسایش دوقطبی‌ها ندارد. همچنین، انتقالات شیمیایی این طیف برای بعضی از گروه‌های خاص بهتر مشخص می‌شود. به طور کلی، نسبت علامت به نوفه در طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون وضعیت

بهتری دارد [۹-۶]. از آنجا که برای کارهای پژوهشی، علمی و فناوری تعیین دقیق مقدار متوسط درجه پلیمرشدن و همچنین عاملیت و وزن اکی والان اپوکسی ضروری است، در این مقاله به بررسی تعیین موارد یاد شده به وسیله فن طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن پرداخته شده است، برای این منظور، از رزین اپوکسی بر پایه بیس فنول A استفاده شده است، زیرا رزین اپوکسی دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A یکی از متداول‌ترین انواع رزین اپوکسی است که بیش از ۹۰ درصد از محصولات اپوکسی در دنیا بر پایه آن هستند و بیش از هر نوع اپوکسی دیگر به عنوان محصول تجاری عرضه شده است [۵-۳].

اساس روش طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته برای شناسایی رزین اپوکسی

برای معرفی این روش، ابتدا به طور کلی طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون یک رزین اپوکسی بر پایه بیس فنول A توضیح داده می‌شود و معادلات مربوط به دست می‌آید. سپس، نتایج تجربی پیش‌بینی شده با استفاده از طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون با نتایج نظری مقایسه می‌شود.

طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون یک رزین اپوکسی بر پایه بیس فنول A در شکل ۱ نشان داده شده است. همه پیک‌ها با



شکل ۱- طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون رزین اپوکسی بر پایه بیس فنول A [۳].

بزرگ‌تر از مقدار نظری یعنی $R_t = 1/33$ است. به این ترتیب می‌توان درجه پلیمر شدن را با استفاده از معادله (۳) به دست آورد:

$$n = \frac{R_p - R_t}{R_t} = \frac{R_p - 1.33}{1.33} \quad (3)$$

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، از پارامترهایی که برای شناسایی رزین‌های اپوکسی ضرورت دارد، وزن اکی‌والان اپوکسی (EEW) است. این مقدار عبارت از وزنی از رزین بر حسب گرم است که حاوی یک اکی‌والان اپوکسی باشد. وزن اکی‌والان اپوکسی را می‌توان با استفاده از معادله (۴) معین کرد:

$$EEW = 14n + 170 \quad (4)$$

در این معادله، n درجه پلیمر شدن است که از معادله ۳ به دست می‌آید. با استفاده از معادله ۵، می‌توان عبارتی به دست آورد که جرم مولکولی و درجه پلیمر شدن را به هم مرتبط می‌سازد:

$$\bar{M}_n = 285n + 340 \quad (5)$$

در این معادله، مقدار 340 مربوط به وزن اولیگومری با $n=0$ است و 285 جرم مولکولی واحد تکرار شونده دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A است. با کمی دقت می‌توان مشاهده کرد، جرم مولکولی تقریباً دو برابر وزن اکی‌والان اپوکسی است. البته در ادامه نشان داده می‌شود، این تقریب تنها برای رزین‌هایی با جرم مولکولی کم صحت دارد. با استفاده از معادله (۶) می‌توان عاملیت رزین اپوکسی را محاسبه کرد:

$$F_n = \frac{1}{R_p} \left[\frac{8(n+1)}{3} \right] = \frac{2.6}{R_p} \left[\frac{\bar{M}_n - 56}{284} \right] \quad (6)$$

در **جدول ۱**، مقادیر وزن اکی‌والان اپوکسی برای چند نمونه از رزین‌های اپوکسی به دست آمده به طور تجربی با مقادیر محاسبه شده با استفاده از طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون، مقایسه شده است.

با توجه به نتایج این جدول مشاهده می‌شود، هر چه جرم مولکولی رزین کمتر باشد، دقت داده‌های محاسبه شده بیشتر است. به علاوه همان‌طور که پیشتر ذکر شد، مقدار وزن اکی‌والان اپوکسی نصف مقدار جرم مولکولی است. البته هر چه جرم مولکولی کمتر باشد، این مطلب بیشتر مصداق دارد.

معادلات به دست آمده به طور تجربی بررسی شدند. برای این منظور، وزن اکی‌والان اپوکسی چند نمونه از رزین‌های اپوکسی بر

توجه به ساختار پایه رزین اپوکسی علامت‌گذاری شده و انتگرال آنها نیز با دستگاه اندازه‌گیری معین شده است. پیک‌های a و b که در ناحیه $7/1$ و $6/8$ ppm واقع شده‌اند، مربوط به پروتون‌های حلقه آروماتیک‌اند و پیک h که در ناحیه $1/6$ ppm قرار گرفته متعلق به پروتون‌های گروه متیل است. پیک‌های قرار گرفته در ناحیه $2/5$ تا $4/5$ ppm نشان دهنده گروه انتهایی گلیسیدیل هستند که با علائم d, e, f, g, c مشخص شده‌اند. پیک کوچکی که در $4/1$ ppm واقع شده و با علامت i مشخص شده است، متعلق به بخش آلیفاتیک رزین اپوکسی است. مشخص است، این پیک با افزایش جرم مولکولی یا به عبارت بهتر، در حالتی که n بزرگ‌تر از صفر باشد، نمایان می‌شود. بنابراین، با افزایش جرم مولکولی رزین شدت پیک i افزایش می‌یابد و از شدت پیک‌های مربوط به گروه‌های انتهایی گلیسیدیل کاسته می‌شود.

با استفاده از پروتون‌های مربوط به گروه آروماتیک (پیک‌های a و b) و گروه انتهایی گلیسیدیل (پیک‌های e, f و g) می‌توان درجه پلیمر شدن (n) را معین کرد. از این پیک‌ها به دلیل اینکه آنها در مکان‌های مجزا از هم قرار می‌گیرند و درهم تداخل نمی‌کنند، استفاده می‌شود. به علاوه، پیک‌های مربوط به این گروه‌ها به وسیله پیک‌های مربوط به بخش آلیفاتیک واحد تکرار شونده تحت تأثیر قرار نمی‌گیرند. بنابراین، برای به دست آوردن معادلاتی که درجه پلیمر شدن، وزن اکی‌والان اپوکسی و جرم مولکولی را به هم مرتبط می‌سازند، از انتگرال پیک‌های گروه‌های آروماتیک و گروه‌های انتهایی گلیسیدیل استفاده می‌شود. نسبت این انتگرال‌ها به ترتیب در معادلات (۱) و (۲) آمده است [۱۰، ۳]:

$$R_p = \frac{I_2}{I_1} \quad (1)$$

در این معادله، I_2 انتگرال پیک‌های a و b و شامل ۸ پروتون آروماتیک است و I_1 انتگرال پیک‌های e, f و g و شامل ۳ پروتون گروه انتهایی اپوکسی است. مقادیر I_1 و I_2 را می‌توان به طور مستقیم از طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون به دست آورد:

$$R_t = \frac{I_{2,t}}{I_{1,t}} \quad (2)$$

در این معادله، $I_{2,t}$ نشان دهنده تعداد پروتون‌های گروه آروماتیک (یعنی ۸ پروتون) و $I_{1,t}$ نشان دهنده تعداد پروتون‌های گروه انتهایی اپوکسی (یعنی ۶ پروتون) است. تقریباً تمام نمونه‌های رزین اپوکسی، شامل اولیگومری با $n < 0$ هستند. بنابراین، همواره

جدول ۱- مقایسه وزن اکی والان اپوکسی برای داده‌های تجربی و محاسبه شده از طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون [۱].

رزین‌ها	وزن مولکولی	تیتراژ کردن الف	NMR ب	داده‌های تأمین کننده ماده
رزین-a	۳۴۸	۱۷۴	۱۷۴	
رزین-b	۳۵۵	۱۷۷	۱۷۶	
رزین-c	۳۷۴	۱۸۷	۱۸۴	
آرالدیت GY250		۱۸۵	۱۸۷	۱۸۲-۱۹۲
DER331		۱۸۸	۱۹۰	۱۸۲-۱۹۲
رزین-d	۴۸۰	۲۴۲	۲۵۴	
DER661		۵۵۰	۶۰۷	۵۰۰-۵۶۰

(الف) مقادیر تجربی به دست آمده از تیتراژ کردن رزین با استفاده از استیک اسید- HBR و (ب) مقادیر محاسبه شده با استفاده از طیف H NMR.

پایه دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A با جرم مولکولی‌های متفاوت، با استفاده از تیتراژ کردن با محلول ۰/۱ نرمال پرکلریک اسید مطابق با استاندارد ASTM D1652 به دست آمد. سپس، طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون این نمونه‌ها نیز گرفته و مقادیر R_p ، R_t ، M_n ، R_n و F_n با استفاده از آن محاسبه شد. نتایج وزن اکی والان اپوکسی حاصل از روش تیتراژ کردن و مقادیر به دست آمده از طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون در **جدول ۲** آورده شده است.

تعیین درجه شاخه دار شدن با استفاده از فن طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون

برای تعیین درجه شاخه دار شدن در رزین‌های اپوکسی، راه‌های مختلفی وجود دارد. از روش‌های پرکاربرد برای این منظور، استفاده از فن طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون است. بر این

اساس که رزین اپوکسی با تری کلرواستیل ایزوسیانات واکنش داده و پیش و پس از واکنش از رزین، طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون گرفته می‌شود. از مقایسه طیف‌های حاصل و مشاهده تغییرات طیف طی انجام واکنش، درجه شاخه دار شدن محاسبه می‌شود [۲].

شکل ۲، ساختار یک رزین اپوکسی خطی، رزین اپوکسی شاخه دار شده و رزین اپوکسی خطی پس از واکنش با تری-کلرواستیل ایزوسیانات را نشان می‌دهد [۲]. **شکل ۳**، طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون رزین اپوکسی خطی نشان داده شده در شکل ۲، پیش و پس از واکنش با تری کلرواستیل ایزوسیانات را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل ۳ مشاهده می‌شود، تنها تفاوت رزین خطی، پیش و پس از واکنش، مربوط به پروتون گروه متیلیدین است که محیط شیمیایی آن تغییر کرده است. افزون بر این شکل ۳ نشان می‌دهد، پیش از واکنش رزین با تری کلرواستیل ایزوسیانات، پیک ظاهر شده در ۴/۱ ppm دارای انتگرال بیشتری نسبت به پیک واقع شده در ناحیه ۴/۳ ppm است. در حالی که پس از واکنش، انتگرال پیک ۴/۱ ppm مقدار کمتری از پیک ۴/۳ ppm دارد. به علاوه، در طیفی که پس از واکنش رزین با تری کلرواستیل ایزوسیانات گرفته شده است، یک پیک در ناحیه ۵/۵ ppm ظاهر شده است.

برای محاسبه درجه شاخه دار شدن، از انتگرال کاهش یافته استفاده می‌شود. این انتگرال عبارت از نسبت انتگرال پیک مورد نظر به انتگرال پیک استاندارد است. این انتگرال در معادله (۷) آمده است:

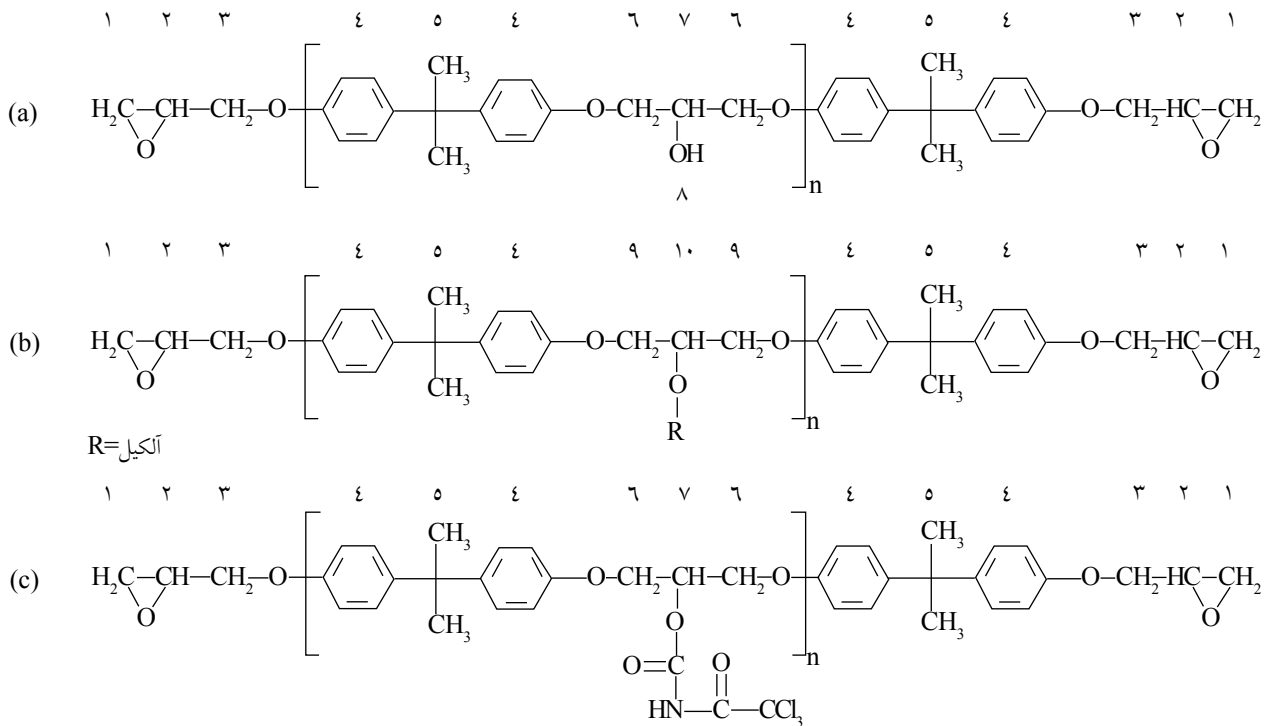
$$Z_k = \frac{A_k}{S} \quad (7)$$

در این معادله، Z_k نشان دهنده انتگرال کاهش یافته پیک k و A_k انتگرال پیک k است. انتگرال پیک استاندارد نیز از معادله (۸) به دست می‌آید:

جدول ۲- مقادیر وزن اکی والان به دست آمده از روش تیتراژ کردن و پارامترهای حاصل از طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون برای چند نمونه از رزین‌های اپوکسی.

رزین	R_p	R_t	n	F_n	M_n	EEW^1	EEW^2
EPO2	۴/۴۲	۱/۳۳	۲/۳۲	۲	۹۹۸/۸۸	۴۶۴	۴۹۹/۴۴
EPO3	۵/۱۹۸	۱/۳۳	۲/۹۱	۲	۱۱۶۶/۴۴	-	۵۸۳/۵۸۳
EPO4	۱/۴۵	۱/۳۳	۰/۰۹	۲	۳۶۵/۵۶	۱۷۶/۵۶	۱۸۲/۹۲
EPO5	۱/۴۶	۱/۳۳	۰/۰۹۷	۲	۳۶۸/۱۱۶	۱۸۳/۶	۱۸۴/۰۵۸

۱- حاصل از روش تیتراژ کردن و ۲- حاصل از طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون.



شکل ۲- ساختارهای مختلف رزین اپوکسی: (الف) خطی، (ب) شاخه‌ای و (ج) خطی پس از واکنش با تری کلرواستیل ایزوسیانات [۲].

همچنین، تعداد نقاط شاخه‌دار شدن در زنجیر اپوکسی نیز با معادله (۱۲) قابل محاسبه است:

$$r = f \frac{\bar{M}_n - 340.4}{284.4} \quad (12)$$

در این معادله، r نشان دهنده تعداد نقاط شاخه‌دار شدن، f نشان دهنده درجه شاخه‌دار شدن و \bar{M}_n متوسط جرم مولکولی رزین است [۴].

$$S = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{8} A_{\text{aromatic}} + \frac{1}{6} A_{\text{methylene}} \right) \quad (8)$$

در این معادله، A_{aromatic} و $A_{\text{methylene}}$ به ترتیب انتگرال پروتون‌های آروماتیک و متیلن هستند که با استفاده از رزونانس مغناطیسی هسته پروتون حاصل می‌شوند.

تعداد کل پروتون‌های متان با معادله (۹) به دست می‌آید [۴،۵]:

$$Z_{\text{methine}} = \frac{1}{5} (Z_{4.1} + Z_{4.3}) \quad (9)$$

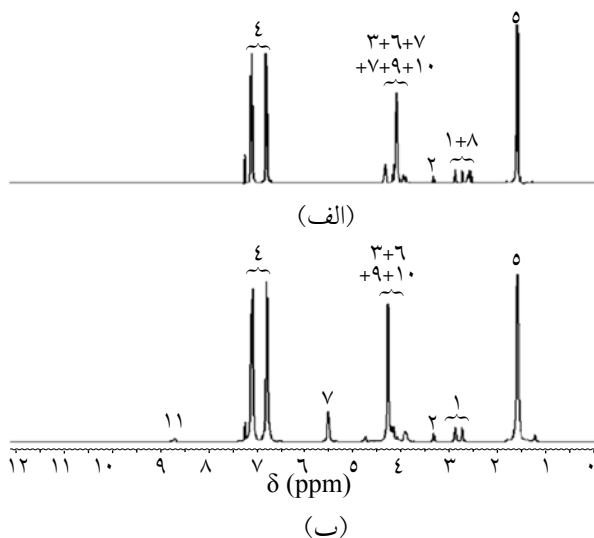
در این معادله، $Z_{4.1}$ و $Z_{4.3}$ به ترتیب مربوط به پیک‌های متیلن و متیلیدین پیش از واکنش با تری کلرواستیل ایزوسیانات است.

تعداد پروتون‌های متان در مولکول‌های شاخه‌دار (Z_{branch}) به شکل اختلاف بین Z_{methine} و انتگرال کاهش یافته پیک متیلیدین پس از واکنش با تری کلرواستیل ایزوسیانات با معادله (۱۰) تعریف می‌شود:

$$Z_{\text{branch}} = Z_{\text{methine}} - Z_{5.3} \quad (10)$$

که در این معادله Z_{methine} انتگرال کاهش یافته متیلیدین پس از واکنش است. بدین ترتیب، می‌توان درجه شاخه‌دار بودن را مطابق با معادله (۱۱) به دست آورد:

$$f = \frac{Z_{4.1} + Z_{4.3} - 5Z_{5.3}}{Z_{4.1} + Z_{4.3}} \quad (11)$$



شکل ۳- طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون رزین اپوکسی: (الف) پیش و (ب) پس از واکنش با تری کلرواستیل ایزوسیانات [۲].

این روش مشخص شد که وزن اکی‌والان اپوکسی نصف مقدار جرم مولکولی است. همچنین رزین اپوکسی با ماده تری‌کلرواستیل ایزوسیانات واکنش داده شد و طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون آن قبل و پس از انجام واکنش مورد بررسی قرار گرفت. به این ترتیب با استفاده از طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون، درجه شاخه‌دار شدن و تعداد نقاط شاخه دار شدن محاسبه شد.

در این مقاله با استفاده از طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون به محاسبه وزن اکی‌والان اپوکسی و تعیین جرم مولکولی پرداخته شد. برای این منظور، از پیک مربوط به هیدروژن‌های آروماتیک و هیدروژن‌های گروه انتهایی گلیسیدیل استفاده شد. با استفاده از

مراجع

1. Farhadinejad Z., Ehsani M., Momenbellah S., Saei-Shirazi M.M., Alavi S.M.B., and Borsi H., An Investigation of Thermal, Physical and Electrical Properties and Morphological Behavior on Nano Epoxy Composite Insulation, *IEEE Trans. Nanotechnol.*, **9**, 1-8, 2012.
2. Jahani Y. and Ehsani M., The Effects of Epoxy Resin Nano Particles on Shrinkage Behavior and Thermal Stability of Talc-Filled Polypropylene, *Polym. Bull.*, **49**, 619-629, 2009.
3. Garcia F.G. and Soares B.G., Determination of the Epoxide Equivalent Weight of Epoxy Resins Based on Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA) by Proton Nuclear Magnetic Resonance, *Polym. Test.*, **22**, 51-56, 2003.
4. Fuchslueger U., Stephan H., Grethera H.J., and Grasserbauer M., Branching in Epoxy Resins-analytical Aspects, *Polymer*, **40**, 661-673, 1999.
5. Bogdal D. and Gorczyk J., Microwave Assisted Synthesis and Determination of Chain Branching in Solid Epoxy Resins Using ¹H NMR Spectrometry, *Polymer*, **44**, 7795-7800, 2003.
6. Shit S.C. and Maiti S., Application of NMR Spectroscopy in Molecular Weight Determination of Polymers, *Eur. Polym. J.*, **22**, 1001-1008, 1986.
7. Grant D.M. and Paul E.G., Carbon-13 Magnetic Resonance II: Chemical Shift Data for the Alkanes, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2984-2990, 1964.
8. Lindeman L.P. and Adams J.Q., Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry. Chemical Shifts for the Paraffins through C9, *Analyt. Chem.*, **43**, 1245-1252, 1971.
9. Kricheldorf H.R., Jonte J.M., and Berl M., Poly lactones 3. Copolymerization of Glycolide with L-lactide and other Lactones, *Makromolek. Chem. Suppl.*, **12**, 25-38, 1985.
10. Gulino D., Galy J., and Pascault J.P., Etude des Prépolymères Époxydes par Chromatographie et ¹H NMR à 350 MHz, *Makromol. Chem.*, **184**, 411-, 1983.