شناسایی آمیزه‌های قالبگیری پودری

Characterization of Powder Molding Compounds (PMC)

سید مجتبی میرعابدینی*، حسن عربی

تهران، پژوهشگاه پلیمر ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۷۷/۶/۸۰، پذیرش: ۸۰/۱۱/۷

چکیده

در این پژوهش پوششهای پودری مورد استفاده در کامپوزیتها با روش درون قالبی از طریق شناسایی سویه‌های ورودی و همچنین با در نظر گرفتن خواص فیزیکی و شیمیایی لازم بررسی شد. بدین ترتیب که ابتدا سویه‌های اصلی با استفاده از روشهای دستگاهی ساترفیوژ، طیف سنجی زیر قرمز (IR)، گرمانسنجی پویشی تفاضلی (DSC) و طیف سنجی پرتو ایکس بررسی شد. سپس با استفاده از روش اختلاط مذاب ذرات پودر تهیه گردید و پس از تهیه نمونه‌های پوشش داده شده به روش معمولی و درون قالبی، آزمونهای کنترل کیفی و کمی و بررسی زمان گرمایی، حجم سرخ سایع نشان می‌دهد که پودرهای تهیه شده برنامه ریزی نسبتاً از لحاظ خواص نوری و عدم چسبندگی به سطح قالب بر پودرهای اپوکسی برتری دارند. به علت وجود بر همکنش شیمیایی بین گروههای فعال در رزین اپوکسی با سطح فلزی قالب، رزینهای اپوکسی برای تهیه این نوع پودر توصیه نمی‌شوند.

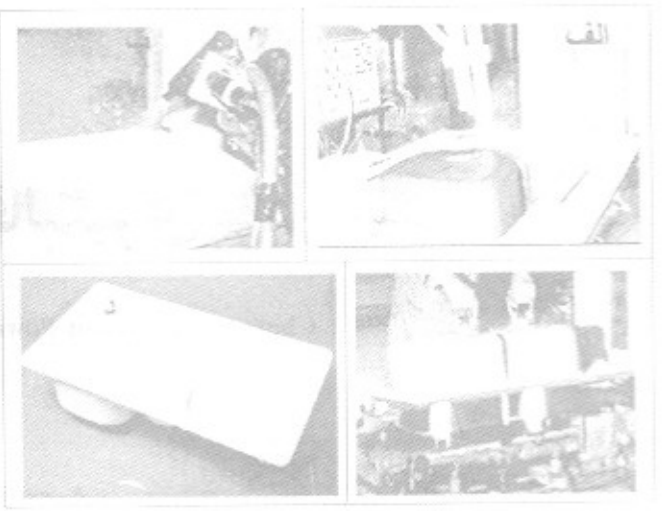
واژه‌های کلیدی: پوشش پودری، ترکیب قالبگیری، کامپوزیت، اختلاط مذاب، رزین اپوکسی

Key Words: Powder Coating, Molding Compound, Composite, Melt Mixing, epoxy resin

مقدمه

در صنعت کامپوزیت از دیرباز دستیابی به قطعه‌ای با خواص مکانیکی قابل قبول که بتواند جایگزینی مناسب برای فلز باشد، مورد توجه بوده است. سطح نسبتاً ناهمگن کامپوزیتها زمینه را برای استفاده از پوششهای پودری فراهم کرده است. با اعمال لایه‌ای از ماده چسبناکی روی قطعه ساخته شده از کامپوزیت می‌توان علاوه بر داشتن خواص مورد انتظار از قطعه کامپوزیتی خواصی از قبیل زیبایی، صافی سطح و تنوع رنگ را بدست آورد. یکی از روشهایی که با بکار بردن آن می‌توان بافت قطعه کامپوزیت و اعمال پوشش را همزمان داشت، استفاده از پوششهای پودری درون قالبی یا به بیان دیگر آمیزه‌های قالبگیری پودری (PMC) است. این آمیزه‌ها مواد فعال پودری شکل بر پایه رزینهای پلی متر میر نشده با مونومرهای ویژه‌ای هستند که روی سطح قالب گرم افشانده شده و سپس سریعاً روی دیواره قالب دوب می‌شوند. پس از تزریق مواد اولیه قطعه کامپوزیت به صورت آمیزه قالبگیری آماده (Bulk Molding Compound, BMC) به آمیزه

* عهده‌دار مکاتبات، نامگیر: M.Mirabedini@proxy.ipt.ac.ir



شکل ۱ - مراحل تهیه قطعه کامپوزیتی با استفاده از آمیزه قالبگیری پودری (PMC): الف) افشاندن الکتروستاتیک پودر به دیواره خارجی قالب، ب) افشاندن الکتروستاتیک پودر به دیواره داخلی قالب، ج) جدا کردن قطعه تکمیل شده از قالب و د) قطعه نهایی پس از جدا شدن از قالب.

قالبگیری ورقه‌ای (Sheet Molding Compound, SMC) و بسته شدن درب قالب، لایه پودر (مذاب) ازروی دیواره قالب روی سطح قطعه منتقل می‌شود و سپس پخت نهایی انجام می‌گیرد. در شکل ۱ مراحل تکمیل قطعه کامپوزیت با PMC نشان داده شده است.

مزایای اعمال لایه نهایی به روش PMC بر روش متداول پایه حلالی یا پایه آبی عبارت است از رعایت مسائل زیست محیطی و اقتصادی، امکان تهیه قطعاتی با زیبایی و براقیت بیشتر و همچنین صافی سطح بهتر.

مسائل زیست محیطی. آلودگی در اثر انتشار حلال و مواد شیمیایی، کاهش ذخایر مواد اولیه و سایر مسائل اقتصادی، اجتماعی و بوم‌شناسی باعث شده است که در صنایع پوششهای سطح در دو دهه اخیر تحولات گسترده‌ای صورت پذیرد [۵-۱]. صنایع پوششهای سطح یکی از صنایع مهم آلاینده محیط زیست بشمار می‌روند. آمار و ارقام نشان می‌دهند که [۲] سالانه حدود ۳۰میلیون تن رنگینه در دنیا تولید و مصرف می‌شود، تنها در اروپا سالانه حدود ۲ میلیون تن حلال مربوط به رنگینه‌ها و جوهرهای چاپ در محیط زیست منتشر می‌گردد. این نکته به اثبات رسیده است که حلالهای هیدروکربنی اثر اکسید کنندگی روی لایه اتمسفر دارند و همچنین باعث تسریع تخریب لایه ازون می‌گردند [۳]. علاوه بر موارد ذکر شده، مصرف کمتر مواد اولیه باعث شده است که پوششهای پودری بطور قابل ملاحظه‌ای مورد توجه قرار گیرند.

در سالهای اخیر استفاده از پوششهای پودری در صنایع قالبگیری رونق وتوسعه فراوانی پیدا کرده است [۵،۶]. رزینهای پلی استر هیدروکسیل‌دار رایجترین رزینهای مورد استفاده در این صنایع‌اند. پخت این نوع پوشش بر اساس پلیمرشدن رادیکال آزاد و با استفاده از پروکسید یا شتاب دهنده صورت می‌گیرد. در سیستم‌های پخت شونده‌ای که بطور مستقیم در معرض محیط قرار می‌گیرند مسئله ممانعت اکسیژن که در این نوع واکنشهای پخت اهمیت بسزایی دارد، استفاده از آنها را در پوششهای سطح محدود می‌کند، زیرا پوششهای سطح در هنگام پخت در تماس مستقیم با هوا هستند. در پوششهای پودری درون قالبی این مسئله تا حدودی رفع می‌شود، زیرا شبکه‌ای شدن پودر روی سطحی که در تماس با دیواره قالب است انجام می‌گیرد [۷-۵]. به همین دلیل، این نوع سیستم به عنوان لایه نهایی روی سطوح تهیه شده به روش SMC کاربرد ندارند.

رزینهای پلی استر مورد استفاده در پوششهای پودری درون قالبی تفاوت چندانی با رزینهای بکار رفته در تهیه مواد کامپوزیت ندارند. اختلاف این دو سیستم از آنجا ناشی می‌شود که در تهیه آمیزه قالبگیری پودری از مواد صد درصد جامد استفاده می‌گردد، بنابراین کاربرد استیرن و سایر ترکیبات مایع در این نوع آمیزه‌ها منتفی می‌شود. رزینهای مورد استفاده معمولاً خطی و سیر نشده‌اند وعدد هیدروکسیل آنها بین ۵۰ تا ۱۲۰، عدد اسیدی آنها کمتر از ۱۰ و درجه سیرنشدگی این مواد بین ۱/۵ و ۳/۷۵ مول پیوند دوگانه برای ۱۰۰۰ گرم پلی‌استر است.

پوششهای پودری مورد استفاده در صنایع قالبگیری از مونومرهای با گروههای عاملی بیشتر از دو، رنگینه و مواد افزودنی مانند آغازگرها و عوامل جداکننده از سطح قالب، عامل ترازبندی (Levelling agent) سطح و پایدار کننده‌ها تشکیل می‌شود. ضخامت لایه‌پوشش‌پودری‌روی‌دیواره‌قالب بین ۵۰ تا ۸۰۰ میکرون متغیر است.

دمای ذوب مونومرهای مورد استفاده در ترکیب باید حداقل ۲۵ درجه سانتیگراد بالاتر از دمای اعمال پودر باشد. با افزایش چگالی گروههای عاملی در ترکیب پوششهای پودری میزان چگالی شبکه‌ای شدن افزایش پیدا می‌کند. مونومرهای مناسب در این نوع پوشش عبارتنداز:تری آلیل سیانید،تری آلیل ایزوسیانید،تری متیل پروپان،تری آکریلات وتری آلیل‌تری متیلات.

کاتالیزورهای مورد استفاده برای پخت ترکیبات سیر نشده زیر گروه ترکیبات پروکسید مانند هیدروپروکسید و کتون پروکسیدند. مقداراین ترکیبات بین ۰/۵ تا ۱/۵ درصد وزنی پیوند دهنده سیر نشده متغیر است. از ترکیبات نمکهای کبالت ترشیو آمین به عنوان شتاب دهنده استفاده می‌شود [۴].

دراین پژوهش، با استفاده از مراجع موجود [۸-۶] و همچنین آزمون نمونه وارداتی و بکارگیری یکی از روشهای مورد استفاده در

جدول ۱ - مشخصات مواد اولیه مصرفی.

مواداولیه	نام تجاری	شرکت سازنده
رزین پلی‌استر	ALFT ۷۴۵ عدد اسیدی: ۵mg KOH عددهیدروکسیل: ۳۵mg KOH	هوخست
	AN ۷۲۲ عدد اسیدی: ۷mg KOH عددهیدروکسیل: ۵۵mg KOH	هوخست
رزین اپوکسی	EP ۳۰۴	هوخست
تیتان‌دیوکسید	RR۲ فنلاندی	فنلاندی
رزین پلی‌استر	XL۴۶۵	هوخست
روی استئارات	نوع آزمایشگاهی	مرک
موم پلی‌اتیلن	PE۵۲۰	هوخست
بنزوئین پروکسید	نوع آزمایشگاهی	آلدریچ
کاتالیزور پخت	BYK۳۶۰	BYK

تهیه پودر، بهینه سازی فرمولبندی آمیزه قالبگیری پودری بررسی شده است.

تجربی

مواد

نمونه پودر تجاری بر پایه رزین پلی استر PMC از شرکت چینی‌سان تهیه شد. مشخصات سایر مواد مورد استفاده در جدول ۱ نشان داده شده است.

دستگاهها

آزمونهای گرماسنجی با استفاده از DSC-TG مدل STA ۶۲۵ ساخت شرکت انگلیسی پلیمرلاب در اتمسفر نیتروژن و سرعت گرمادهی ۵ °C/min انجام گرفت. برای آزمونهای طیف سنجی دستگاههای طیف سنجی زیر قرمز (IR) مدل PU ۹۷۱۲ و زیر قرمز استقال فوریه (FTIR) مدل IFS ۴۸ ساخت شرکت بروکر بکار گرفته شد. برای اختلاط مذاب از دستگاه روزنران دو پیچه مدل Dr Collion، برای آسیاب کردن پودر از دستگاه آسیاب سوزنی و برای تعیین اندازه ذرات و توزیع آنها از دستگاه Robat Sifter مدل PS ۸۵ استفاده گردید. برای افشاندن پودر از دستگاه افشانه الکتروستاتیک STAJET ۴۰۵ استفاده شد.

روشها

گرچه پوششهای پودری را می‌توان با اختلاط فیزیکی مواد اولیه بدست آورد، ولی بهترین نتیجه با روش اختلاط مذاب حاصل می‌شود. از این رو، در این پژوهش از روش مذکور برای تهیه پودر استفاده شد. بدین‌ترتیب که مواد اولیه ابتدا به صورت خشک با یکدیگر مخلوط می‌شوند. سپس، در روزنران ترجیحاً دو پیچه [۹]، به مخلوط مذاب یکنواخت تبدیل می‌گردند. در پی آن مواد خروجی از روزنران از میان غلتکهای آب سرد عبور داده می‌شوند. مواد سرد شده به صورت تراشه و در آسیاب به پودر تبدیل می‌شوند.

ابتدا با استفاده از روش تجزیه دستگاهی، فرمولبندی تقریبی پودر وارداتی معین شد. سپس، با درنظر گرفتن فرمولبندیهای ارائه شده در مراجع [۹-۶] فرمولبندی پایه تهیه گردید. با استفاده از روش اختلاط مذاب دو نوع پودر قالبگیری برپایه رزینهای پلی استر و ایوکسی تهیه و سرانجام برخی از خواص پوششهای تهیه شده از این پودرها در مقایسه با پودرهای تجاری بررسی شد.

تعیین ساختار شیمیایی رزین پودر نمونه

۵ g از پودر قالبگیری با ۲۵ ml حلال متیل‌اتیل‌کتون (MEK) رقیق شد. سپس، به کمک دستگاه سانتریفوژ با ۴۵۰۰ rpm و به مدت ۳۰ دقیقه مواد جامد (رنگدانه) ته نشین و جدا شد. بخش بالایی محلول به یک شیشه ساعت منتقل شد و پس از تبخیر حلال موجود، ترکیب به صورت غشای نازکی در درون شیشه ساعت باقی ماند. سپس این غشا توسط تیغه فلزی جدا و از آن طیف IR تهیه گردید.

تعیین مقدار و نوع رنگدانه‌های معدنی

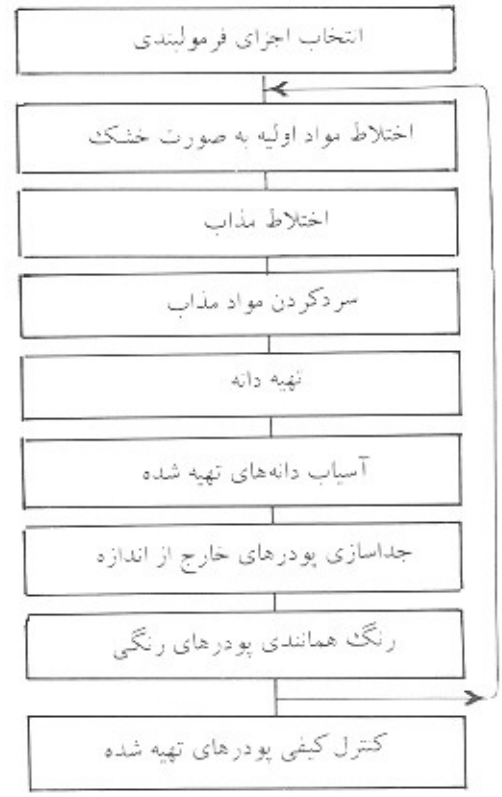
مقدار معینی از پودر (حدود ۲g) پس از توزین به مدت ۲ ساعت در کوره‌ای با دمای ۷۰۰ °C قرار گرفت و سپس به مدت ۳۰ دقیقه در ظرف دسیکاتور قرار داده شد و دوباره وزن گردید. برای افزایش دقت، این آزمایش سه بار تکرار شد. برای تعیین رنگدانه‌های موجود در آمیزه از خاکستر باقیمانده طیف پرتو ایکس برداشت شد.

تهیه پودر به روش اختلاط مذاب

در شکل ۲ نمودار جریان پوششهای پودری به روش اختلاط مذاب نشان داده شده است.

انتخاب مواد اولیه و ارائه فرمولبندی

یکی از مراحل اساسی در حصول خواص مناسب، انتخاب صحیح و میزان مناسب از مواد اولیه آمیزه پوشش است. خواص مورد انتظار از پوشش و آشنایی با ساختار فیزیکی و شیمیایی مواد اولیه دستیابی به



شکل ۲ - نمودار جریان تهیه پوششهای پودری به روش اختلاط مذاب.

فرمولبندی مناسب را آسان می‌کند.

اختلاط مواد اولیه

خوراک یکنواخت مواد اولیه برای روزنران (اختلاط مذاب)، در مخلوط‌کن دو جداره تهیه می‌شود. باید دقت کرد که در طی فرایند اختلاط گرما تولید نشود، زیرا گرما موجب نرم شدن جزء رزینی و شروع واکنشهای پخت می‌گردد. مواد افزودنی مایع را می‌توان در این مرحله یا همراه با رزین به صورت بچ اصلی درآورد و در مرحله اختلاط مذاب به ترکیب اضافه کرد. اختلاط مواد در مخلوط کن دوجداره با ۳۰۰۰rpm و به مدت ۱۰min انجام گرفت.

اختلاط مذاب

دراین مرحله مواد اولیه رزینی ذوب و بطور کامل اطراف مواد جامد (رنگدانه و رنگدانه یارها) را احاطه می‌کند. هر چقدر اختلاط بهتر و خیس کردن ذرات رنگدانه با جزء رزینی کاملتر صورت گیرد، خواص مکانیکی و مقاومتی پوشش نهایی از قبیل براقیت،انعطاف‌پذیری و پشت پوشی بهتر خواهد بود.

دمای روزنران بین ۱۰۰ تا ۱۲۰°C و زمان اقامت مواد در آن بین ۰/۵ تا ۲ دقیقه تنظیم شد. گرادیان گرمایی روزنران در جدول ۲

در مرحله اختلاط مذاب، بنابرواکنش پذیری سیستم و دمای روزنران، ۵ تا ۱۰ درصد از واکنشهای پخت انجام می‌شود. بنابراین، برای به حداقل رساندن واکنشهای پیش پخت پس از اختلاط مذاب و به منظور کاهش میزان واکنشهای پخت ناخواسته، مواد خروجی از روزنران بسرعت از میان یک جفت غلتک حاوی آب سرد عبور داده شد و به علت تردی وشکنندگی، مواد سرد شده خروجی از غلتک به تراشه‌هایی با شکلهای نامنظم تبدیل شد.

آسیاب کردن دانه‌های تهیه شده

دانه‌های تهیه شده را می‌توان به کمک آسیابهای چهشی، سوزنی،چکشی و دور بالا به پودر تبدیل کرد. بعضی از این آسیابها مجهز به غربال‌اند و پس از عبور پودر می‌توانند ذرات پودر خارج ازاندازه مناسب را به آسیاب برگردانند.

در این پژوهش از آسیاب سوزنی استفاده شد و به دلیل اینکه این نوع آسیاب مجهز به غربال نیست، آسیاب کردن دوبار تکرار شد. سپس، با استفاده از غربالهای استوانه‌ای با مشهای ۱۰۰ تا ۴۰۰ جداسازی ذرات پودر خارج از اندازه‌های ۱۵۰ - ۲۰۰μ انجام گرفت. با تنظیم سرعت خوراک دهی به آسیاب می‌توان اندازه ذرات بدست آمده را تغییر داد، یعنی باکاهش دبی ورودی به آسیاب می‌توان به ذرات ریزتری دست یافت. اندازه ذرات و توزیع تقریبی آن با دستگاه Rotat Stifter معین گردید.

تعیین خواص کمی و کیفی پوشش

خواص کمی پوشش

رفتار گرمایی و فرایند پخت پودر مرجع و پودرهای ساخته شده با استفاده از DSC و در اتمسفر نیتروژن و سرعت گرمادهی 5°C/min و نیز ساختار شیمیایی پودرهای تهیه شده و مرجع با استفاده از دستگاههای طیف‌سنجی‌زیرقرمز(IR) و زیر قرمز انتقال فوریه (FTIR) انجام گرفت.

خواص کیفی پوشش

برای تعیین خواص نوری، شیمیایی و مکانیکی پودر ساخته شده، ابتدا

جدول ۲ - گرادیان گرمایی تنظیم شده برای روزنران.

منطقه گرمایی	دما (°C)
۱	۹۵
۲	۱۰۰
۳	۱۱۰
۴	۱۱۰

جدول ۳ - مشخصات آزمونهای نوری، مکانیکی و شیمیایی بنابر استاندارد ASTM.

آزمون	روش	نحوه ارزیابی	استاندارد ASTM
براقیت	پس از درجه‌بندی دستگاه، اندازه‌گیری در زاویه‌های ۲۰، ۶۰ و ۸۵ درجه	اندازه‌گیری زاویه بر حسب درجه	D ۵۲۳
چسبندگی	ایجاد دو مجموعه پنجتایی برش متقاطع روی سطح پوشش نمونه، اعمال نوار چسب‌روی سطوح مربع شکل ایجاد شده و جداکردن چسب با سرعت ثابت	معیار چسبندگی، تعداد خانه‌ها یا مربعهای جدا شده از پوشش به کمک چسب است. GT۰ بهترین چسبندگی و GT۵ بدترین چسبندگی است.	D ۳۳۵۹
سختی پاندولی	اعمال روکش روی سطح شیشه و به‌حرکت درآوردن آونگ پاندولی روی سطح	زمان توقف آونگ پاندولی(زمان بیشتر نمایانگر سختی بیشتر است)	D ۴۳۶۶
پوشش باقیمانده روی سطح قالب	پس از بازکردن درب قالب، میزان پوشش باقیمانده روی سطح بررسی می‌شود.		

پودر به وسیله افشانه الکتروستاتیک روی سطوح آهنی چربی‌گیری شده (با جلال استون) و سطح داخلی قالب آزمایشگاهی افشانده شد. سپس آزمونهای چسبندگی، براقیت، سختی و مقاومت در برابر اسید، قلیا و حلال روی نمونه‌های یاد شده انجام گرفت. در جدول ۳ روشهای انجام آزمونهای نوری، مکانیکی و شیمیایی بنابر استانداردهای ASTM آورده شده است.

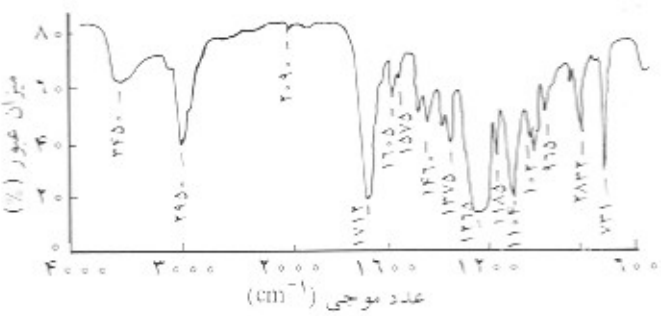
مقاومت در برابر مواد شیمیایی، حلال و مه نمک طبق استانداردهای ASTM به شرح زیر انجام گرفت.

مقاومت در برابر اسید: D۳۲۶۰، مقاومت در برابر قلیا: D۱۶۴۷، مقاومت در برابر ضربه: D۲۷۹۴ و آزمون مه نمک: B۱۱۷.

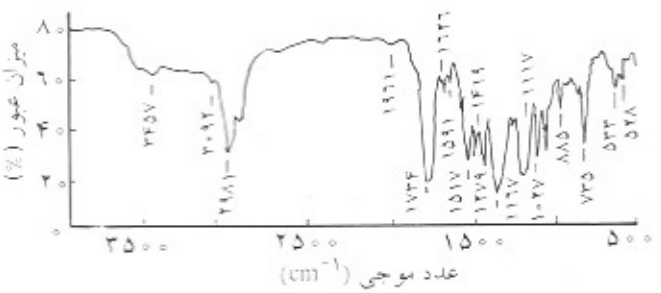
نتایج وبحث

تعیین فرمولبندی تقریبی نمونه تجاری

الف - تعیین ساختار مولکولی رزین: طیفهای زیر قرمز (FTIR, IR)



شکل ۳ - طیف زیر قرمز IR از رزین جدا شده نمونه پودر تجاری.



شکل ۴ - طیف زیر قرمز انتقال فوریه رزین ALFT ۷۴۵.

مربوط به رزین جدا شده از نمونه تجاری و رزین ALFT ۷۴۵ در شکلهای ۳ و ۴ نشان داده شده است. با توجه به طیف زیر قرمز رزین ALFT ۷۴۵ و همچنین مشخصه‌های گزارش شده برای رزین پلی‌استر

جدول ۴ - نتایج تجزیه عنصری خاکستر باقیمانده از سوزاندن نمونه پودر تجاری.

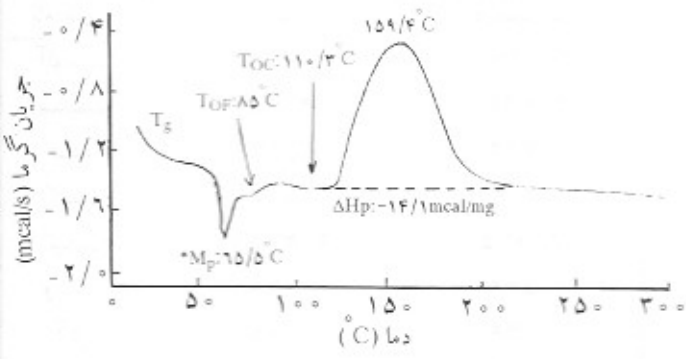
نام عنصر	درصد عنصری	درصد اتمی
آلومینیم	۰/۶۹۰	۱/۱۱۱
سیلیسیم	۲/۰۵۴	۳/۱۷۱
فسفر	۰/۱۳۰	۰/۱۸۲
کلسیم	۰/۱۸۷	۰/۲۰۳
تیتانیم	۱۰۳/۵۸۷	۹۳/۸۷۵
وانادیم	۰/۶۱۳	۰/۵۲۲
آهن	۰/۱۷۰	۰/۱۳۹
مس	۴۲۵ ppm	۰/۰۲۹
روی	۱/۰۲۷	۰/۶۸۲

جدول ۵ - فرمولبندی تقریبی پودر تجاری و چند فرمولبندی پیشنهاد شده بر پایه رزینهای پلی‌استر (۱ و ۲) و پلی‌استر/اپوکسی (۳ تا ۵).

فرمولبندی	پودر تجاری	۱	۲ دستورکار نهایی	۳	۴	۵ دستورکار نهایی
مواد اولیه	%Wt	%Wt	%Wt	%Wt	%Wt	%Wt
پلی‌استر سیر نشده بلوری	۵۵-۶۰	---	---	---	---	---
ALFT۷۴۵	---	۵۶/۰	۵۱/۶	---	---	---
ALFT۷۲۲	---	---	---	۲۸/۰	۲۸/۵	۲۹/۰
EP۳۰۴	---	---	---	۳۵/۰	۳۵/۵	۳۶/۰
XL۴۶۵	---	۷/۷	۱۲/۱	---	---	---
TiO_2RR_2	۲۵-۳۰	۳۰/۰	۳۰/۰	۲۸/۰	۲۸/۰	۲۸/۰
سیلیسیم اکسید	۱-۲					
BYK ۳۶۰	---	۱/۰	۱/۰	۲/۰	۲/۰	۲/۰
روی استئارات	۳-۵	۵/۰	۵/۰	۲/۵	۲/۰	۱/۵
بنزوئین	۱	۰/۳	۰/۳	۱/۰	۱/۰	۱/۰
موم پلی‌اتیلن	---	---	---	۳/۵	۳/۰	۲/۵
درصد کل مواد	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰

[۱۰] طیف رزین تجاری را می‌توان تفسیر کرد. براین اساس، رزین نمونه تجاری برپایه پلی‌استر گرماسخت سیر نشده بلوری تشخیص داده شد.

ب - تعیین نوع و میزان رنگدانه‌های بکار رفته در فرمولبندی: با انجام آزمون سوزاندن مشخص شد که ۳۰-۲۵ درصد کل ترکیب پوشش اجزای معدنی (رنگدانه و رنگدانه یار) با انحراف از معیار ۲/۵ است. در جدول ۴، تجزیه عنصری خاکستر باقیمانده از نمونه تجاری نشان داده شده است. رنگدانه تیتان دیوکسید جزء اصلی ترکیب و عناصر سیلیس و روی در ترکیب مربوط به رنگدانه یار سیلیسیم اکسید و ترکیب



* دمای ذوب ترکیب

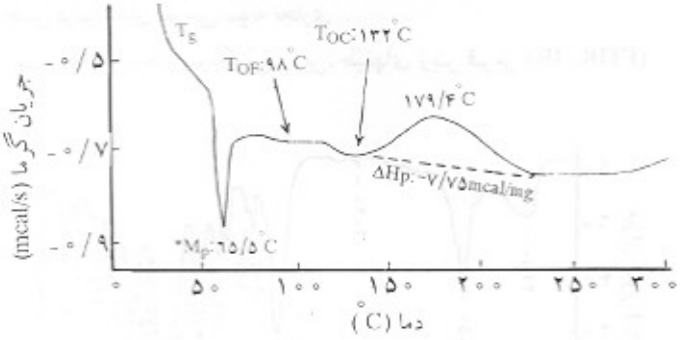
شکل ۵ - گرمانگاشت DSC پودر تجاری.

جداکننده از سطح قالب روی استئارات است.

پس از تجزیه تقریبی نمونه برای دستیابی به فرمولبندی بهینه آمیزه‌های زیر تهیه شد. جدول ۵ چند فرمولبندی برای تهیه نمونه‌ای با خواص مطلوب رانشان می‌دهد. در این جدول دو فرمولبندی برای پودر پلی استر و سه فرمولبندی برای پودر اپوکسی / پلی‌استر ارائه شده است.

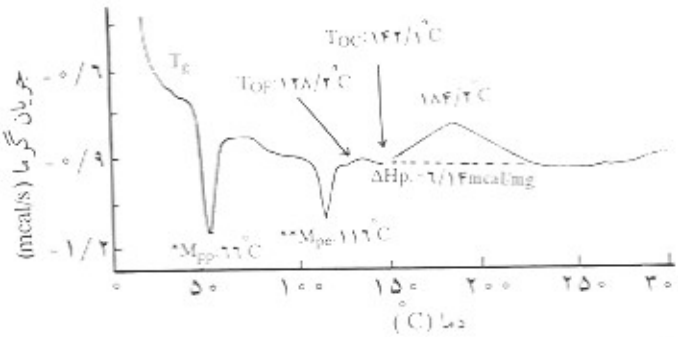
رفتارگرمایی آمیزه قالبگیری پودری

DSC از روشهای تجزیه گرمایی است که آثار گرمایی ناشی از تغییرات



* دمای ذوب ترکیب

شکل ۶ - گرمانگاشت DSCپودر تهیه شده بر پایه رزین پلی استر (فرمولبندی ۲).



* دمای ذوب جزء پلی‌استری ترکیب، ** دمای ذوب جزء اپوکسی ترکیب

شکل ۷ - گرمانگاشت DSC پودر تهیه شده بر پایه رزین پلی‌استر /اپوکسی (فرمولبندی ۵).

فیزیکی و شیمیایی نمونه را به صورت تابعی از دما نشان می‌دهد. نتایج حاصل از آزمون DSC درشکلهای ۵ تا ۷ نشان داده شده است. نقاط ویژه منحنی که با علامتهای T_{OF}، T_M، T_g و T_{OC} نشاندار شده‌اند، بیانگر دماهای انتقال شیشه‌ای، ذوب، آغاز روان شدن پودر مذاب و آغاز واکنشهای پخت است. مساحت زیر منحنی گرماده در طیفهای فوق، نمایانگر آنتالپی واکنشهای پخت است و می‌توان فرض کرد که کل ناحیه زیر پیک (ΔH_t)، معادل کل اثر گرمایی فرایند است [۱].

با توجه به نتایج آزمون DSC نمونه‌های تهیه شده ۲ و ۵ بیشترین میزان پخت و مناسبترین رفتار گرمایی را نشان دادند. به همین منظور، این دو فرمولبندی به عنوان دستور کارهای نهایی در نظر گرفته شدند. نتایج تجزیه گرمایی در جدول ۶ خلاصه شده است.

نتایج آزمون DSC نشان می‌دهد که پودر تجاری در دمای پایینتری نسبت به نمونه‌های تهیه شده شروع به روان شدن می‌کند. همچنین، واکنشهای پخت پودر تجاری در دمای کمتری آغاز می‌شود. با بررسی آنتالپی واکنشهای پخت مشخص می‌شود که پودر تجاری واکنش‌پذیری بیشتری نسبت به نمونه‌های ساخته شده دارد. پودر تجاری و پودر تهیه شده بر پایه رزین پلی استر مدت زمان بیشتری را برای روان شدن در اختیار دارند. این خصوصیت علاوه بر اینکه نشان دهنده واکنش‌پذیری کم رزین باعامل سخت کننده در زمان اختلاط مذاب است، بلکه بیانگر این است که زمان بیشتری در اختیار پوشش برای ترازبندی و صافی سطح بهتر و نفوذ بیشتر اجزای پودر و کامپوزیت در یکدیگر و در نتیجه جدایی بهتر از سطح قالب در زمان تشکیل فیلم است.

اندازه ذرات پودر و نحوه توزیع آنها

جدول ۷ و شکل ۸ اندازه ذرات و نحوه توزیع آنها رابرای سه نوع پودر مورد آزمایش نشان می‌دهد. به علت ماهیت خاص فرایند تشکیل فیلم، اندازه ذرات پودر نقش مهمی را در تعیین خواص ترازبندی سطح پوششهای پودری دارد. در پوششهایی با اندازه ذرات بزرگ، ترازبندی مناسبی در سطح فیلم ایجاد نمی‌شود. با افزایش چگالی (فشردگی) ذرات می‌توان بر مشکلاتی مانند ایجاد حفره در فیلم، ته سنجاقی شدن، اثر

جدول ۶ - نتایج بدست آمده از گرمانگاشتهای DSC نمایانگر تغییرات خواص فیزیکی و شیمیایی پودر بر حسب دما (°C).

پودر مورد آزمون	پودر تجاری	پودر بر پایه پلی‌استر	پودر بر پایه پلی‌استر /اپوکسی
دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)	<۵۰	<۵۰	<۵۰
دمای دوب پودر	۶۵/۵	۶۶/۵	*۱۱۶/۶۵
آغاز روان شدن پودر مذاب T_{OF}	۸۵	۹۸	۱۲۸
آغاز واکنشهای پخت T_{OC}	۱۲۰	۱۳۷	۱۴۲
** زمان روان شدن پودر در حالت مایع بر حسب دقیقه	۷	۶/۸	۵/۸
آنتالپی واکنشهای پخت پودر (ΔHp)	-۱۴/۱ mcal/mg	-۷/۷۵ mcal/mg	-۶/۱۴ mcal/mg

* اعداد ۶۵ و ۱۱۶ به ترتیب نمایانگر دماهای ذوب اجزای پلی‌استر و اپوکسی ترکیب است.

** اختلاف T_{OF} و T_{OC} متناسب بر سرعت گرمادهی پودر.

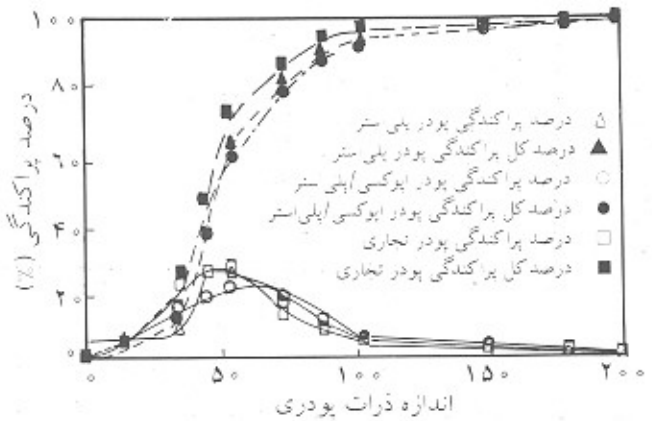
جدول ۷ ـ اندازه ذرات و توزیع آن برای پودرهای مختلف (برحسب درصد).

اندازه ذرات (μ)	پودر تجاری	پودر بر پایه پلی‌استر	پودر بر پایه پلی‌استر /اپوکسی	
۱۵ و کمتر	۳/۲	۴	۵/۱	
۳۵	۱۸/۵	۸/۷	۱۴/۱	محدوده قابل قبول
۴۵	۲۴/۲	۲۴/۷	۱۸/۲	
۵۵	۲۵/۸	۲۵/۰	۲۰/۶	
۷۵	۱۴/۱	۱۸/۵	۱۹/۶	
۹۰	۸/۲	۸/۵	۱۱/۰	
۱۰۵	۳/۶	۵/۱	۵/۷	
۱۵۰	۲/۴	۲/۸	۳/۵	
۱۸۰	۰/۰	۱/۸	۱/۵	
۲۰۰	۰/۰	۰/۹	۰/۷	

پوست پرتقالی شدن و چروک شدن فیلم در طول پخت غلبه کرد. تشکیل فیلم در پوششهای پودری در طی سه مرحله کلی: اعمال پودر و تشکیل لایه پودری شکل، انعقاد ذرات ذوب شده و تشکیل فیلم پیوسته و سرانجام تکمیل واکنشهای پخت و تداوم جریان پذیری سطح ناصاف فیلم به یک سطح صاف و هموار انجام می‌شود. در ضخامتهای زیر ۱۰۰μ، نیروهای وزنی در تشکیل فیلم نقش زیادی ندارند [۱۱].

روشن است که هر قدر پودر نرمتر باشد، سرعت انعقاد بیشتر می‌شود، زیرا ذرات کوچکتر نیاز به گرمای کمتری برای ذوب دارند. افزایش سرعت انعقاد باعث افزایش زمان سیالیت مواد مذاب می‌شود. بدین معنا که برای روان شدن فیلم پیوسته زمان بیشتری در اختیار است.

جدول ۷ نشان می‌دهد که به ترتیب حدوداً ۸۲/۶، ۷۶/۹، ۷۲/۵ درصد از ذرات پودر تجاری و پودرهای بر پایه پلی‌استر و بر



شکل ۸ ـ نمودار توزیع اندازه ذرات پودری و درصد پراکندگی آنها برای پودرهای مختلف.

پایه اپوکسی در محدوده قابل قبول از نظر اندازه ذرات (۱۵ تا ۷۵ میکرون) قرار دارند.

خواص فیزیکی و شیمیایی

نتایج آزمونهای فیزیکی و شیمیایی پودر تجاری و پودرهای بر پایه پلی‌استر و پلی‌استر/اپوکسی در جدولهای ۸و۹ نشان داده شده است.

آزمونهای خواص فیزیکی نشان می‌دهد که پودرهای ساخته شده، بجز در مورد جدا شدن از قالب، نتایج قابل قبولی ارائه می‌دهند. سختی نمونه‌های تجاری و پلی‌استری به علت داشتن ساختار شیمیایی مشابه نزدیک بهم است، اما نمونه اپوکسی سختی بیشتری نشان می‌دهد که احتمالاً در نتیجه ساختار شیمیایی و میزان بیشتر شبکه‌ای بودن رزین ترکیب اپوکسی است. همچنین، این آزمون نشان می‌دهد که ترکیب اپوکسی انعطاف پذیری کمتری نسبت به دو نمونه دیگر دارد. براقیت

جدول ۸ ـ خواص مکانیکی و نوری پودرهای مختلف.

خواص مکانیکی	پودر تجاری	پودر بر پایه پلی‌استر	پودر بر پایه پلی‌استر /اپوکسی
سختی (پاندولی)، ثانیه	۱۱۵	۱۳۰	۱۴۶
مقاومت در برابر ضربه مستقیم	۱۸ (in.lb)	۱۵ (in.lb)	۱۴ (in.lb)
چسبندگی پودر به قطعه کامپوزیت	بسیار خوب GT۰	بسیار خوب GT۰	بسیار خوب GT۰
براقیت در زاویه ۶۰ درجه	۸۳	۷۸	۷۲
جدایی از سطح قالب	بسیار خوب ۱۰۰ درصد	خوب ۹۵ درصد	ضعیف ۶۰ درصد

جدول ۹ - خواص شیمیایی پودرهای مختلف.

خواص شیمیایی	پودر تجاری	پودر بر پایه پلی‌استر	پودر بر پایه اپوکسی
مقاومت در برابر حلال (زایلن) ۲۴ ساعت در دمای ۲۰ درجه	خوب	خوب	بسیار خوب
مقاومت در برابر اسید (HCl ۰/۱N)	متوسط	متوسط	خوب
مقاومت در برابر قلیا (NaOH ۰/۱N)	متوسط تا ضعیف	متوسط تا ضعیف	خوب
آزمون مه نمک (۵%NaCl) Salt Spray	بدون تغییر	بدون تغییر	بدون تغییر
مقاومت در برابر آب جوش (۱۰۰ ساعت)	خوب	خوب	خوب

بیشتر نمونه‌های تجاری و پلی استری دلالت بر جدا شدن مناسب پوشش از سطح قالب دارد. در خصوص پودر ساخته شده بر پایه رزین اپوکسی، این باور وجود دارد که به علت بر همکنش شیمیایی بین گروههای فعال دررزین اپوکسی با سطح فلزی قالب، رزینهای اپوکسی در تهیه آمیزه قالبگیری پودری توصیه نمی‌شوند [۱۲].

عدم مهاجرت سریع و مناسب مواد جداکننده به سطح قالب، درپودر تهیه شده بر پایه پلی استر باعث می‌شود که جدایی از سطح قالب بطور کامل انجام نگیرد. مکانیسم عملکرد مواد جداکننده تفاوت بین پارامتر انحلال پذیری ترکیب و ماده جداکننده است. نمونه‌های تهیه شده بر پایه رزینهای پلی‌استر و اپوکسی در آزمون خواص شیمیایی نتایج قابل قبولی دارند.

نتیجه‌گیری

با استفاده از آمیزه قالبگیری پودری (PMC) برای تکمیل کامپوزیت دستیابی به قطعاتی با صافی سطح بهتر، زیبایی بیشتر و مقاومتر امکان‌پذیر می‌شود.

پودرهای تجاری و نمونه ساخته شده بر پایه رزین پلی‌استر، به علت برخورداری از زمان روان شدن بیشتر و پخت در دمای پایینتر، امتزاج پذیری بیشتر را با کامپوزیت و درنتیجه جدا شدن بهتر از سطح قالب را نشان می‌دهند. اندازه ذرات پودر بر خواص روان شدن و همچنین نحوه جدا شدن از سطح قالب اثر می‌گذارد.

پودرهای تهیه شده بر پایه رزین پلی استر از لحاظ خواص وری و عدم چسبندگی به سطح قالب بر پودرهای اپوکسی برتری دارد.

به علت وجود بر همکنش شیمیایی بین گروههای فعال در رزین اپوکسی با سطح فلزی قالب، رزینهای اپوکسی برای تهیه آمیزه قالبگیری پودری توصیه نمی‌شوند.

قدردانی

بدین وسیله از مسئولان شرکت چینی‌سان برای تامین امکانات مادی و مواد اولیه، آقای مهندس ذبیحی از شرکت شیمیایی هوخست برای تامین مواد اولیه رزینی و مسئولان محترم پژوهشگاه پلیمر ایران که در انجام این پژوهش ما را یاری رساندند تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Misev T. A., Powder Coating, Chemistry & Technology, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1991.
2. Gregrory J., Bocchi, Executive Director, Powder Coating, The Complete Finisher's Handbook, Liberto N. P., (Ed.), Powder Coating Institute, New York, 1996.
3. Howell D. M., Powder Coatings, 1, The Technology, Formulation and Application of Powder Coatings, Sanders J. D., (Ed.), John Wily, London UK, 2000.
4. Bate D. A., The Science of Powder Coatings, 1, SITA Technology, New York, 1990.
5. Crapper G.D.," Synthesis and Properties of Epoxy/Polyester Based Powder Coatings", Ph.D., Thesis, UMIST, Material

Science Centre, 1993

6. United State Patent, 4,228,113, van Gasse," Process for Making Objects from Mineral Fillers Bonded with A Thermosetting Resin" October 14, 1980.
7. "Coating Powder", DSM Resins B. V., European patent Office, 0,106,399, 1983.
8. "Crystalline Unsaturated Polyester and thr Preparation Thereof", DSM Resins B. V., European Patent office, 0,188, 846, 1986.
9. Britton C. R., "Thermal Spray Powders: Manufacturing Methods and Quality Control Procedures", *Powder Metallurgy*, **34**, 4, 238-242, 1991
10. Cropton, T. R., Practical Polymer Analysis, Plenum Press, New York, 1993.
11. Nicholas P. and Liberto P. E., Powder Coating; the complete finisher's handbook, The Powder Coating Institute, New York, 1996.
12. Meeus F., New Developments in Ambient Cure Epoxy Resins for High Performance Industrial Coatings, JOCCA, **5**, 186-194, 1990.