

مطالعه رفتار تغلیظ و خواص مکانیکی آمیزه‌های قالبگیری ورقه‌ای تهیه شده به روش تغلیظ قلیایی، ایزوسیاناتی و دوتایی

Study of the Thickening Behavior and the Mechanical Properties of Sheet Molding Compound Prepared by Alkaline, Isocyanate and Dual Thickening Methods

مسعود اسفنده^{*}، امیر مسعود رضادوست، محمد رئوف ابراهیمی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه کامپوزیت و چسب، صندوق

پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۲/۴/۲۴، پذیرش: ۸۲/۸/۱۳

چکیده

آمیزه‌های قالبگیری ورقه‌ای رزین پلی‌استر سیرنشده از متداولترین مواد در تولید قطعه‌های کامپوزیتی است. اساسی‌ترین ویژگی رزین پایه مورد استفاده در ساخت SMC امکان تغلیظ آن تا گرانیروی مناسبی است که قابلیت حمل الیاف و افزودنیها را در مرحله قالبگیری داشته باشد. در این پژوهش، تغلیظ یک رزین پلی‌استر سیرنشده داخلی در مقادیر مختلف تغلیظ کننده، دمای تغلیظ و پرکننده بررسی شده است. چگونگی تغلیظ این رزین با سه عامل تغلیظ یعنی MgO، دی‌ایزوسیانات و مخلوط این دو مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین، خواص مکانیکی ترکیبات قالبگیری تهیه شده به روشهای مختلف تغلیظ بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که SMC تغلیظ شده به روش ایزوسیاناتی بیشترین انعطاف پذیری و SMC تغلیظ شده به روش دوتایی بیشترین مدول خمشی و کششی را دارد و روش تغلیظ اثر چندانی بر استحکام ضربه‌ای SMC ندارد.

واژه‌های کلیدی

ترکیب قالبگیری ورقه‌ای، پلی‌استر سیرنشده،
تغلیظ قلیایی، تغلیظ ایزوسیاناتی،
قالبگیری فشاری

مقدمه

حمل کند. گاهی، چنین خواصی فقط با اختلاط اجزا با هم حاصل می‌شود و گاهی مانند رزین پلی‌استر سیرنشده لازم است گرانیروی تا حدی که بتوان رزین را قالبگیری کرد افزایش داد یا به عبارتی تغلیظ کرد.

ترکیب قالبگیری ورقه‌ای (sheet molding

آمیزه قالبگیری گرما سخت مخلوطی از رزین، پرکننده و تقویت کننده به همراه اجزائی چون کاتالیزور، روان کننده، رنگدانه، پایدارکننده و مواد ضدشعله است. آمیزه قالبگیری علاوه بر این که باید در قالب جریان یابد و آن را پر کند باید در حین جریان یافتن، الیاف را نیز با خود

Key Words

SMC, unsaturated polyester,
alkaline thickening, Isocyanate
thickening, compression molding

(SMC, compound) از انواع متداول آمیخته‌های قالبگیری بر پایه رزین پلی‌استر سیرنشده است. این ترکیبات موادی چرم مانند به ضخامت ۳-۵ میلی‌مترند که از آغشته سازی الیاف شیشه بریده شده با یک خمیر رزین و ساندویچ کردن آن بین دو فیلم پلی‌اتیلنی تشکیل شده‌اند.

در ساخت SMC خمیر رزین در یک مخلوط کننده سریع تهیه می‌شود. همه اجزای خمیر بجز عامل تغلیظ کننده (MgO) بیش از ۱۵ min مخلوط می‌شوند. وقتی اختلاط تکمیل شد، عامل تغلیظ کننده اضافه می‌شود و در حداقل زمان ممکن با بقیه مواد مخلوط می‌شود (تقریباً ۵ min). سپس، این مخلوط به ماشین SMC منتقل می‌شود و با نسبت مناسب با الیاف شیشه مخلوط و پس از عبور از بین یک مجموعه غلتک به شکل ورقه بین دو فیلم محافظ پلی‌اتیلنی ساندویچ می‌گردد. سپس، برای تکمیل عمل تغلیظ در شرایط دمایی خاص نگهداری می‌شود.

در ساخت ترکیبات قالبگیری ورقه‌ای در مرحله تغلیظ، خمیر رزین با گرانی در حدود ۳۰ Pa.s به ماده‌ای چرم مانند با گرانی کم ۱۰۴ Pa.s تبدیل می‌شود. بدین ترتیب، خمیر رزین به دلیل گرانی کم قادر به خیس کردن الیاف است و از طرفی پس از تغلیظ به گرانی مناسبی می‌رسد که هنگام قالبگیری قادر به حمل الیاف و سایر مواد جامد خواهد بود. افزون بر این، بریدن و به شکل قالب درآوردن این مواد بسیار ساده است و آلودگی‌هایی، که در هنگام کار با رزین پلی‌استر چسبناک حاصل می‌شود، وجود ندارد. تغلیظ رزین به دو روش فیزیکی و شیمیایی انجام می‌گیرد [۱].

روشهای متداول تغلیظ بر پایه واکنش شیمیایی بین گروههای عاملی در رزین پلی‌استر سیرنشده و عامل تغلیظ است. در روش تغلیظ قلیایی از اکسیدها یا هیدروکسیدهای فلزات قلیایی خاکی به عنوان عامل تغلیظ استفاده می‌شود. برای کنترل روند تغلیظ به عوامل متعددی نظیر رطوبت، دما و اندازه ذرات عامل تغلیظ باید توجه شود. مکانیسمهای مختلفی برای تغلیظ قلیایی پیشنهاد شده است [۲،۳].

یکی دیگر از فنون افزایش گرانی رزین پلی‌استر استفاده از زنجیر افزاینده‌های (chain extenders) ایزوسیاناتی است [۴]. در این واکنش، گروههای هیدروکسیل پلی‌استر سیرنشده با دی‌ایزوسیاناتهای مثل دی‌فنیل متان -۴،۴- دی‌ایزوسیانات (MDI) واکنش می‌دهند. این امر منجر به افزایش خطی طول زنجیر پلی‌استر می‌شود. در این روش، مقدار ایزوسیانات و رزین به گونه‌ای انتخاب می‌شود که در نهایت گرانی رزین نزدیک گرانی رزین تغلیظ شده با روش قلیایی حاصل شود.

روش دیگر تغلیظ، استفاده از سیستم دو تایی یا مخلوط مواد قلیایی (MgO) و ایزوسیاناتی است [۵،۶]. در این روش، مخلوطی از اکسید یا هیدروکسید فلزات قلیایی خاکی و دی‌ایزوسیانات مورد استفاده قرار می‌گیرد. به کمک این روش رزین با هر میزان گروه هیدروکسیل و

کربوکسیل را می‌توان تغلیظ کرد.

عوامل متعددی بر خواص مکانیکی ترکیبات قالبگیری مؤثرند [۷-۱۰]. نوع تغلیظ کننده نیز، به دلیل تفاوت در ساختار شیمیایی رزین تغلیظ شده، روی خواص مکانیکی محصول نهایی اثر می‌گذارد. در این پژوهش، آمیخته‌های SMC با استفاده از سه روش تغلیظ تهیه و روند تغییرات گرانی آنها بررسی می‌شود. همچنین، آمیزه حاصل به روش فشاری قالبگیری می‌گردد و خواص کششی، خمشی و ضربه‌ای نمونه‌های قالبگیری شده معین و با هم مقایسه می‌شود.

تجربی

مواد

رزین پلی‌استر سیرنشده از نوع ایزوفتالیک ۷۵۱۱۲۹ ساخت صنایع شیمیایی بوشهر با عدد اسیدی ۲۰/۳ مصرف گردید. در تغلیظ قلیایی از تعلیق ۳۵ درصد وزنی MgO و رزین پلی‌استر سیرنشده با نام تجاری ۳۵ Luvatol ساخت شرکت آلمانی Lehman & Voss و در تغلیظ ایزوسیاناتی از دی‌متیل فنیل -۴،۴- ایزوسیانات (MDI) ساخت شرکت Merck استفاده شد. کلسیم کربنات مورد استفاده به عنوان پرکننده از بازار داخلی تهیه شد. دانه بندی (mesh size) این پرکننده متغیر و در حدود ۸۰۰ بود. پروکسید آلی مورد استفاده در این پژوهش ترشیو بوتیل پرنزوات بود که از شرکت Akzo Nobel با نام تجاری Trigonox C تهیه شد. این ماده در کلیه نمونه‌ها به میزان ۱ درصد وزنی مورد استفاده قرار گرفت. نمد خرد شده (chopped strand mat, CSM) الیاف شیشه با وزنهای متوسط ۳۵۰ و ۴۵۰ g/m^۲ ساخت کشور آلمان از بازار داخلی تهیه شد.

دستگاهها

برای اندازه‌گیری گرانی رزین خالص، رزین پر شده با پرکننده و همچنین بررسی تغییرات گرانی خمیر رزین در حین تغلیظ رزین پلی‌استر از گرانی سنج بروکفیلد مدل DV-I استفاده و آزمون طبق استاندارد ASTM D ۲۳۹۳-۶۸ انجام شد.

برای قالبگیری نمونه‌ها پرس هیدرولیکی به ظرفیت ۲۵ تن بکار گرفته شد. قالب مورد استفاده یک چهارچوب آلومینیومی با ضخامت ۳mm و ابعاد داخلی ۲۰ cm × ۲۰ cm بود که بین دو صفحه مسطح قرار می‌گرفت. برای تعیین دمای قالبگیری از گرماسنج پوششی تفاضلی ساخت Perkin Elmer استفاده شد.

آزمون کشش بر اساس استاندارد ASTM D ۶۳۸ و با استفاده از

کربن دیوکسید که ایجاد تخلخل و افت خواص می‌کند پیش می‌رود. روش تغلیظ دوتایی (dual thickening) به معنی استفاده توأم از دی‌ایزوسیانات و منیزیم اکسید برای تغلیظ رزین پلی‌استر سیرنشده است. بهترین حالت در تغلیظ دوتایی این است که ابتدا منیزیم اکسید به رزین افزوده شود و با گروه‌های کربوکسیل زنجیر پلی‌استر واکنش دهد و سپس، ایزوسیانات اضافه گردد. بنابراین، گروه‌های کربوکسیل زنجیر که در تغلیظ قلیایی درگیرند امکان واکنش با ایزوسیانات و تولید کربن دیوکسید را کمتر پیدا می‌کنند و خواص بهتری حاصل می‌شود. در این شرایط، ایزوسیانات تقریباً فقط با گروه‌های هیدروکسیل واکنش می‌دهد. آنچه تا کنون بیان شد فقط از دیدگاه نظری امکان‌پذیر است، زیرا در عمل اگر تغلیظ قلیایی با منیزیم اکسید صورت گیرد، امتزاج ایزوسیانات با رزین بسیار مشکل و حتی غیرممکن خواهد بود. بنابراین، ابتدا رزین با ایزوسیانات و منیزیم اکسید مخلوط می‌شود و همزمان عمل تغلیظ انجام می‌شود. اگرچه این روش هدف عدم تولید گاز CO₂ را کاملاً برآورده نمی‌کند، ولی از آنجا که خواص مکانیکی (انعطاف و استحکام) رزین تغلیظ شده با ایزوسیانات بهتر است، انتظار می‌رود سیستم دوتایی خواص بهتری نسبت به خواص رزین تغلیظ شده با روش قلیایی تنها فراهم آورد. همچنین، روش یاد شده از نظر روند و زمان تغلیظ و نیز هزینه تولید بر سیستم تغلیظ ایزوسیاناتی برتری دارد. در این سیستم دوتایی ۷۰ درصد منیزیم اکسید لازم برای تغلیظ قلیایی خالص و ۷۰ درصد ایزوسیانات لازم برای تغلیظ ایزوسیاناتی خالص بکار رفته است.

ساخت SMC به روش تغلیظ قلیایی

برای تهیه خمیر SMC رزین پلی‌استر سیرنشده ابتدا با کلسیم کربنات مخلوط شده و با همزن مکانیکی کاملاً یکنواخت و همگن شد. سپس، عامل پخت و در انتها عامل تغلیظ افزوده شد و به کمک همزن اختلاط تکمیل شد.

نمونه‌ها دارای ۵۰ قسمت پرکننده، یک قسمت پروکسید، ۵ قسمت خمیر MgO و ۱۰۰ قسمت رزین پلی‌استر سیرنشده بود. چنانکه در ادامه ذکر خواهد شد، میزان مورد نیاز MgO از راه آزمونهای گرانیوی سنجی تعیین می‌شود. به دلیل عدم دسترسی به ماشین تهیه SMC در مقیاس آزمایشگاهی و بنابراین عدم امکان توزیع یکنواخت الیاف کوتاه از نمد الیاف شیشه استفاده شد. بدین ترتیب توزیع الیاف در تمام نمونه‌ها یکسان است و امکان مقایسه خواص فراهم می‌شود. مقدار الیاف در تمام نمونه‌ها ۲۵ درصد وزنی انتخاب شد. در تهیه نمونه‌ها به روال زیر عمل شد:

به میزان مناسب از نمد الیاف شیشه بریده و وزن آن معین شد. خمیر رزین با فرمولبندی تعیین شده و با وزن سه برابر وزن الیاف شیشه تهیه گردید (مقداری خمیر رزین اضافی انتخاب شد تا هدر رفتن رزین در

دستگاه ساخت Instron مدل ۶۰۲۵ و آزمون خواص ضربه‌ای با استفاده از دستگاه Izod ساخت شرکت Zwick طبق استاندارد ASTM D ۲۵۶ انجام گرفت.

آزمونهای انجام گرفته برای خمش از نوع سه نقطه‌ای (3 point bending) طبق استاندارد ASTM D ۷۹۰ و آزمون سرعت احتراق بر اساس استاندارد ASTM D ۶۳۵ انجام شدند.

روشها

تغلیظ قلیایی

برای بررسی تغییرات گرانیوی رزین با زمان در مقادیر مختلف تغلیظ کننده، نمونه‌های مختلفی تهیه و با استفاده از گرانیوی سنج بروکفیلد در دمای محیط آزمایشهای مربوط انجام گرفت.

تغلیظ ایزوسیاناتی

مقدار دی‌ایزوسیانات مصرفی برای واکنش تغلیظ باید از مقدار لازم برای واکنش با کل گروه‌های هیدروکسیل زنجیر پلی‌استر سیرنشده کمتر باشد. بدین ترتیب، امکان واکنش آن با گروه‌های کربوکسیل و تولید گاز کربن دیوکسید که موجب تخلخل نمونه نهایی می‌شود کاهش می‌یابد.

با توجه به برگ مشخصات ارائه شده توسط تولیدکننده، عدد اسیدی رزین ۲۰/۳ و عدد هیدروکسیل آن ۲۲/۵ است. بنابراین، با توجه به معادله ۱ وزن مولکولی رزین ۲۶۲۱ g/mole است و $0/52 = 22/5 / 42/8$ است یعنی ۵۲ درصد گروه‌های انتهایی را گروه‌های هیدروکسیل تشکیل می‌دهد. با توجه به نسبت‌های استوکیومتری به ازای هر g ۲۶۲۱ باید $129 g = 0/52 \times 248$ MDI اضافه شود که این مقدار معادل حدود ۵ قسمت است.

$$\bar{M}_n = \frac{\text{عاملیت} \times 56100}{\text{مقدار اسید} + \text{مقدار هیدروکسیل}} = \frac{56100 \times 2}{42/8} = 2621 \quad (1)$$

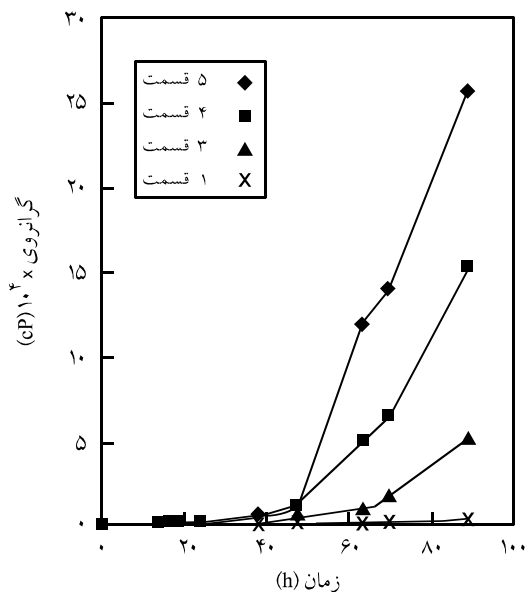
براین اساس مقادیر ۴، ۵ و ۶ قسمت ایزوسیانات انتخاب شد و تغییرات گرانیوی - زمان مخلوط رزین و MDI بررسی گردید. برای بهبود سرعت واکنش از چند قطره کاتالیزور دی‌بوتیل تین دی‌لورات استفاده شد و دمای واکنش هم ۴۵-۵۰°C در نظر گرفته شد.

تغلیظ دوتایی

در فرایند تغلیظ ایزوسیاناتی هر چه سعی شود تا از واکنش ایزوسیانات با گروه‌های اسیدی جلوگیری گردد، باز هم این واکنش در جهت تولید

است. همان گونه که در شکل مشاهده می‌شود، اختلاط MgO با رزین گرانروی را افزایش داده و سرعت این افزایش نیز با ازدیاد میزان MgO بیشتر می‌شود. همچنین، در اکثر منحنیها ابتدا تغییرات گرانروی بسیار کند و پس از یک زمان مشخص t_1 تغییرات ناگهانی در روند افزایش گرانروی دیده می‌شود. این دوره زمانی، زمان القا نام دارد و برای آغشته‌سازی موثر الیاف با فرمولبندی رزین قبل از افزایش گرانروی بسیار ضروری است و نقش بسیار مهمی در خواص قطعه نهایی دارد [۱۱]. منحنی مربوط به یک قسمت وزنی MgO پس از گذشت ۹۰ h تغییرات کمی در گرانروی نشان می‌دهد. فرمولبندی با ۳ قسمت MgO سرعت افزایش گرانروی بیشتری دارد و پس از زمان فوق به حدود 10^4 cP $\times 5$ می‌رسد. این حد گرانروی چه از لحاظ قابلیت برش و چسبندگی SMC تولید شده و چه از نظر خواص رئولوژیکی آن برای فرایند قالبگیری مناسب نیست. فرمولبندی با ۴ قسمت MgO پس از زمان ۹۰ h به گرانروی حدود $10^4 \times 15$ cP و فرمولبندی با ۵ قسمت MgO به گرانروی حدود $10^4 \times 26$ cP می‌رسد.

خواص ظاهری هر دو فرمولبندی مزبور از لحاظ فیزیکی و رئولوژیکی بیانگر مناسب بودن آنها برای ساخت SMC بود. این امر در مرحله ساخت SMC و همچنین قالبگیری آن که در بخشهای بعدی آورده شده تأیید گردید. در شکل ۲ نمودار لگاریتم تغییرات گرانروی رزین در هر زمان به گرانروی اولیه (μ/μ_0) بر حسب زمان تغلیظ رسم شده است. مشاهده می‌شود که بعد از گرانروی مشخص η_1 منحنی به یک خط راست تبدیل می‌شود که می‌توان آن را مطابق معادله ۲ این گونه



شکل ۱ - نمودار تغییرات گرانروی - زمان رزین پلی استر سیرنشده در مقادیر مختلف از منیزیم اکسید.

فرایند تولید جبران شود).

خمیر رزین به درون یک پاکت از فیلم پلی اتیلن منتقل شد و به کمک غلتک به اندازه سطح نمد درون پاکت پخش گردید. با قرار دادن این مجموعه بین دو کفه موازی یک پرس سعی شد ضخامت در همه قسمتها یکنواخت باشد.

دو لایه ای از پاکت که آغشته به رزین اند از هم جدا شد که بدین ترتیب دو لایه فیلم پلی اتیلن با ضخامت یکنواخت از خمیر رزین حاصل شد. سپس، نمد روی قسمت آغشته قرار گرفت و لایه دوم روی آن گذاشته شد.

لبه‌های اطراف نمد تا و چسبانده شد تا از خروج رزین در هنگام آغشته‌سازی نمد الیاف به رزین به کمک غلتک جلوگیری شود. برای خروج هوا آغشته سازی از یک انتها به انتهای دیگر انجام شد. با قرار دادن SMC تهیه شده بین کفه‌های پرس سرد ضخامت در نقاط مختلف یکسان شده، آغشته‌سازی تا حدی بهبود یافته و تقریباً یکنواخت می‌شود.

نمونه تهیه شده درون آون در دمای حدود 50°C قرار گرفت تا مراحل تغلیظ و رسیدن به SMC قابل قالبگیری طی شود.

ساخت SMC با تغلیظ ایزوسیاناتی

مشابه با فرمولبندی بکار گرفته شده در تهیه SMC با تغلیظ قلیایی خمیر SMC تهیه گردید، با این تفاوت که به جای MgO از ۶ قسمت MDI استفاده شد. نمد الیاف شیشه با سطح مخصوص 350 g/m^2 با این خمیر با نسبت وزنی ۱ به ۳ آغشته و بین دو لایه فیلم پلی اتیلن در دمای 50°C بمدت ۴۸ h تغلیظ شد. برای جلوگیری از فرار مونومر استیرن این فرایند در یک ظرف در بسته فلزی انجام شد.

ساخت SMC با تغلیظ دوتایی

SMC با روش تغلیظ دوتایی طبق فرمولبندی شبیه SMC با تغلیظ قلیایی تهیه شد، با این تفاوت که به جای منیزیم اکسید از مخلوط آن ودی ایزوسیانات استفاده شد. عمل تغلیظ بمدت ۴۸ h در دمای 45°C انجام شد. این SMC با توجه به نتایج آزمون DSC آمیزه در دمای 150°C و فشار ۱۵۰ bar پخت شد.

نتایج و بحث

تغلیظ قلیایی

در شکل ۱ نمودار تغییرات گرانروی - زمان رزین پلی استر سیرنشده در مقادیر ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ قسمت وزنی از تغلیظ کننده MgO نشان داده شده

بررسی اثر پرکننده بر فرایند تغلیظ قلیایی

برای اصلاح خواص رئولوژیکی و همچنین کاهش قیمت تمام شده در فرمولبندی رزین SMC از مقادیر زیادی پرکننده استفاده می‌شود. البته استفاده از پرکننده بر خواص مکانیکی و همچنین خواص پخت قطعه نهایی و برخی خواص دیگر اثر می‌گذارد [۱۳]. میزان استفاده از آن در فرمولبندی وابسته به عوامل متعددی نظیر گرانروی اولیه رزین، نوع پرکننده و توزیع اندازه ذرات در آن است. از آنجا که نوع پرکننده و میزان آن در فرمولبندی بر چگونگی تغییرات گرانروی اثر می‌گذارد [۱۴]، بنابراین بررسی این امر در تهیه فرمولبندی برای SMC اهمیت دارد. در شکل ۳ اثر کلسیم کربنات به عنوان پرکننده در مقادیر ۱۰۰ و ۵۰ قسمت بر گرانروی رزین در حال تغلیظ با MgO در مقادیر وزنی ۴ و ۵ قسمت نشان داده شده است.

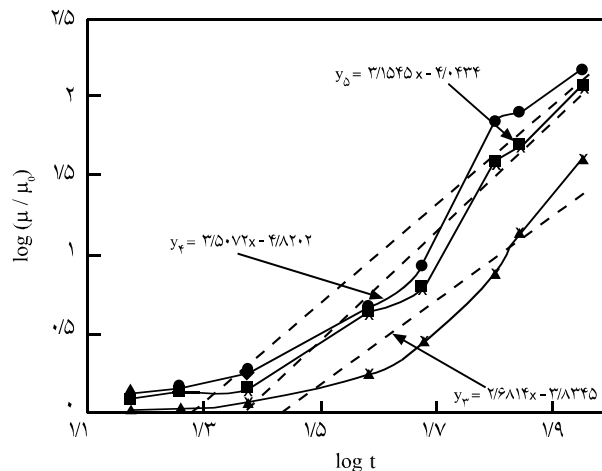
همان گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، گرانروی رزین به دنبال افزایش پرکننده افزایش اولیه‌ای نسبت به رزین خالص نشان می‌دهد که میزان این افزایش تابع مقدار پرکننده، توزیع اندازه ذرات و جذب روغن آن است. به دنبال این افزایش اولیه، مرحله القا آغاز می‌شود.

با توجه به نمودار، میزان پرکننده اثر چندانی بر زمان القا ندارد. در فرایند تغلیظ، پرکننده می‌تواند تا حدی با جذب گرمای ناشی از واکنش گروه‌های کربوکسیل با یون منیزیم سرعت تغلیظ را کاهش دهد. از طرفی، رطوبت همراه پرکننده می‌تواند از راه سرعت بخشیدن به واکنش تشکیل یون منیزیم از منیزیم اکسید سرعت واکنش تغلیظ را افزایش دهد. از مقایسه دو شکل ۱ و ۳ مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار پرکننده شیب تغییرات گرانروی (پس از زمان القا) افزایش می‌یابد. این امر نشان می‌دهد پرکننده به طریقی باعث افزایش سرعت تغلیظ قلیایی شده است.

بررسی اثر دما بر چگونگی تغلیظ رزین پلی استر سیرنشده با MgO

بررسی اثر دما بر چگونگی فرایند تغلیظ قلیایی رزین پلی استر سیرنشده اهمیت بسیار دارد [۱۴]. دما می‌تواند روی زمان القا، شیب تغییر گرانروی و زمان رسیدن به محدوده قابل قالبگیری اثر بگذارد. در شکل ۴ منحنی تغییرات گرانروی-زمان رزین پلی استر سیرنشده و MgO در شرایط دمایی ۲۵، ۳۵، ۴۵°C و در مقادیر ۳ و ۴ قسمت MgO نشان داده شده است.

در شکل ۴ مشاهده می‌شود در یک مقدار ثابت MgO با افزایش دما زمان القا کاهش می‌یابد. همچنین، شیب منحنی گرانروی-زمان (بعد از مرحله القا) و گرانروی نهایی در پایان عملیات تغلیظ با بالا رفتن دما افزایش می‌یابد. بالا رفتن دما با تغییرات گرانروی رابطه خطی ندارد، مثلاً تفاوت گرانروی نهایی مخلوط رزین پلی استر با ۴ قسمت MgO بین دماهای ۲۵ و ۴۵°C حدود سه برابر تفاوت گرانروی نهایی مخلوط

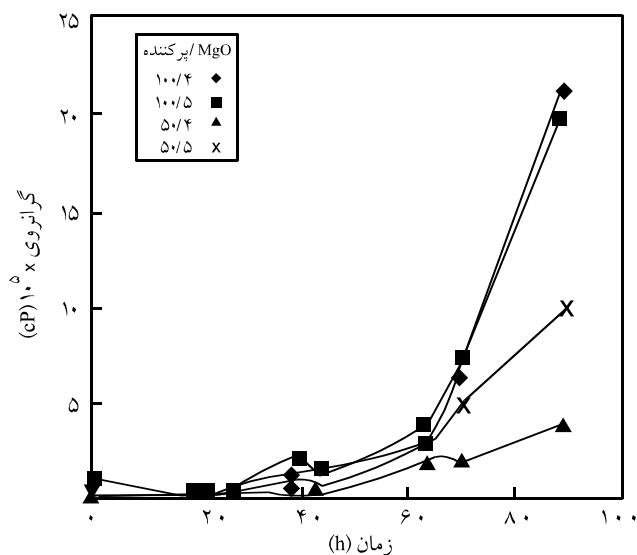


شکل ۲- نمودار تغییرات لگاریتم گرانروی به گرانروی اولیه نسبت به لگاریتم زمان بر حسب h در مقادیر مختلف MgO.

بیان کرد [۱۲]:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \left(\frac{t}{t_i}\right)^a \quad (2)$$

در این معادله t_i زمان القاست و از معادله $t_i = b/q^c$ بدست می‌آید، a، b و c مقادیر ثابت و q اکی والان گرم MgO مورد استفاده است. برای سه مقدار ۳، ۴، ۵ قسمت MgO مقادیر a و b و c بدست می‌آید. مقدار a از شیب خط راست و b و c نیز از حل معادله زمان القا با معلوم بودن t_i و q حاصل می‌شود. مقادیر a، b، c در اینجا به ترتیب ۳/۳، ۰/۸۷۷ و ۰/۱۲۳ بدست آمد.



شکل ۳- اثر کلسیم کربنات بر فرایند تغلیظ قلیایی پلی استر سیرنشده با مقادیر مختلف پرکننده و تغلیظ کننده.

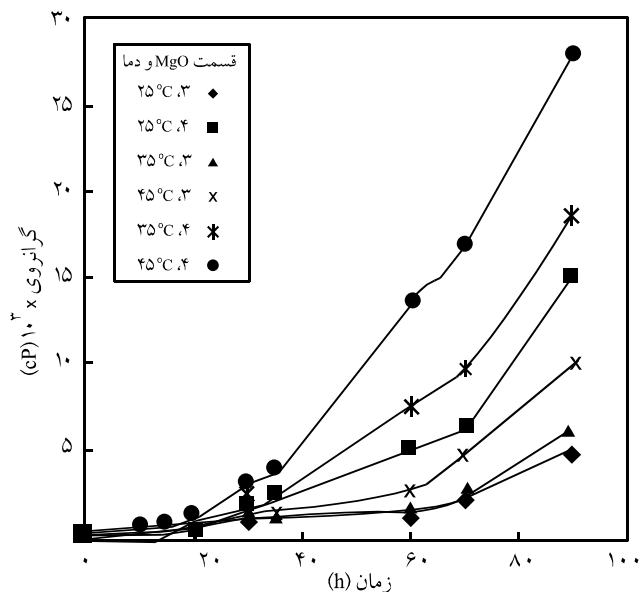
توانی دارد. بنابراین، رابطه غیرخطی گرانروی (که به نوعی معرف پیشرفت واکنش است) با دما منطقی خواهد بود.

تغلیظ ایزوسیاناتی

نمودار تغییرات گرانروی - زمان مخلوط رزین و MDI در شکل ۵ آمده است. در نمونه‌های دارای ۴ و ۵ قسمت MDI حتی بعد از ۶۰ h هم تغییرات چندانی در گرانروی مشاهده نمی‌شود. ولی در نمونه با ۶ قسمت MDI افزایش گرانروی محسوس‌تر است. بنابراین، اگرچه از حد استوکیومتری محاسباتی تجاوز می‌شود، ولی در تهیه SMC از ۶ قسمت MDI استفاده شد. اشاره می‌شود که مقادیری از ایزوسیانات در همان مراحل اولیه واکنش حتی در نمونه‌های دارای ۴ و ۵ قسمت MDI در اثر واکنش‌های جانبی به هدر می‌رود که تولید گاز کربن دی‌اکسید مؤید این مطلب است و احتمالاً به همین دلیل نسبت استوکیومتری و مقدار کمتر از آن جوابگوی تغلیظ ایزوسیاناتی نبود.

پس از مدت ۴۸ h، نمونه حاصل براحتی و با چسبندگی مناسب از فیلم پلی اتیلن جدا شد و آثار کمی از SMC روی فیلم باقی ماند. شایان ذکر است که SMC تغلیظ شده با ایزوسیانات چسبندگی بیشتری به فیلم نسبت به SMC تغلیظ شده با روش قلبایی نشان می‌دهد.

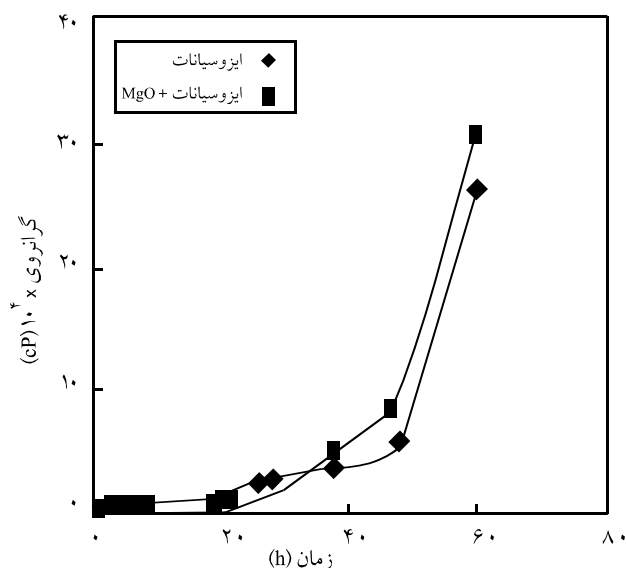
SMC حاصل از این روش کاملاً خواص لاستیکی داشت و در اثر اعمال نیرو انبساط یافته و با قطع نیرو به حالت اولیه باز می‌گشت. در حین برش SMC تهیه شده با روش تغلیظ ایزوسیاناتی هیچ آثاری از آن روی تیغه باقی نمی‌ماند و الیاف در حین برش از درون SMC بیرون



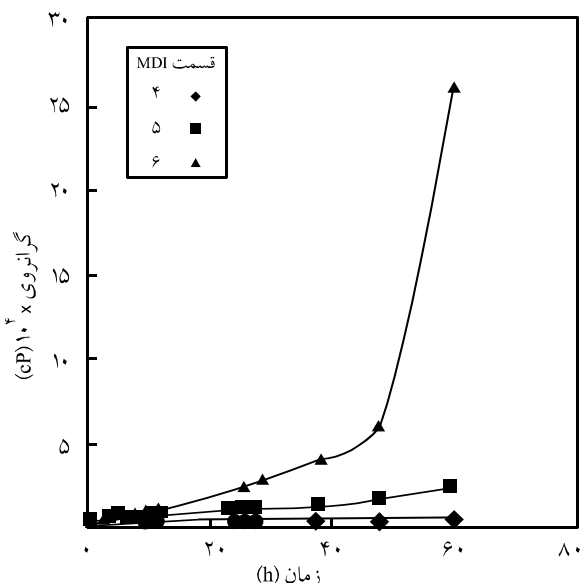
شکل ۴ - تغییرات گرانروی - زمان مخلوط رزین پلی استر و MgO در شرایط دمایی مختلف.

در دماهای ۲۵ و ۳۵°C است.

افزایش دما برخورد‌های مؤثر بین MgO و انتهای کربوکسیل را افزایش می‌دهد و باعث افزایش سرعت واکنش تغلیظ و همچنین شیب تغییرات گرانروی می‌شود. چون سرعت واکنش افزایش یافته است، در نتیجه در انتهای زمان تغلیظ گرانروی بیشتری قابل دستیابی است. طبق معادله آرنیوس سرعت واکنش‌های شیمیایی با دمای مطلق واکنش رابطه



شکل ۶ - مقایسه تغییرات گرانروی - زمان در تغلیظ ایزوسیاناتی و دوتایی.



شکل ۵ - منحنی تغییرات گرانروی - زمان در تغلیظ ایزوسیاناتی رزین پلی استر سیر نشده.

همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، استحکام و کرنش در شکست چه در خمش و چه در کشش برای SMC تغلیظ شده با روش ایزوسیاناتی افزایش می‌یابد.

در تغلیظ قلیایی به دلیل تشکیل کمپلکسهای یونی، توده‌هایی از زنجیرهای درگیر با هم در ساختار رزین تغلیظ شده وجود دارد، ولی در تغلیظ ایزوسیاناتی ساختار زنجیرها خطی است و برهم‌کنش گروههای قطبی یورتانی و گره خوردگیهای فیزیکی موجب افزایش گرانشی می‌شود. بنابراین، منطقی است که این زنجیرهای خطی حتی بعد از ایجاد پیوندهای عرضی هم انعطاف پذیری بهتری داشته باشند. از طرفی، به دلیل قطبیت زیاد گروههای یورتانی چسبندگی رزین تغلیظ شده با ایزوسیانات به الیاف شیشه بهتر از چسبندگی الیاف به رزین در تغلیظ قلیایی است. این برهم‌کنش بهتر باعث بهبود استحکام در این نوع SMC می‌شود.

در تغلیظ دوتایی هم تغلیظ ایزوسیاناتی و هم تغلیظ قلیایی روی می‌دهد، یعنی ساختار مولکولهای رزین تغلیظ شده هم دارای ساختاری از اتصالات کمپلکس یونی و هم پیوندهای یورتانی خطی است. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، مدول خمشی و کششی افزایش می‌یابد، ولی استحکام کششی و کرنش در شکست از هر دو سیستم تغلیظ خالص کمتر است.

رزینی که با روش دوتایی تغلیظ می‌شود، به دلیل وجود زنجیرهایی که در یک انتها کربوکسیل و در یک انتها هیدروکسیل دارند و همچنین گره خوردگیهای فیزیکی بین زنجیرهای تغلیظ شده با منیزیم اکسید و ایزوسیانات باید زنجیرهای درگیرتر و کم انعطاف تری نسبت به دو روش دیگر به تنهایی داشته باشد که این امر افزایش مدول و کاهش کرنش در شکست را توجیه می‌کند. چون ساختار رزین تغلیظ شده با روش دوتایی حد واسط ساختار رزین تغلیظ شده با منیزیم اکسید و ایزوسیانات است، می‌توان پیش‌بینی کرد که خواص مکانیکی نیز حد واسط خواص این دو سیستم باشد. این پیش‌بینی در مورد استحکام خمشی و کرنش در شکست طی آزمون خمش صحیح است.

نتیجه‌گیری

- بمنظور ساخت و بررسی خواص ترکیبات قالبگیری ورقه‌ای (SMC) با استفاده از مواد داخلی، رزین پلی‌استر سیرنشده از نوع پلی‌پروپیلن فومارات ایزوفتالات از منابع مختلف مورد بررسی قرار گرفت. رزین مناسب برای SMC دارای عدد اسیدی ۲۰/۳ بود.

- تعلیق ۳۵ درصد وزنی MgO و پلی‌استر با مقادیر ۱، ۳، ۴ و ۵ قسمت در دمای محیط بکار گرفته شد. سرعت افزایش گرانشی در ۱

جدول ۱ - مقایسه خواص مکانیکی SMC تهیه شده با سه روش تغلیظ مختلف.

خواص	روش قلیایی ^۱	روش ایزوسیاناتی ^۲	روش دوتایی ^۳
استحکام خمشی (MPa)	۱۲۹/۸	۱۸۴	۱۴۵/۴
مدول خمشی (GPa)	۸/۰۵	۷/۴۶	۸/۸۶۵
کرنش در شکست خمشی (%)	۱/۷۴	۲/۸۸	۲/۰۶۴
استحکام ضربه‌ای (kJ/m ^۲)	۲۴/۳	۲۳/۶	۲۳/۴
استحکام کششی (MPa)	۵۵	۷۸	۴۷/۳
مدول کششی (GPa)	۴/۲	۲/۹۹۳	۶/۵۳۴
کرنش در شکست کششی (%)	۱/۴۳	۳/۱۴	۰/۸۹
چگالی تعلیق (g/cm ^۳)	۱/۵۵	۱/۴۸	۱/۵۷

(۱) ۵ phr تعلیق ۰/۳۵ MgO، (۲) ۶ phr از MDI و (۳) مجموع MgO+MDI برابر با ۵/۲ phr و نسبت MgO/MDI برابر با ۰/۲۹ است.

کشیده نمی‌شود. اشاره می‌گردد که به دلیل قطبیت گروههای یورتانی، SMC ایزوسیاناتی از نظر عدم خروج الیاف در حین برش باز هم خواص بهتری نسبت به SMC قلیایی دارد.

تغلیظ دوتایی

در شکل ۶ تغییرات گرانشی - زمان در تغلیظ ایزوسیاناتی و تغلیظ دوتایی مقایسه شده است. مقدار مجموع MgO+MDI برابر با ۵/۲ phr و نسبت MgO/MDI برابر با ۰/۲۹ است.

در زمانهای اولیه تغلیظ مشاهده می‌شود که سیستم دوتایی افزایش گرانشی کمتری نسبت به سیستم ایزوسیاناتی دارد. به دلیل استفاده از کاتالیزور دی‌بوتیل تین دی‌لورات زمان واکنش ایزوسیانات خیلی کمتر از زمان واکنش منیزیم اکسید با رزین است.

همان‌طور که قبلاً بیان شد، منیزیم اکسید زمان القایی برای شروع واکنش با رزین لازم دارد که طی آن گرانشی رزین تغییر چندانی نمی‌کند. هرچقدر زمان تغلیظ پیش می‌رود، سیستم دوتایی گرانشی بیشتری نسبت به سیستم ایزوسیاناتی نشان می‌دهد و در نهایت سریعتر به گرانشی قالبگیری می‌رسد. خواص SMC پخت نشده از نظر برش و چسبندگی به فیلم پلی‌اتیلن و لایه‌های دیگر SMC مطلوب بود.

خواص مکانیکی

پس از آنکه نمونه‌های SMC قالبگیری شدند، تحت آزمونهای کشش، خمش و فشار قرار گرفتند. نتایج آزمونها در جدول ۱ آورده شده است.

- از رزینهای تغلیظ شده به هر سه روش، SMC تهیه گردید و خواص چسبندگی، کیفیت برش و امکان قالبگیری آن طی مدت ۳ ماه و با فاصله زمانی یک ماه بررسی شد.

همه نمونه‌های دارای MgO دارای شرایط مطلوبی از نظر چسبندگی سطح، کیفیت برش و جدایی نمونه از لایه محافظ بود، ولی نمونه نگهداری شده به مدت سه ماه چسبندگی سطح ضعیفی داشت. SMC به روش تغلیظ ایزوسیاناتی حاوی ۶ قسمت MDI از لحاظ خواص برشی، چسبندگی لایه‌های محافظ پلی اتیلنی و چسبندگی سطحی کیفیت بهتری نسبت به نمونه دارای MgO داشت. نمونه‌های تهیه شده به روش تغلیظ دوتایی از این نظر بین نمونه‌های دارای MgO و MDI قرار می‌گیرند.

- استحکام و تغییر طول در شکست چه در خمش و چه در کشش برای SMC تغلیظ شده با روش ایزوسیاناتی نسبت به SMC تغلیظ شده به روش قلبایی افزایش یافته است. اما، استحکام ضربه‌ای تغییر محسوسی نداشته است. مدول خمشی و کششی SMC تهیه شده به روش تغلیظ دوتایی نسبت به دو روش تغلیظ دیگر افزایش یافته است و استحکام کششی و کرنش در شکست کششی از هر دو سیستم تغلیظ خالص کمتر است.

قسمت MgO بسیار محدود و کند بود ولی در بقیه حالات روند تغییر گرانروی تا ۵۰h پس از آغاز اختلاط عامل تغلیظ با شیب کند و سپس بصورت ناگهانی افزایش می‌یافت.

- در روش ایزوسیاناتی، تغییرات گرانروی - زمان مخلوط رزین و MDI برای مقادیر ۴، ۵ و ۶ قسمت MDI و در دمای ۴۵-۵۰°C آزمایش گردید. فرمولبندی با ۶ قسمت MDI روند افزایش گرانروی مناسبی برای تهیه ترکیب قالبگیری از خود نشان داد.

- در تغلیظ دوتایی، در زمانهای اولیه تغلیظ مشاهده گردید که سیستم دوتایی افزایش گرانروی کمتری نسبت به سیستم ایزوسیاناتی دارد. ولی با گذر زمان گرانروی بیشتری نسبت به سیستم ایزوسیاناتی از خود نشان می‌دهد و در نهایت سریعتر به محدوده گرانروی قالبگیری می‌رسد.

- با افزایش مقدار پرکننده، شیب منحنی تغلیظ (پس از زمان القا) افزایش یافت.

- افزایش دما، زمان القا را در تغلیظ قلبایی کاهش داد. همچنین، شیب منحنی گرانروی - زمان (بعد از مرحله القا) و گرانروی نهایی در پایان زمان تغلیظ با ازدیاد دما افزایش می‌یابد. تغییرات گرانروی با افزایش دما رابطه خطی ندارد.

مراجع

1. Esfandeh M., Manufacturing of SMC Using a Physical Pre-thickening Process, *Proceedings of the 5th Iranian Seminar on Polymer Science and Technology*, Amir Kabir University of Technology, Tehran, 242-245, 2000.
2. Burns R., *Polyester Moulding Compounds*, Marcel Dekker, New York, 56-63, 1982.
3. Alvey F.B., Study of Reaction of Polyester Resins With Magnesium Oxide, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **9**, 2233-2245, 1971.
4. Yang J.F. and Yu T.L., The Curing Reaction of Isocyanate Thickened PU Resin, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **A31**, 427-438, 1994.
5. Epel J.N., Shah V.C. and Iseler K.A., Aged, Formable, Thermosetting Moulding Composition, *Ger Pat.* 2, 655,446, June 16, 1977.
6. Iseler K.A. and Shah M.S., Ripening Mouldable and Thermosetting Double Polyester Resin Compositions, *Ger Pat.* 3, 036,430, April 16, 1981.
7. Marissen R. and Linsen J., Variability of the Flexural Strength of Sheet Moulding Compounds, *Compos. Sci. Technol.*, **59**, 2093-2100, 1999.
8. Marissen R. and Brouwer H.R., The Significance of Fibre Microbuckling for the Flexural Strength of a Composite, *Compos. Sci. Technol.*, **59**, 327-330, 1999.
9. Mei T. and Piggott M.R., Mesostructure Development During Moulding of Sheet Moulding Compounds, *Polym. Compos.*, **17**, 548-555, 1996.
10. Katayama T., Shinohara M., Hakotani M. and Nishii K., Effect of Curing Condition on the Temperature of Test Piece in Curing Process of SMC Roll Forming, *J. Mater. Proc. Technol.*, **143-144**, 673-676, 2003.
11. Vancso S. and Szilagy A., Coordination Polymers from Polycondensates and Metal Oxides, II: Effect of Water Molecules on the Reaction of Polyesters with MgO and ZnO, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2155-2163, 1974.
12. Danusso F., Tieghi G. and Lesting A., Polyester Molding

- Compound: Partial Systems and Related Partial Systems and Related Particulate Composite, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2137-2150, 1987.
13. Lee D. and Han C.D., Effect of Particulates and Fibre Reinforcements on the Curing Behaviour of Unsaturated Polyester Resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 419-429, 1987.
14. Han C.D. and Lem K.W., Rheology of Unsaturated Polyester Resins: 1. Effects of Filler and Low-Profile Additive on the Rheological Behaviour of Unsaturated Polyester Resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 743-762, 1983.