

کامپوزیتها

Composites (2)

تألیف: مهندس ماسیس اکبریان
مهندس محمود محراب زاده

کلیدواژه:

کامپوزیتها، مواد و پلاستیکهای تقویت شده، الاف، چندلایهها

ماتریس‌های پلیمری
پلیمرها از نظر ساختاری بسیار بی‌جیوه، تر از فلزات و سرامیکها هستند، ولی با هزینه کم و به سهولت فرآیندی شوند. از طرف دیگر، این مواد استحکام و مدول کشسانی کمتر و گستره دمایی کاربردی پائین‌تری دارند. قرار گرفتن دراز مدت پلیمرها در معرض نور مأواه بنشن سای بعضی از حلالها، تضمیف خواص آنها را به دنبال دارد. چون در پلیمرها پیوندهای کووالانسی غالب‌اند، معمولاً این مواد رسانایی گرمایی هدایت حرارتی و الکتریکی ضعیفی از خودنشان می‌دهند. در هر صورت، معمولاً پلیمرها در مقایسه با فلزات در مقابل مواد شمیائی مقاوم‌ترند.

چکیده: در شماره قبل در رابطه با نکات تاریخی و اهمیت کامپوزیتها، اثرات ماتریس‌های فلزی و سرامیکی مطالعی ارائه گردید. در این شماره در ادامه پخت، ابتدا به ماتریس‌های پلیمری که از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند، پرساخته می‌شود و سپس در رابطه با تقویت گشته‌ها توطبیعاتی اورده و تقویت گشته‌های بودی به تفصیل مورد بررسی قرار خواهد گرفت و بررسی تقویت گشته‌های لیفی که جایگاه برتری در کامپوزیتها دارند به شماره آینده مسکول می‌گردد.

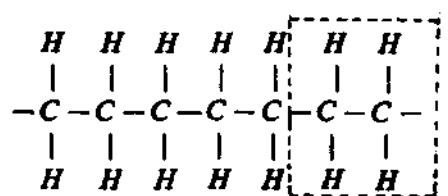
Key Words:

1 - Composites 2 - Reinforced materials and plastics 3 - Fibers
4 - Laminates

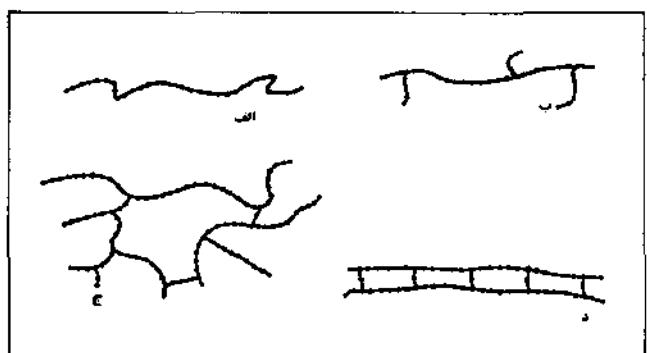
بلى مرها از نظر ساختاري مولکولهای زنجيری بزرگی هستند (از اين رو به آنها ماکرو و مولکول بزرگ نيز اطلاق می شود) که پسيوندهای کووالانسی اتمهای کربن استخوان بندی اصلی زنجیر را تشکيل می دهند. فرایند تشکيل مولکولهای بزرگ از مولکولهای کوچک (مونومر) را پلي مرشد می شدن می نامند، بدین معنی که پلي مرشد می شود. فرایند اتصال تعدادی مونومر به يكديگر و تشکيل پلي مر است. به طور کلی، فرایند پلي مرشن، به دو گروه مهم طبقه بندی می شود:

۱ - پلي مر شدن تراكمي: در اين فرایند واکنش مولکولها به صورت مرحله‌اي روی می دهد و در هر مرحله يك مولکول ساده که معمولاً آب است، به عنوان محصول جانبي تشکيل می شود.

۲ - پلي مر شدن افزایشي: در اين فرایند مونومرها، بدون تولید محصول جانبي به يكديگر متصل می شوند. پلي مر شدن افزایشي معمولاً در حضور کاتالیزور انجام می شود. افزایش خطی مولکولهای اتيلن ($-CH_2 - CH_2 -$) منجر به تشکيل پلي اتيلن (زنجبير مولکولهای اتيلن) می شود که جرم نهایي پلي مر مجموع جرم مونومرهاست:



دو گروه اصلی پلي مرها که به وسیله هر دو روش پلي مر شدن تراكمي و افزایشي تولید می شوند و از نظر رفتار با يكديگر متمایز اند، پلي مرهاي گرما سخت و گرماترم نامیده می شوند. تفاوت رفتار آنها، مبنی بر ساختار و شکل مولکولي، اندازه وزن مولکولي و بسامقدار و نوع پسيوندها (کووالانسي یا نپروپري و ان دروالس) است. در اين قسمت ابتدا ساختار اصلی مولکولی که اصطلاحاً آرایش فضائي مولکولهای زنجیره نامیده می شود، تشریح می گردد. شکل ۱ انواع مختلف آرایش های فضائي مولکولهای زنجیر پلي مرها را نشان می دهد.



شکل ۱ - آرایش فضائي مولکولهای زنجيری متفاوت: (الف) خطی، (ب) شاخه‌دار، (ج) پیوند عرضی شده، (د) نزدیکی

علوم کنوارپری سال اول - شماره دوم

۱ - پلي مرهاي خطی: همان طور که از نام آنها مشخص می شود، اين نوع پلي مرها شامل زنجيرهای طویل از اسمها، حاوی گروههای جانی هستند. از اين گروه می توان پلي اتيلن، پلي وینيل کلراید و پلي مونیتل متاکربيلات را نام برد. شکل ۱ (الف) آرایش فضائي پلي مرهاي خطی را نشان می دهد. در اين شکل به بیچ خوردن و ختم شدن زنجير توجه کنید.

۲ - پلي مرهاي شاخه‌دار: شاخه‌ها که از زنجير اصلی معمولاً کوتاه‌تر و از همان مونومرها تشکيل شده‌اند، در پلي مرهاي خطی، پلي مرهاي پسيوند عرضی شده و یا هر نوع پلي مر دیگر ممکن است وجود داشته باشد. شکل ۱ (ب).

۳ - پلي مرهاي دارای پیوندهای عرضی: در اين حالت، مولکولهای يك زنجير با مولکولهای زنجير دیگر پیوند تشکيل می دهند. شکل ۱ (ج). تشکيل پیوند عرضی بین زنجيرها منجر به شبکه‌ای سه بعدی می گردد. پیوندهای عرضی لغزش مولکولها بر روی يكديگر را مشکل می سازند و در نتیجه پلي مر محکم و سخت می شود.

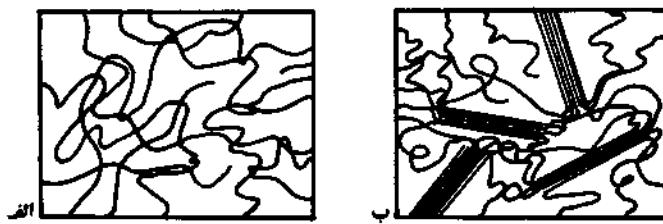
۴ - پلي مرهاي نزدیکی: اگر دو پلي مر خطی به طرز منظمی به يكديگر متصل شوند (شکل ۱ (د)) يك پلي مر نزدیکی به دست می آيد. غير منتظمه نیست که پلي مرهاي نزدیکی محکم‌تر از پلي مرهاي خطی هستند.

دمای انتقال شیشه‌ای

فلزات خالص و بلوری دمای ذوب کامل‌اشخاصی دارند. نقطه ذوب، دمایی است که در آن دما بلورهای تشکيل شده در اثر گرما کامل‌انهدم و ذوب می شوند. شکل ۲ معنی حجم ویژه (واحد جرم / حجم) را بر حسب دما برای پلي مرهاي آمورف و نیمه بلوری نشان می دهد. هنگامی که پلي مر ذوب شده‌ای سرد می شود، منقبض می گردد. این انتقام به دلیل کاهش ارتعاش گرمایی مولکولها و کم شدن حجم آزاد روی می دهد، بدین معنی که مولکولهای فضای کمتر را اشغال می کنند. در مورد پلي مرهاي آمورف، اين انتقام تا زیر T_g نقطه ذوب پلي مر بلوری و T_f دمای انتقال شیشه‌ای (دامایی که پلي مر مایع بسیار سرد شده و به علت ویسکوزیته بسیار زیاد، پشتد سفت می گردد) ادامه می یابد. ساختار ماده در زیر T_g عدتاً همانند ساختار آن در حالت مایع است.

به دلیل اینکه اين پدیده نوعی شیشه‌ای شدن است، اين نقطه را دمای انتقال شیشه‌ای می نامند. توجه داشته باشید که در مورد پلي مرهاي آمورف، با ساختاري شیشه‌ای که توسط مولکولهای آلى ساخته شده است، سروکار داريم. دمای انتقال شیشه‌ای، T_g ، از چند نقطه نظر به نقطه ذوب جامدات بلوری شباهت دارد. بعضی خواص فیزیکی مثل ویسکوزیته، گنجایش گرمایی، مدول کشسانی و ضریب انبساط گرمایی در T_g به طور ناگهانی تغییر می کند. مثلاً مقدار T_g در پلي استیرن در حدود $100^\circ C$ است، بنابراین در دمای اتاق پلي استیرن سخت و سفت است. در صورتی که در لاستیک معمولاً مقدار T_g در حدود $75^\circ C$ - $80^\circ C$ بوده و بنابراین لاستیک در دمای اتاق انعطاف پذیر است، براین اسان مقدار T_g تابعی از ساختار

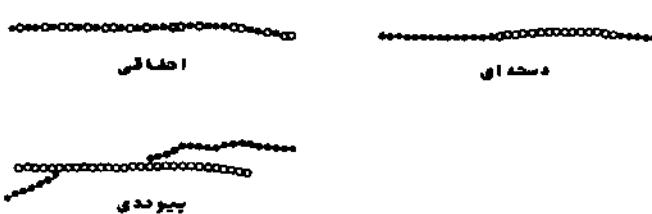
پلیمرهای پیوند عرضی شده، پلیمرهای گرما سخت نامیده می‌شوند.
پلیمرهای گرما سخت در اثر گرمای زیاد تجزیه می‌شوند. پیوندهای عرضی، لغزش مولکولها را روی یکدیگر مشکل می‌کند. بنابراین پلیمر محکم و سخت می‌شود. به عنوان مثال لاستیک پیوند عرضی شده با گوگرد، که لاستیک و لکانیزه شده نامیده می‌شود، استحکام لاستیک ولکانیزه شده ده برابر لاستیک طبیعی است. نمونه‌های دیگر پلیمرهای گرما سخت عبارتند از: فنویلکها، پلی‌استر، پلی‌بورتان و سیلیکون.



شکل ۲ - امکان افزایش مولکولهای پلیمرها به صورت (الف) آمورف (ب) - نیمه بلوری

کوبلی مرها

نوع دیگری طبقه‌بندی بر مبنای نوع واحد تکرار شونده وجود دارد. هنگامی که زنجیر پلیمر فقط از یک نوع واحد تکرار شونده تشکیل شود، پلیمر را هموپلیمر می‌گویند. از طرف دیگر در کوبلی مرها، زنجیرهای پلیمری دو نوع مونومر مختلف دارند. در صورتی که دو مونومر مختلف در طول زنجیر پلیمر، به دو صورت اتفاقی و با منظم توزیع شده باشند. کوبلی مر اتفاقی یا منظم به وجود می‌آید. اگر زنجیری بلند از یک نوع مونومر به دنبال زنجیری بلند از مونومر نوع دیگر قرار گیرد، یک کوبلی مر دسته‌ای تشکیل می‌شود. در صورتی که زنجیر اصلی از یک نوع مونومر و شاخه‌های آن از نوع دیگر باشد، کوبلی مر حاصل را پیوندی می‌نامند. شکل ۴ - انواع مختلف کوبلی مرها را نشان می‌دهد.

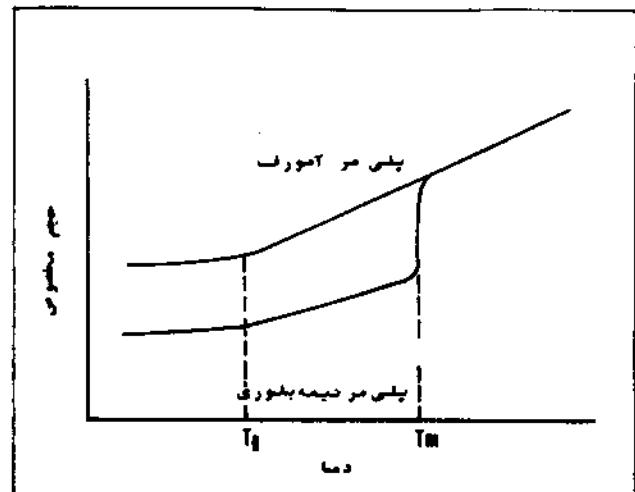


شکل ۴ - انواع مختلف کوبلی مرها

وزن مولکولی

یکی از عوامل بسیار مهم در پلیمرها، وزن مولکولی (M_w) است. بعضی از خواص مکانیکی با افزایش وزن مولکولی افزایش می‌یابند. از جمله این خواص، مقاومت در مقابل تغییر شکل است که با افزایش وزن مولکولی افزایش می‌یابد. البته، افزایش وزن مولکولی، فرایند پذیری

شیمیائی پلیمر است. تنلاً اگر یک پلیمر ساخته‌ای با استخوان بندی سخت و یا گروههای شاخه‌ای حجمی داشته باشد، مقدار T_g در آن بالا خواهد بود.



شکل ۲ - حجم ویژه بر حسب دما برای یک پلیمر آمورف و یک پلیمر نیمه بلوری

پلیمرهای آمورف و شیشه‌های دارای دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) هستند، ولی مقدار T_g در شیشه‌ها، چند صد درجه سانتی گراد بیشتر از مقدار T_g در پلیمرهای است. دلیل این امر، تفاوت در نوع و مقدار پیوندهای عرضی در پلیمرها و شیشه‌های است. شیشه‌ها دارای مخلوطی از پیوندهای کووالانسی پیوندی هستند و شدیداً به طور عرضی پیوند شده‌اند. این امر باعث می‌شود که با یاداری گرمایی بالاتری در شیشه‌ها نسبت به پلیمرها (که فقط پیوند کووالانسی دارند و مقدار پیوندهای عرضی آنها کمتر از پیوندهای عرضی شیشه است)، به وجود آید.

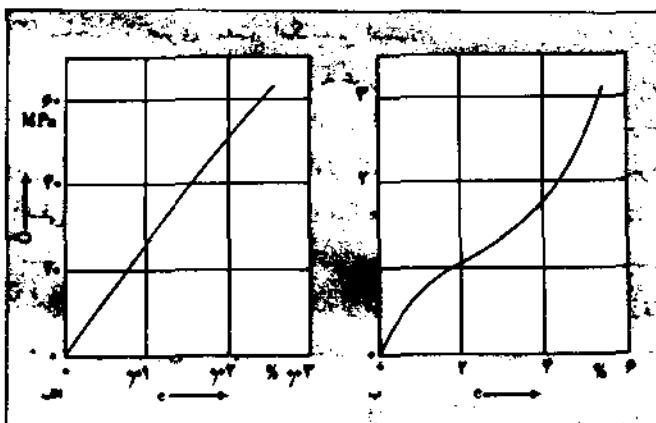
پلاستیکهای گرم‌ترم و گرم‌سخت

بیشتر پلیمرهای خطی در اثر گرمای، نرم و پیا ذوب می‌شوند. این پلیمرها که گرمای نرم نام دارند، برای شکل گیری به صورت سیال مناسب‌اند. از جمله پلیمرهای گرمای نرم می‌توان پلی‌اتیلن با دانسیته کم یا زیاد، پلی‌استرین و پلی‌متیل‌متاکریلات (PMMA) را نام برد. هنگامی که ساختار پلیمر آمورف است، نظام مشخص بین مولکولها وجود ندارد و زنجیرها به طور اتفاقی کنار هم قرار می‌گیرند. شکل ۳ (الف). نواحی تک بلوری صفحه‌ای شکل که لاملاً یا کریستالیت نامیده می‌شوند را می‌توان به وسیله رسوب دادن پلیمر از محلول رقیق آن به دست آورد. در لاملاً زنجیرهای مولکولی بلند به طرز منظمی پیچ می‌خورند. شکل ۳ (ب). تعدادی کریستالیت با هم جمع می‌شوند و تشکیل گویجه‌های را می‌دهند که بسیار شبیه دانه‌ها در فلزات‌اند.

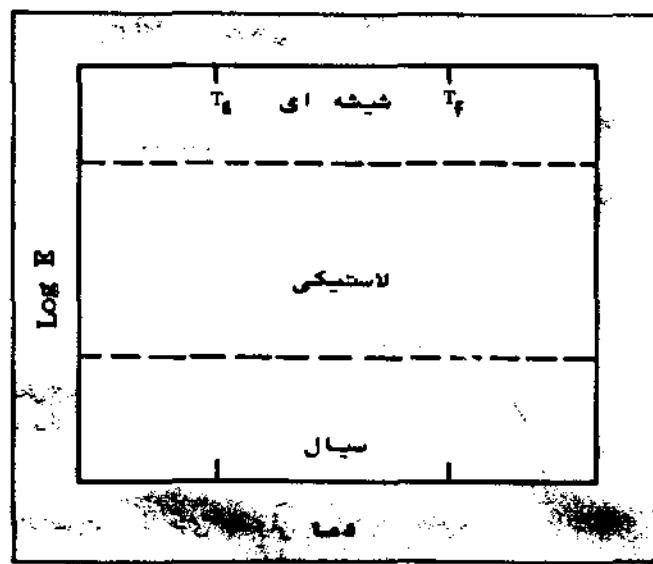
بس از اینکه مولکولهای پلیمر به علت ایجاد پیوندهای عرضی به شکل یک شبکه سه‌بعدی در آمد دیگر در اثر گرمای نرم نخواهند شد. این

(یک بلی مر لاستیکی) به ترتیب در شکل ۵ الف و ب نشان داده شده است. قابل توجه است که الاستومر رفتار هوکین را از خود نشان نمی دهد، بلکه رفتار یک کنسان غیر خطی را دارد. مشخصه گستره کنسانی زیادی که در الاستومرها وجود دارد، تاثی از سهولت سازمان یافتن مجدد زنجیرهای پیچ خورده، تحت افزونش است.

نکته دیگر در مورد تفاوت بلی مرها با فلزات و سرامیکها به واسطگی بسیار زیاد مدول کنسانی آنها به دما است. شکل ۶ تغییر مدول کنسانی یک بلی مر آمورف را نسبت به دما نشان می دهد. در گستره دمایی بین ۰°C و T_g بلی مر سخت است و مقدار کنسانی آن حدود ۵ GPa است. بالاتر از T_g مقدار مدول به میزان قابل توجهی کم می شود و بلی مر از خود رفتار لاستیکی نشان می دهد. بالاتر از T_g (دمایی که بلی مر سیال می شود) مدول به طور ناگهانی کاهش می یابد.



شکل ۵ - الف) رفتار کنسان هوکی یک بلی مر سیسمای ب) رفتار غیر خطی کسان یک الاستومر



شکل ۶ - تغییر مدول کنسان یک بلی مر آمورف.

بلی مرها را مشکلتر خواهد کرد. درجه بلی مر شدن (D_s) تعداد واحدهای اصلی (مرها) را در بلی مر نشان می دهد. ارتباط این دو پارامتر با یکدیگر به صورت زیر است:

$$M_s = D_s \times (M_s)$$

در این رابطه (M_s) وزن مولکولی واحد تکرار شونده است. بلی مرها از مولکولهای دقیقاً مشابهی تشکیل نشده اند. بلکه مخلوطی از مولکولهای متغیر است که هر کدام وزن مولکولی و درجه بلی مر شدن متغیر است. بنابراین، وزن مولکولی یک بلی مر با تابع توزیع وزن مولکولی مشخص می شود. کاملاً واضح است که توزیع وزن مولکولی باریک، نشان دهنده همگنی زیاد بلی مر است. به همین دلیل در بلی مرها همیشه میانگین وزن مولکولی یا درجه بلی مر شدن، از اهمیت زیادی برخوردار است. با مقایسه اوزان مولکولی چند ماده ساده و بلی مری، قابل توجه بودن وزن مولکولی بلی مر مشخص شود. مولکول آب (H_2O) دارای وزن مولکولی ۱۸ و بنزن (C_6H_6)، که یک نوع حلال آلوی است، دارای وزن مولکولی ۷۸ است. در مقایسه با این مواد، لاستیک طبیعی دارای وزن مولکولی بالائی در حدود ۱۰ است و وزن مولکولی بلی اتیلن که یک بلی مر سنتزی معمولی است، می تواند بیشتر از ۱۰° است. اندازه مولکول بلی مرها نیز بسیار بیشتر از اندازه مولکول مواد ساده است. مثلاً قطر مولکول آب ۴۰ nm است در صورتی که اندازه مولکول بلی اتیلن در حدود ۶۴۰ nm است.

درجہ تبلور

بلی مرها می توانند آمورف یا به مقدار جزئی بلوری باشند (شکل ۳). وجود یک بلی مر ۱۰۰٪ بلوری فقط یک تصور ایده آل است. در عمل بسته به نوع بلی مر، وزن مولکولی و دمای تبلور ممکن است میزان بلور در بلی مرهای بلوری از ۹۰٪ تا ۳۰٪ تغییر کند. اشکال عمدۀ در راه رسیدن به یک ساختار کاملاً بلوری، اساساً از ساختار زنجیرهای بلند بلی مرها ناشی می شود. بعضی از قطعه های زنجیر بلی مر که پیچ و تاب خورده و در بین نواحی بلور بدام افتاده اند، هرگز نمی توانند دوباره به طور منظم فرار گیرند یا به اندازه ای تغییر شکل دهند تا حالت کاملاً بلوری در بلی مر به وجود آید. مولکولهای خطی بدون گروه های جانبی و یا با گروه های جانبی کوچک به سهولت متبلور می شوند. به عنوان مثال، بلی اتیلن خطی با دانسته بالا می تواند تا ۹۰٪ متبلور شود؛ در صورتیکه بلی اتیلن شاخه دار (بلی اتیلن با دانسته کم) فقط می تواند تا حدود ۶۵٪ متبلور شود. به طور کلی، ستفنی و استحکام یک بلی مر با درجه تبلور افزایش می یابد. باید توجه کرد که فرایندهای تغییر شکل مانند لفسن و جفت شدن و همچنین انتقالات فازی که در مواد جامد بلوری ساده اتفاق می افتد، می توانند در بلورهای بلی مرها نیز روى دهد.

رفتار تنش - کرنش
مشخصه منعنهای تنش - کرنش یک بلی مر آمورف و یک الاستومر

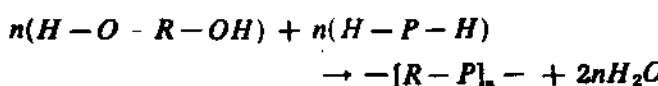
مواد مقاومت مناسب در مقابل آب، هوا و مواد مختلف شبیه‌ای، عمر طولانی و هزینه بسیار کم آنهاست. این مواد می‌توانند دامارا ناحدود 80°C در درازمدت و به صورت مداوم تحمل کنند و به سهولت با الیاف تسبیه مخلوط شوند. بلی استرها در اثر پخت، بین ۴ تا ۸ درصد درهم رفتگی بیدا می‌کنند این روزینها در اکثر کامپوزیتها به عنوان ماتریس مورد استفاده قرار می‌گیرند. روزینهای گرماسخت دیگری که در کامپوزیتها با الیاف بلند به کار برده می‌شوند، روزینهای فنولی و سیلکونی هستند.

از بین مواد گرم از مردم، موادی از قبیل بلی امیدها، بلی استال‌ها، بلی کربنات، بلی پروپیلن، ABS (اکریلولوتیتریل پوئنادین - استرین) و اخیراً بلی امیدها، در کامپوزیتها به عنوان آمیزه قالب‌گیری به کار برده می‌شوند: استفاده از روزینهای گرم‌مانزم در ساخت کامپوزیتها، ساده‌تر از به کار بردن روزینهای گرم‌اسخت است. از طرف دیگر استفاده مجدد از روزینهای گرم‌مانزم نیز امکان‌پذیر است و برای شکل دهنی با استفاده از گرم‌ما و فشار آنها را به کار می‌برند. معمولاً با روزینهای گرم‌مانزم الیاف کوتاه به کار برده می‌شود، ولی از سال ۱۹۷۰ به بعد تقویت روزینهای گرم‌مانزم با الیاف بلند نیز آغاز شده است. معایب روزینها گرم‌مانزم انبساط و انتقاض زیاد و خواص مکانیکی و گرمایی نسبتاً پائین آنهاست.

یک عیب مهم ماتریس‌های بلی می‌تواند تأثیری بذیری آنها از محیط است، بدین ترتیب که در دمای‌های نسبتاً بالا و در اثر جذب رطوبت ممکن است بلی مراها از هم پاشیده و نخریب شوند. جذب رطوبت از محیط علاوه بر کاهش و اتصاب تورم بلی می‌شود و در صورت وجود الیاف اثرات دمای‌های بالا همراه با جذب رطوبت، می‌تواند تنشهای داخلی جسدی در کامپوزیتها به وجود آورد. علاوه بر این وجود تنشهای گرمایی ناشی از نابر ابر بودن گرمایی ماتریس و الیاف، مشکل تمامی انواع مواد کامپوزیتها به خصوص کامپوزیتهاي بلی می‌است. در ادامه بحث بعضی از ماتریس‌های بلی می‌که در تهیه کامپوزیتها بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند، تشریح شده‌اند.

رزین بلی استر

و اکشن عمومی در بلی مرشدان استری، ترکیب متورهای یک اسید دو عاملی و یک باز دو عاملی، طبق فرمول زیر است.



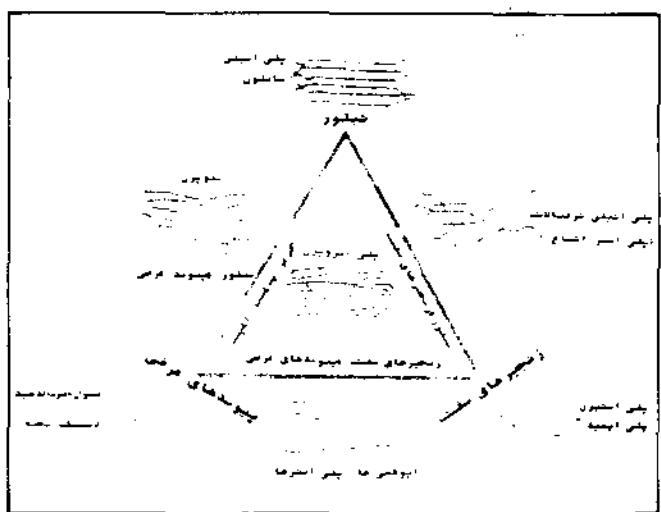
متورهایی با دو عامل بازی مانند اتیلن گلیکول و اسیدهای دو عاملی مانند فوماریک یک اسید، می‌توانند با حذف آب و تشکیل بلی استر اشباع نشده، متراکم شوند.

البته در تهیه روزینهای تجاری از فناوری اسید نیز به همراه فوماریک اسید استفاده می‌شود. بیوند دوگانه بین دو اتم کربن مجاور، نشان می‌دهد که مولکولهای

به طور کلی بلی مرها انبساط گرمایی بسته‌تری در مقایسه با فلزات و سرامیکها دارند. علاوه بر این ضرایب انبساط گرمایی آنها کاملاً ثابت نیست. بدین معنی که بلی مرها مشخصاً با رابطه‌ای غیر خطی در اثر افزایش دما منطبق می‌شوند. ضریب انبساط خطی روزینهای ابوکسی بین $k = 10^{-6} \times 10^{-6} \text{ تا } 10^{-6} \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ است. در صورتی که بلی استرها برای این خصوصیت مقادیری بین $100 \times 10^{-6} \text{ k}$ و $200 \times 10^{-6} \text{ k}$ را دارا هستند. به وجود آمدن تغییرات جزئی در ترکیب می‌تواند اثرات کاملاً محضی بر روی خصوصیات انبساط گرمایی بلی مر داشته باشد.

روشهای استحکام بخشیدن به بلی مرها از بحث‌های قبلی می‌توان چنین نتیجه گرفت که ایجاد استحکام در بلی مرها توسط سه روش یا مکانیزم کلی، (۱) تبلور (۲) ایجاد پیوند عرضی (۳) ساختار زنجیری سفت، امکان‌پذیر است.

ولکانیزه کردن الاستورهای نیز به عبارتی تولید پیوندهای عرضی در آنهاست. همان طور که اشاره شد ایجاد استحکام در بعضی از بلی مرها می‌تواند از طریق مکانیزم‌های متفاوتی انجام گیرد. در شکل ۷ سه مکانیزم اصلی و ترکیبی از این مکانیزم‌ها و مثال‌هایی در هر مورد نشان داده شده است. بلی مرهایی که با هر سه مکانیزم مستحکم می‌شوند (وسط مثلث) شامل بلی مرهایی با انتهاهای متفاوت، از قبیل بلی امیدازول‌ها، بلی بتنی امیدازول‌ها و بلی دیازول‌ها هستند.



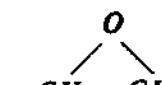
شکل ۷ - نمودار سه مکانیزم اصلی و ترکیب این مکانیزم‌ها در فرایند استحکام بخشیدن به بلی مرها

ماتریس‌های بلی می معمولی

در بین مواد بلی می که با الیاف بلند به کار برده می‌شوند، روزینهای بلی استر و ابوکسی بیشتر از همه مورد استفاده قرار می‌گیرند. مزایای این

می تواند در گستره زمانی از چند روز تا کمتر از چند دقیقه و در دمای ۴۰°C تا ۱۵°C انجام می گیرد. وزن مولکولی و بیسکوژیته رزین سلسله حاصل را می توان با تغییر مدت زمان واکنش در این گستره دما کنترل کرد. نگهداری رزینهای بلی استر حاصله، باید در دمای اتساق و دور از سورخورشید انجام گیرد. ویسکوژیته زیاد رزین بلی استری را که از تولید کننده به دست می آید، می توان با حل کردن آن در استیرن اصلاح کرده و ویسکوژیته مورد نظر را به دست آورد. بیشتر بلی استرها می توان به طور رضایت‌بخش تا دمای ۲۵°C مورد استفاده قرار داد. استحکام رزینهای بلی استر، همانند سایر بلی مرها با افزایش دمای کار کاهش می باید. عده‌ترین اشکال رزینهای بلی استر، در هم‌رفتگی آنها پس از بخت است. در اثر این درهم‌رفتگی که میزان آن ۴ تا ۸ درصد است، به دست آوردن سطوح صاف در محصول نهایی مشکل می شود. البته این اشکال را در قالبگیری مواد بلی استری می توان با افزایش مواد مناسب کاملاً برطرف ساخت.

رزینهای بلی استر به سادگی با مواد تقویت کننده درهم آمیخته می شوند. برای این منظور غالباً پرکننده‌های معدنی به رزین بلی استر افزوده می گردد. به کار بردن مواد پرکننده علاوه بر اینکه باعث کاهش قیمت رزینها می شوند، سطح ظاهری، مقاومت در مقابل آب و درهم‌رفتگی رزینها را نیز بهبود می بخشد.



رزینهای ابوکسی
 ساختار رزینهای ابوکسی با گروه ابوکسی $-CH_2-CH_2-O-C(=O)-$ که ابوقسید تیز تامیده می شود، مشخص می شود. در حال حاضر خانواده های متعددی از رزینها در دسترس هستند که گستره وسیعی از مایعات ویسکوژیتی تا جامدات با نقطه ذوب بالا دربر می گیرند. درین آنها رزینهای ابوکسی تجاری که از اپی‌کلر و هیدرین و پیس فنول A تولید می شوند، به عنوان نوع اصلی مورد استفاده قرار می گیرند. رزینهای تجاری موجود ممکن است حاوی اصلاح کننده یا مخلوط چند نوع رزین باشند. برای رزینهای ابوکسی معمولاً عوامل بخت متفاوتی موجود است. اغلب ترکیبات نوع آمین در کاربردهای ساختمانی به کار می روند. عمل بخت و سفت شدن رزین از اثر تشکیل پیوند عرضی بین زنجیر بلی مر و عامل بخت و یا به وسیله اتصال مستقیم بین گروههای ابوکسی حاصل می شود.

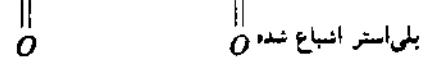
خصوصیات سیستم رزین - عامل بخت را می توان با افزودن اصلاح کننده تغییر داد. نوعی از اصلاح کننده ها، به عنوان رقیق کننده به کار می روند. معمولاً رقیق کننده ها، در جهت کاهش ویسکوژیته رزین عمل می کنند. بعضی از رقیق کننده ها در اثر ترکیب با رزین، تخریب خواص مکانیکی را به تعویق می اندازد. رزینهای ابوکسی توسط نرم کننده ها نیز اصلاح می شوند. نرم کننده ها، افزودنی هایی با وزن مولکولی کم هستند و زنجیرهای مولکولی را از یکدیگر جدا می کنند. افزودن نرم کننده ها منجر به بهبود خواص ضربه بذیری و دیگر خواص در دمای های بائین می شود.

اتبلن گلیکول $HO-CH_2-CH_2-OH$

فومناریک اسید $HO-C-CH=CH-C-OH$

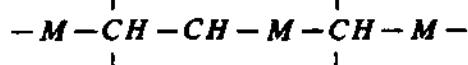
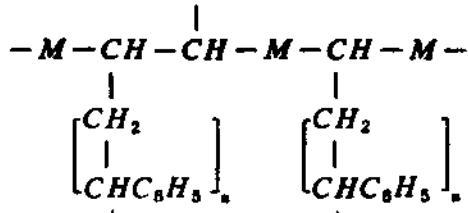


$[CH_2-CH_2-O-C-CH=CH-C-O]_n$

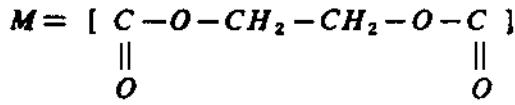


بلی استر اشباع شده

بلی استر اشباع نشده اند. این مکانهای اشباع نشده، تشکیل پیوندهای عرضی را میسر می سازند، این پیوندهای عرضی بین زنجیرهای مولکولی و یک ماده اشباع نشده مانند مونومر استیرن، برقرار می گردد. بدین ترتیب ممکن است شبکه سه بعدی مسحکم تشکیل شود. واکنشی که باعث تشکیل پیوند عرضی می شود، به عنوان واکنش بخت شناخته شده است، و عامل بخت قسمی از ساختار شبکه است، امکان انتخاب های بسیار گوناگونی از بین واکنش دهنده ها وجود دارد که تغییر وزن مولکولی رزین و فاصله بین مکانهای اشباع نشده در طول زنجیر را میسر سازد. به طور مثال، اگر یک بلی استر اشباع نشده با یک مونومر اشباع شده مانند استیرن ترکیب شود، تشکیل پیوندهای عرضی منجر به شبکه ای می شود که در زیر نشان داده شده است.



در فرمول فوق



است.

این انتخاب های متفاوت تشکیل خانواده ای از رزینهای بلی استر را امکانپذیر می سازد که هر عضو این خانواده دارای مجموعه خواص متفاوتی است. چون استحکام و همچنین پایداری گرمایی و شیمیائی بستگی به میزان پیوند عرضی دارد، انتخاب ترکیب مناسبی از واکنش دهنده ها و مونومرها برای به دست آوردن محصول نهایی مورد نظر، از اهمیت خاصی برخوردار است. درجه و سرعت بخت با کاتالیزور کنترل می شود. عامل کاتالیزور به عنوان یک شروع کننده فرایند بلی مر شدن، برای تشکیل رادیکالهای آزاد، عمل می کند. بنابراین، سرعت تشکیل رادیکالها و زمان بخت متأثر از دمای است. بسته به نوع کاتالیزور، بخت کامل

مواد پرکن را در رزینهای ابوقسی نیز مانند رزینهای پلی استر، می‌توان به عنوان اصلاح کننده به کار برد.

به طور کلی کامپوزیتهای تهیه شده از رزینهای ابوقسی، در مقایسه با کامپوزیتهای تهیه شده از رزینهای پلی استر، مقاومت فوق العاده بهتری را در مقابل مواد نیمه‌جامی و آب نشان می‌دهند. در ابوقسی درهم رفتگی کمتر از ۲٪ است. در طی بخت هیچ نوع محصول جامی مانند آب با مواد فرار، تولید نمی‌شود. عمل بخت روی رزینهای ابوقسی می‌تواند در گستره دمایی از 5°C تا 180°C صورت پذیرد. ابوقسی بخت شده تا حد 20°C ، پایداری گرمایی از خود نشان داده است. با انتخاب مناسب رزین، عوامل بخت و اصلاح کننده، می‌توان به گستره وسیعی از کاربرد این سیستمها رسید. قیمت رزینهای ابوقسی بیشتر از رزینهای پلی استر و فنی است. به علت خطرات مسلم ناشی از این رزینها و عوامل بخت، هنگام کار کردن با آنها باید نهایت دقت را به عمل اورده. خواص انواع مختلف ابوقسیها با ویسکوزیته، نقطه نرم شدن و عدد ابوقسیدی آنها مشخص می‌شود. خواص نوعی از رزینهای ابوقسی در جدول ۱ آمده است.

نوع شکل و خواص رزینهای ابوقسی، گستره وسیعی از کاربردهای را در بر می‌گیرد که از کاربردهای ساختمانی تا کاربردهای الکترونیکی گسترش یافته است. کاربرد آنها در فرآیندهای رشته بسیجی، بینهایت توسعه یافته است، که از آن جمله می‌توان تولید لوله‌ها، مخازن تحت فشار، قطعات صنایع هوانی و فضایی و غیره را نام برد.

پلیمرهای مقاوم در مقابل دمایی بالا رزینهای فنرلی

اگرچه افزایشی سفتی زنجیر، سبب بالا رفتن استحکام، مدول و مقاومت گرمایی پلیمر می‌شود، ولی پلیمرهای حاصل شکننده‌اند و مقاومت کمتری در مقابل گسترش ترک از خود نشان می‌دهند. به علاوه این پلیمرها، بیشتر مستعد درهم رفتگی ناشی از بخت و گرمایه‌اند. خواص گرمایی و مکانیکی رزینهای پلی استر، ابوقسی، فنولی، و پلی ایمید در جدول ۱ نشان داده شده است.

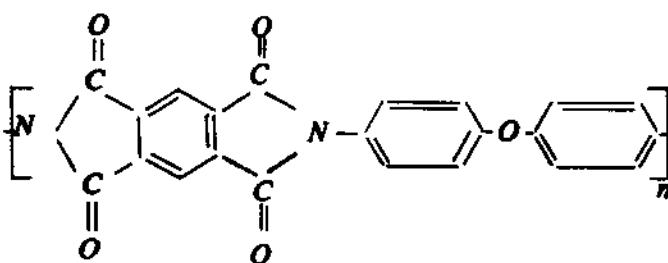
جدول ۱ - خواص بعضی از ماتریس‌های پلیمری گرماسخت

خواص	پلی استر	ابوقسی	فنولی	پلی ایمید
استحکام گسترش (Mpa)	۴۰ - ۵۵	۳۵ - ۸۰	۱۲۰ - ۱۴۰	۵۰ - ۵۵
مدول خمش (Mpa)	۴۰ - ۴۵	۲۵ - ۲۵	۲۵	۳۵
دادنی (g/cm ²)	۱۷۲۸	۱۷۲۸	۱۷۲۸	۱۹۶
دمایی کاربرد مداوم (°C)	۱۰۰ - ۱۰۵	۱۰۰ - ۱۰۵	۱۵۰ - ۲۵۰	۲۶۰ - ۲۶۰
ضریب انبساط گرمایی (10 ⁻⁵ /°C)	۱۰ - ۱۱	۱۰ - ۱۱	۸ - ۱۱	۹
جنب آب (درصد، در ۲۴ ساعت)	۰.۱۲ - ۰.۱۴	۰.۱۱	۰.۱۲ - ۰.۱۴	۰.۱۳

رزینهای سیلیکونی
رزینهای سیلیکونی با ساختاری مشخص می‌شود که در آن اتمهای اکسیژن و سیلیسیم به طور متناوب در زنجیر پلیمر قرار می‌گیرند، طی مرحله تراکم محصولات جامی نیز تولید می‌شوند. این رزینها به دلیل مقاومت گرمایی و اکسایشی، مرغوب شناخته شده‌اند. رزینهای سیلیکونی می‌توانند در گستره دمایی از 260°C تا 540°C به کار روند. گرچه قیمت

این مواد نسبتاً بالاست، ولی به علت خواص مکانیکی و الکترونیکی عالی آنها در دماهای بالا موادی ایده‌آل برای کاربردهای خاصی هستند. به عنوان مثال کاربرد رزینهای سیلیکونی تقویت شده با الیاف برای پوشش آتنن رادار هوایی و همچنین اجزاء و سایر تقلیماتی که با سرعت مافوق صوت حرکت می‌کنند.

پلیمرهای با کارکرد عالی چون ماتریس‌های پلیمری مزایای فراوانی دارند که قبل از تشریح شد، تلائمه‌های زیادی به منظور افزایش گستره دمای کاربردی آنها، به عمل آمده است. در این زمینه مواد پلیمری متعددی تولید شده‌اند که می‌توانند در گستره دمایی بین 215°C تا 540°C مورد استفاده قرار گیرند. خواص این پلیمرهای بسیار مؤثر، بستگی به سختی و سفتی زنجیر پلیمر دارد، که این امر با وارد کردن انواع ساختارهای حلقوی به دست می‌آید. از میان انواع پلیمرهای بسیار مؤثر، کاربرد پلی‌ایمیدها متداول‌تر و وسیع‌تر است. واحد تکرار شونده در نوعی پلی‌ایمید در زیر آمده است.



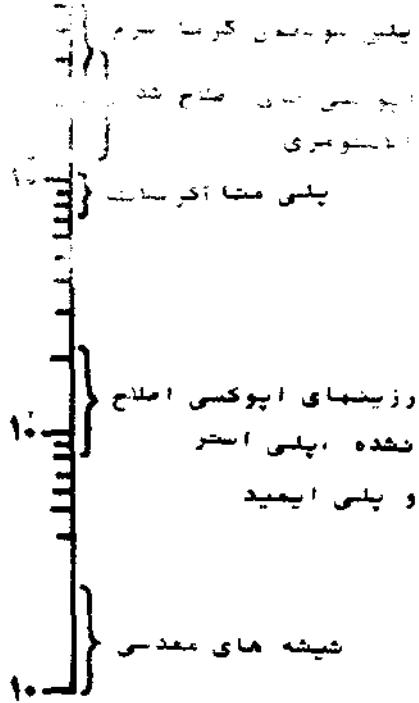
اگرچه افزایشی سفتی زنجیر، سبب بالا رفتن استحکام، مدول و مقاومت گرمایی پلیمر می‌شود، ولی پلیمرهای حاصل شکننده‌اند و مقاومت کمتری در مقابل گسترش ترک از خود نشان می‌دهند. به علاوه این پلیمرها، بیشتر مستعد درهم رفتگی ناشی از بخت و گرمایه‌اند. خواص گرمایی و مکانیکی رزینهای پلی استر، ابوقسی، فنولی، و پلی ایمید در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱ - خواص بعضی از ماتریس‌های پلیمری گرماسخت

خواص	پلی استر	ابوقسی	فنولی	پلی ایمید
استحکام گسترش (Mpa)	۴۰ - ۵۵	۳۵ - ۸۰	۱۲۰ - ۱۴۰	۵۰ - ۵۵
مدول خمش (Mpa)	۴۰ - ۴۵	۲۵ - ۲۵	۲۵	۳۵
دادنی (g/cm ²)	۱۷۲۸	۱۷۲۸	۱۷۲۸	۱۹۶
دمایی کاربرد مداوم (°C)	۱۰۰ - ۱۰۵	۱۰۰ - ۱۰۵	۱۵۰ - ۲۵۰	۲۶۰ - ۲۶۰
ضریب انبساط گرمایی (10 ⁻⁵ /°C)	۱۰ - ۱۱	۱۰ - ۱۱	۸ - ۱۱	۹
جنب آب (درصد، در ۲۴ ساعت)	۰.۱۲ - ۰.۱۴	۰.۱۱	۰.۱۲ - ۰.۱۴	۰.۱۳

مقاومت در مقابل ضربه مکانیکی و گسترش ترک رزینهای گرماسخت (ملاپلی استرها، اپوکسی‌ها و پلی‌ایمیدها) دارای تعداد زیادی بیوندهای عرضی هستند و استحکام، مدول و مقاومت خرزشی مناسبی دارند، اما وجود همین بیوندهای عرضی در زنجیرهای مولکولی سبب شکنندگی فوق العاده‌ای می‌شوند. بدین معنی که این نوع رزینهای در مقابل شکست مقاومت بسیار کمی نشان می‌دهند. با توجه به مقاومت در مقابل شکست می‌توان به مقاومت در مقابل گسترش ترکها بسی برد. در شکل ۸ انرژی شکست بعضی از مواد معمولی با یکدیگر مقابله شده‌اند. توجه داشته باشید که مقادیر انرژی شکست رزینهای گرماسخت، کمی بالاتر از مواد شیشه‌ای است. انرژی شکست رزینهای گرم‌انرم مانند پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) حدود 2 kJ/m^2 است، در صورتی که انرژی شکست دارای پلی‌سولفون گرم‌انرم چند $m\text{J/m}^2$ (قریباً نزدیک الیاز آلومینیم، $T = 70-75^\circ\text{C}$) است. اغلب پلی‌مرهای گرم‌انرم آمورف دارای مقادیر انرژی شکست بالاتر هستند، زیرا حجم آزاد زیادی برای جذب انرژی جمع شده توسط گسترش ترک را دارند. درین پلی‌مرهای گرم‌انرم اصلاح شده، که مقاومت در مقابل شکست خوبی دارند می‌توان از کوپلی‌مر اکریلونیتریل - پوتالون - استایرون (ABS) و پلی‌استیرن مقاوم در مقابل ضربه (HIPS) نام برد. طبقه‌ای از رزینهای گرم‌اسخت که مقاومت در مقابل شکست آنها نزدیک به پلی‌سولفونهاست، اپوکسی‌های اصلاح شد با استورم‌اند.

شکل ۸ - انرژی شکست بعضی از پلی‌مرهای



تفویت کننده‌ها

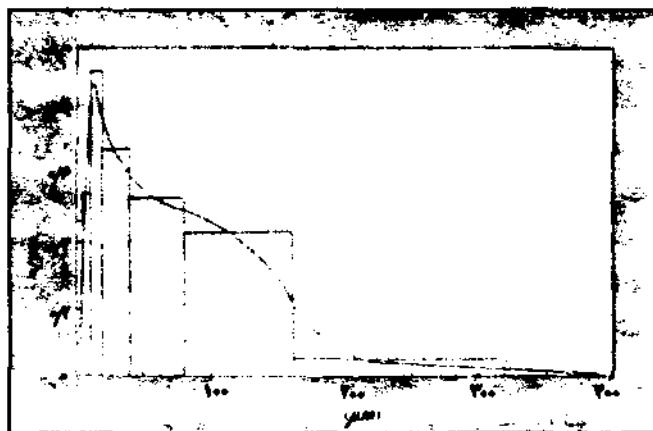
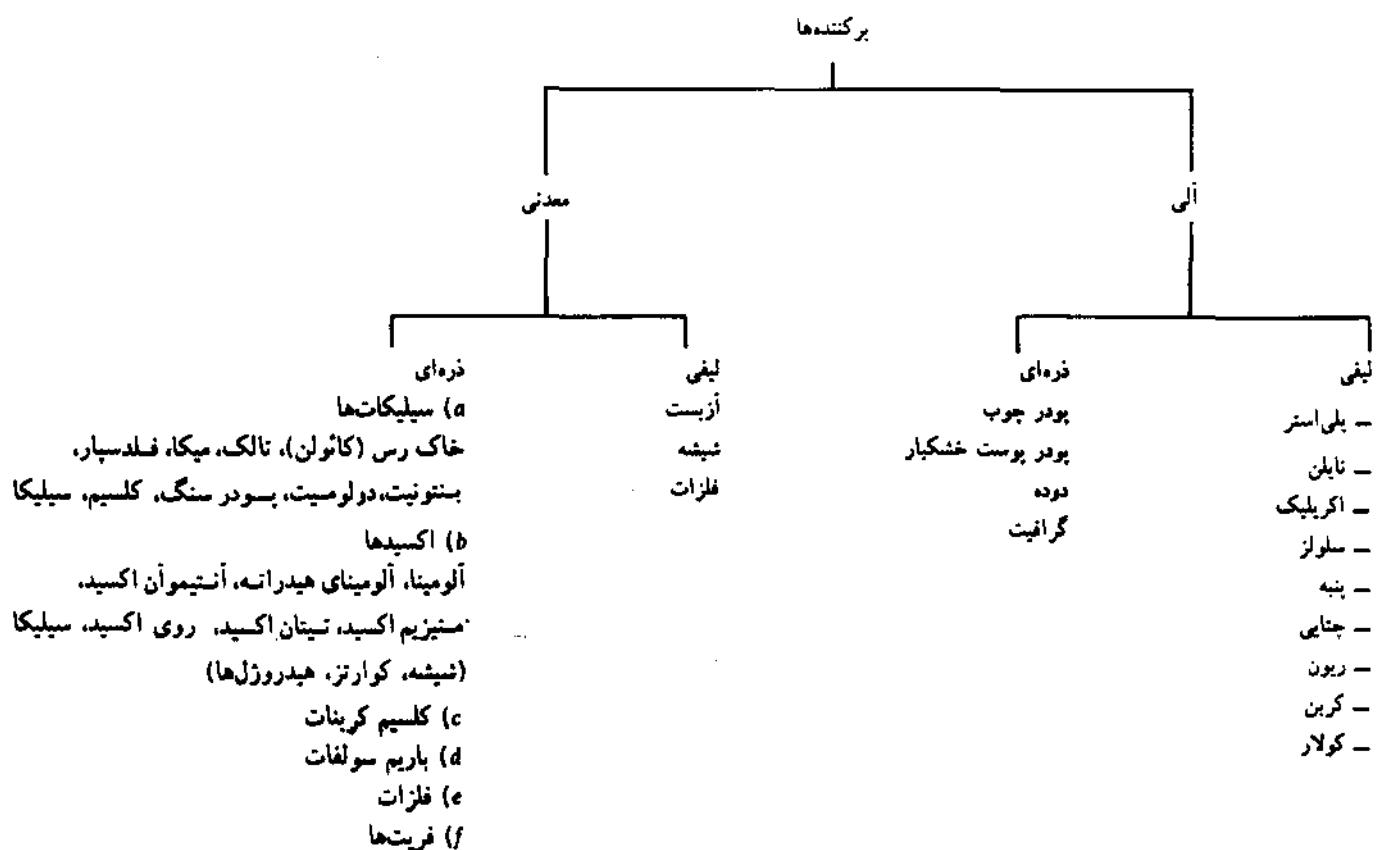
تفویت کننده‌های ذره‌ای

تفویت کننده‌های ذره‌ای یا برکننده‌ها، ذرات جامد از نوع معدنی یا آلی هستند که از نظر ساختاری و ترکیب شیمیائی از یکدیگر مشخص می‌شوند. برکننده‌ها را می‌توان به سه دسته عمده غیر تفویتی یا خشی، نیمه تفویتی و تفویت کننده یا فعال تقسیم کرد. نوع خنثی حجم پلی‌مر را افزایش و قیمت آن را کاهش می‌دهد، در صورتی که انواع فعال باعث بهبود قابل توجه بعضی از خواص فیزیکی و مکانیکی پلی‌مرهای شوند. تفویت حقیقی یا واقعی را نمی‌توان دقیقاً توضیح داد، زیرا واژه تفویت، ممکن است به عنوان مثال، به افزایش همزمان استحکام کششی و مدول خنثی اطلاق شود.

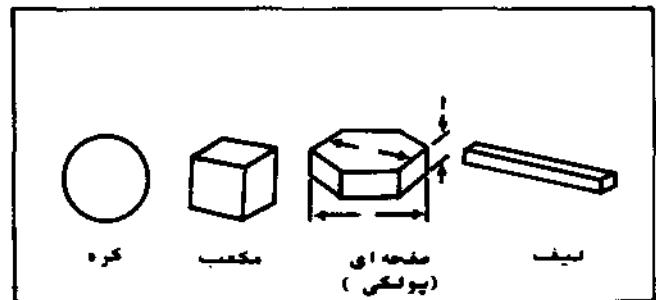
صرف گستره وسیعی از برکننده‌های بودری (حدود 80 g/m^2 مختلف) که امروزه در صنایع پلی‌مر مرسوم شده است، نشانگر اهمیت فراوانی است که این مواد دارند گرچه متنظر اصلی و اولیه از کاربرد بودرهای برکننده، کاهش هزینه پلی‌مرهای آمیزه‌های قالبگیری بوده است، لیکن امروزه املاح انتخابی بیشتر از همه اهمیت دارد.

طبقه‌بندی برکننده‌ها

یکی از روشهای مرسوم طبقه‌بندی برکننده‌ها بر اساس خصوصیات شیمیائی و فیزیکی آنهاست. جدول ۲ این طبقه‌بندی را برای برکننده‌های مهم نشان می‌دهد.



شکل ۱۰. یک نمونه معنی توزیع اندازه ذرات



شکل ۹ - شکل‌های مختلف ذرات برخی از برکننده‌ها

مهترین عوامل تعیین کننده میزان تقویت و اصلاح خواص و شرایط فرآیندهای شکل دهنی کامبوزیتهاي بودري هستند. در جدول ۳ نمونه‌ای از خواص مهترین برکننده‌های معدنی ذره‌ای و صفحه‌ای مقایسه شده‌اند.

تئوری عمل برکننده‌ها

روش عملی برکننده‌های فعال و نیمه فعال را می‌توان با سه مکانیزم

شرح داد.

بعضی از برکننده‌ها با پلیمرهای پیوندی شیمیائی تشکیل می‌دهند. دوده‌ها در اثر تشکیل پیوندهای عرضی با زنجیرهای الاستومرها، از طریق واکنشهای رادیکالی و جذب این زنجیرها به داخل ذرات، اکثر الاستومرها

جدول ۳. نمونای از مهترین پرکننده‌های معدنی ذرات و صفحه‌ای شکل

صفحه	جهت روغن	ستختی	سبعينی	نسبت سبعه بندی	دایمیه (m^2/g)	محاسبه سطح (g/cc)	ذرات	نمودار ذرات (M/m)	نمودار ذرات (M/m)	شکل ذرات	نمودار	فرمول شیمیائی	برکننده	
	کربنات کلسیم	کربنات	کربنات											
9-21	2.5-3	0.7-0.8	0.3-2	2.7			مکعبی	0.1-600	3-120	caco ₃	طبیعی			
35-40	2.5-3	0.4-0.65	11-26	2.8			مکعبی و کروی	0.1-2.0	0.07-1.0	caco ₃	رسوئی			
30-50	2	0.35-0.56	8-22	2.8			مکعبی و صفحه‌ای	0.03-45	0.8-5.0	Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 2H ₂ O	طبیعی			
30-65	1	0.4-0.56	6-17	2.8			مکعبی و صفحه‌ای	0.05-80	1.8-6.0	3MgO · 4SiO ₂ · H ₂ O	کبلکس K	SiO ₂	بلکا	
40-50	2.5-3	0.4-0.5	30	2.82			صفحه‌ای	0.05-50	3-5	Al	طبیعی			
10-25	6-7	0.5-0.6	0.9-1.5	2.65			مکعبی	0.1-70	2-10	K	طبیعی			
30-100	5-6	0.3-0.4	40-200	2.5			مکعبی و کروی	0.03-0.2	0.02-0.08	SiO ₂	طبیعی			

را تقویت می‌کنند. پرکننده‌های دیگر صرف از طریق جمعی که در کامبوزیت اشغال می‌کنند عمل می‌نمایند. زنجیرهای بلی مری در حضور ذرات پرکننده، کلبه حالات فضایی ممکن را نمی‌توانند اختیار کنند. شواهد زیادی در دست است که شناس می‌دهد، بلی مر حاوی ذرات، از نظر ساختاری و خواص ممکن است با بلی مر اصلی متفاوت باشد. بخش‌هایی از بلی مر که توسط پیوندهای واندروالس به ذرات اتصال دارند، بخش‌هایی دیگر را از حرکت باز داشته و سبب جهت یافتن آنها می‌شوند. دلیل این کاهش تحرک زنجیرهای بلی مر را می‌توان در ثبات بعدی فوق العاده ذرات پرکننده جستجو کرد. توزیع یکنواخت ذرات در ماتریس از اهمیت زیادی برخوردار است، زیرا تعداد یافتنی از زنجیرهای بلی مری با سطح ذرات در تماس خواهد بود. انرژی آزاد و قطبیت پیوند بین بلی مر و پرکننده نیز بر استحکام این پیونها تأثیر دارد.

در مکانیزم سوم هنگامیکه مولکولهای ماتریس در معرض نشش قرار گرفته و انرژی وارده را جذب می‌کنند، بر احتی می‌توانند در سطح ذرات بلغرنند. با این عمل انرژی ضربه بطور یکنواخت در جسم توزیع می‌شود و مقاومت کامبوزیت در برابر ضربه افزایش می‌یابد. در بعضی موارد، احتمال تشکیل ترکهای موئی که انرژی وارده را در سطح مشترک بلی مر و پرکننده تلف می‌کند نیز فزونی می‌یابد.

تفاوت عده بین پرکننده‌های خنثی و فعال در این است که کلبه پرکننده‌ها کم و بیش مدول کشسانی را افزایش می‌دهند، در صورتی که افزایش استحکام کششی به مقدار محسوس، تنها با استفاده از پرکننده‌های فعال (اکثراً از نوع لیپی) امکانپذیر است. افزایش دمای واپیچش گرمایی نیز با استفاده از نوع لیپی، در مقایسه با به کار گیری نوع پودری چشم‌گیرتر است. ذرات صفحه‌ای (منلا تالک و میکا) از این نظر بر ذرات مکعبی و کروی شکل برتری دارند.

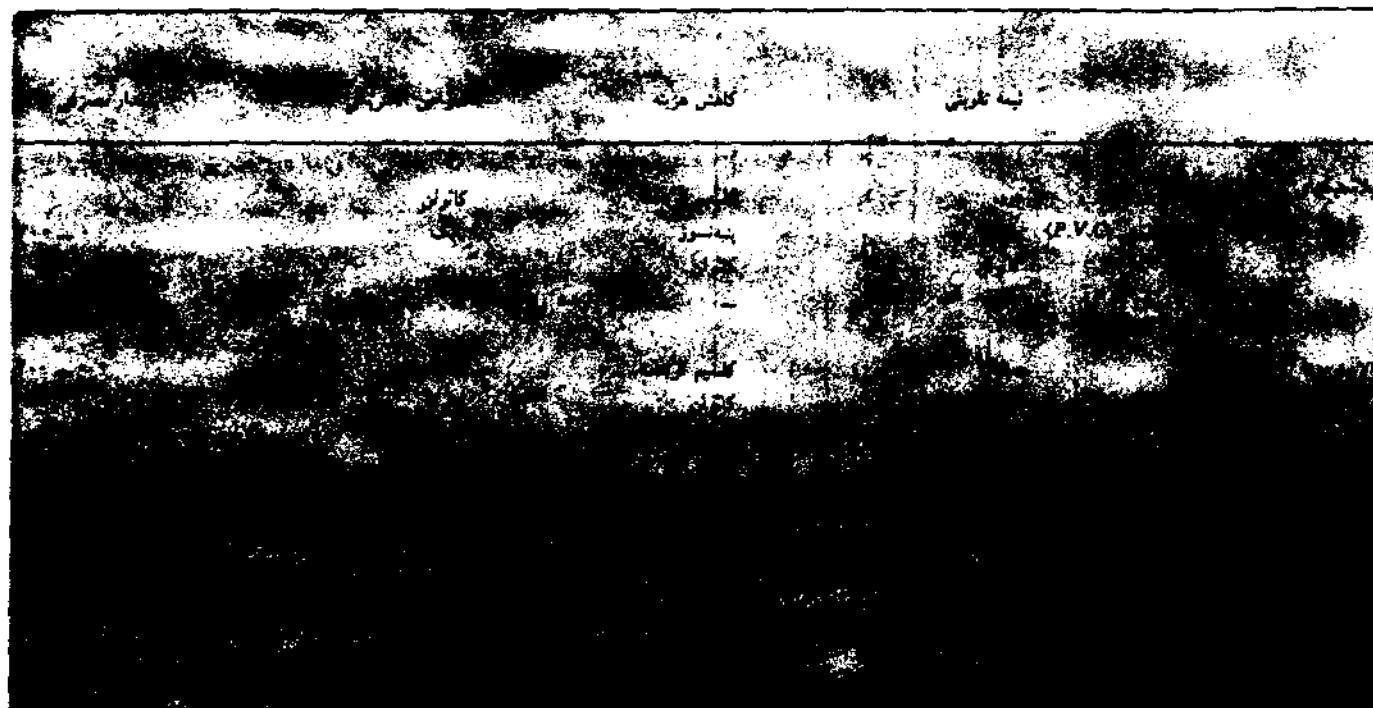
کامبوزیت‌های تهیه شده از پرکننده‌های ذره‌ای تقریباً ایزوتروپی هستند، در صورتی که کامبوزیت‌های لیپی به دلیل جهت یافتنگی ایوان خواص غیر ایزوتروپیک دارند.

کاهش هزینه معيار سهیم در انتخاب و استفاده از پرکننده‌هاست. تقویت بلی مرها تنها در صورتی قابل توجیه است که بهبود محسوس خواص مکانیکی یا کاهش هزینه را موجب شود و با مواردی که به دست آوردن ترکیب خاص از خواص با روشهای دیگر غیرممکن باشد.

تأثیر پرکننده‌های ذره‌ای بر خواص ماتریسهای بلی مری گرچه میزان تأثیر پرکننده‌های ذره‌ای بر خواص ماتریسهای بلی مری تابع نوع ذرات، خواص فیزیکی است، نوع بلی مر و روش آمیزه‌سازی و شکل دادن کامبوزیت است، لکن این تأثیرات را در مورد پلاستیکهای گرم ازرم و پرکننده‌های معدنی می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

افزایش: دانسته، مدول‌های کشسانی، خمشی و فشاری، سختی، دمای واپیچش گرمایی، خواص الکتریکی، رسانایی گرمایشی و شاخص جریان ذوب.

بلیه غیرش کافش هرمه



Slip	لغزش
Twinning	جفت شدن
Stress - Strain Behavior	رفتار تنش - گرفتن
Hookean	هookean
Chain - Stiffening	ساختار زنجیری سفت
Shrinkage	درهم رفتگی
Filament Winding	استریچی
High Performance Polymers	بلی مرهای باکار کرد عالی
Metric Toughness	مقاومت در مقابل ضربه مکانیکی ماتریسها
Particulate reinforcement	تقویت کننده‌های ذره‌ای
Heat distortion Temperature	دمای واپسی گرمائی
Isootropic	ایزوتروپی
References	

کاهش؛ انقباض، وابستگی خواص مکانیکی به دما، خزش، استعکام کششی، فشاری و خمش، کرنش در شکست، مقاومت در برابر ضربه، انبساط گرمایی و هزینه. یادآوری می‌شود که در بعضی موارد (ترکیب پرکننده پلاستیک گرما نرم خاص)، امکان تغییر خواص در جهتی عکس حالات فوق را نباید نادیده گرفت.

در مورد سایر خواص از قبیل مقاومت شیمیائی مقاومت در برابر عوامل جوی و سایش و بارگذاری، اصطکاک و جذب آب، تنها پس از بررسی ترکیب مورد آزمایش، می‌توان اظهار نظر کرد.

جدول ۴ برخی از موارد استفاده برکننده‌های ذره‌ای و صفحه‌ای را در بلی مرهای مختلف نشان می‌دهد.

- 1) K. K. Chawla, *Composite Materials Science and Engineering*, Springer - Verlag, New York, 1987
- 2) J. R. Vinson and Tsu - Welclau, *Composite Materials and Their Use in Structures*, Allied Science, London, 1975
- 3) P. D. Ritchie, Ed., *Plasticizers, Stabilizers and Fillers*, Iliffe Books, London, 1972
- 4) L. Mascia, *The Role of Additives in Plastics*, Edward Arnold Publishers, 1974
- 5) R.B. Seymour, Ed., *Additives for Plastics*, Vol. 1, Academic Press, 1978
- 6) H. Katz and J. Milewski, *Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1977
ادامه دارد....

واژه‌نامه:	
بلی مر شدن	Polymerization
بلی مر شدن تراکمی	Condensation Polymerization
بلی مر شدن افزایشی	Addition Polymerization
گرمای سفت	Thermoset
گرمای نرم	Thermoplastic
بلی مرهای دارای بیوند عرضی	Crosslinked Polymers
دمای انتقال شیشه‌ای	Glass Transition Temperature
لاملا	Lamellae
کربستالیت	Crystallite
گویجه‌ها	Spherulites
دسته‌ای	Block