

بررسی سینتیک پخت رزینهای فنولی - نووالاک

An Investigation on Cure Kinetics of Phenolic - Novolac Resins

جلیل مرشدیان - یوسف جهانی

مرکز تحقیقات و توسعه علوم و تکنولوژی مواد پلیمری

واژه‌های کلیدی:

رزین فنولی - نووالاک، سینتیک پخت، DSC، انرژی فعال سازی، انطباق زمان - دما

چکیده

واکنش پخت رزین فنولی - نووالاک به وسیله هگزامتیلن تترآمین به عنوان عامل پخت توسط دستگاه گرماسنجی پویشی دیفرانسیلی، DSC، بررسی شد. آزمایشهایی به دو صورت هم‌دما و در سرعت‌های گرمادهی مختلف انجام گرفت. از آزمایشهای دینامیکی در سرعت‌های گرمادهی مختلف، E_a به دو روش به دست آمد. در روش نخست فرض شد که واکنش شیمیایی پخت از درجه n ام پیروی می‌کند، یعنی $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ و در روش دوم محاسبات بدون هیچ پیش فرضی برای $f(\alpha)$ انجام گرفت. مشاهده شد که مقادیر E_a به دست آمده از هر دو روش با هم مطابقت دارند. نتایج حاصل از آزمایشهای هم‌دما با مقادیر به دست آمده قبلی اختلاف کمی داشت و درجه واکنش با افزایش دمای پخت افزایش می‌یافت. همچنین مشاهده شد که واکنش کلی پخت رفتار خود کاتالیزوری دارد. چون واکنشهای انجام شده در مرحله پخت مشخص نبود، رابطه بین زمان پخت و مقدار تبدیل به وسیله تعیین عامل انتقال (shift factor) و با کمک نتایج حاصل از آزمایشهای هم‌دما به دست آمد. نتایج حاصل ضمن تأیید نتایج به دست آمده قبلی نشان داد که این روش با بازده خوبی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

وقلماتی با خواص متنوع ساخته شد و به بازار عرضه گردید. یکی از عوامل مهم در به دست آوردن خواص فیزیکی و مکانیکی بهینه از پلیمرهای گرماسخت و از جمله رزینهای فنولی، اعمال شرایط پخت مناسب است. در این راستا آگاهی از سینتیک پخت این گونه رزینها ضروری به نظر می‌رسد.

علاوه بر کاربرد سینتیک پخت در صنایع رنگ و پوششها [2] اهمیت آن را در صنایع لاستیک نیز نباید از نظر دور داشت [3]. ساخت پیش آغشته‌ها از دیگر مواردی است که نیازمند محاسبات سینتیکی است [4,5,6].

تجزیه‌های گرمایی در تعیین سینتیک پخت نقش مهمی دارند. رزینهای گرماسخت شونده در طی فرایند پخت و ایجاد شبکه به تبادل گرما می‌پردازند [7]، در نتیجه با اندازه‌گیری این گرمای مبادله شده می‌توان به میزان پیشرفت واکنش پخت پی برد. در این میان DSC که می‌تواند گرمای ایجاد شده یا از دست رفته در اثر واکنشهای پخت را ثبت کند، از ابزار منتخب در بررسی سینتیک پخت است، سهولت کار و اطلاعات مفیدی که از این روش به دست می‌آید از دلایل اصلی انتخاب آن است.

استفاده از نتایج حاصل از دستگاه DSC در تحلیل رفتار پخت، موضوع گزارشهای زیادی است که انجام گرفته است [8,9]. در این میان، رزینهای فنولی و کامپوزیت‌های آنها نیز موضوع برخی از این گزارشها بوده‌اند [10,11] که علت آن ماهیت واکنشهایی است که در فرایند پخت رزینهای فنولی انجام می‌گیرد. آزمایشهای DSC باید با تمهیداتی همراه باشد که استفاده از سلول تحت فشار، نمونه‌گذاری در کفشکهای کاملاً آب بندی شده، کاربرد همزمان DSC و TG از آن جمله‌اند [12]. در کار حاضر با استفاده از تجزیه گرمایی دیفرانسیلی و در نظر

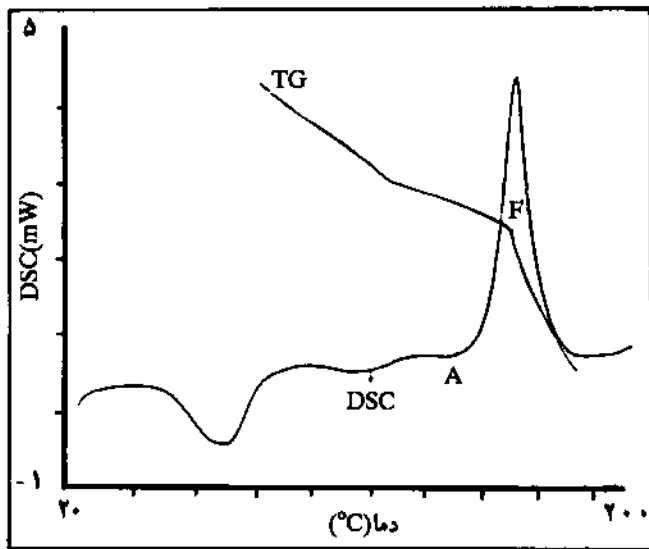
مقدمه

با رشد و توسعه صنایع پتروشیمی، پلیمرها از تنوع بیشتری برخوردار شده‌اند و تکنولوژی ساخت آنها تکامل فرایندهای یافته است. پلیمرهای گرماسخت خانواده بزرگی از پلاستیکها را تشکیل می‌دهند که در پوششها، رنگها و کامپوزیتها کاربردهای زیادی دارند.

رزینهای فنولی از نوع رزینهای گرماسخت می‌باشند که مصرف آنها سابقه طولانی دارد. این رزینها خدمات زیادی به جامعه بشری کرده‌اند. تقارن کشف آنها با توسعه صنعت برق باعث تسهیل و ایمنی کارها در این صنعت شد. با توجه به نیاز شدید به این مواد، در زمینه توسعه و بهبود خواص و به دست آوردن انواع جدیدتر با خواص بهینه تلاشهای زیادی انجام گرفت [1]. در نتیجه این گونه پژوهشها وسایل

Key Words:

phenolic-novolac resin ,cure kinetics ,DSC ,activation energy ,time-temperature superposition



شکل ۱ - منحنی TG و DSC یک نمونه از رزین فنولی.

مبانی نظری محاسبات سینتیک پخت

در رزینهای فنولی - نووالاک با پیشرفت فرایند پخت پیوندهای عرضی ایجاد می‌گردد و متناسب با سرعت تبدیل مواد واکنش دهنده گرما آزاد می‌شود. فرض بر این است که گرمای آزاد شده متناسب مستقیم با پیشرفت واکنش پخت دارد و گرمای حاصل تنها ناشی از واکنشهای پخت بوده و عاری از اثرهای تبخیر آب یا سایر حلالهاست. در این صورت اگر $\frac{d\alpha}{dt}$ سرعت تبدیل واکنش دهنده‌ها یا سرعت واکنش و $f(\alpha)$ تابعی از تغییرات مقدار واکنش دهنده‌ها باشد، معادله اصلی سرعت به صورت زیر خواهد بود [12]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

$$k(T) = A \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

که $k(T)$ ثابت سرعت، A فاکتور فرکانس یا ضریب برخورد، E_a انرژی فعال سازی، R ثابت گازها، T دمای کلویین و α مقدار تبدیل است.

شکل ۲ نمونه‌ای از یک منحنی گرماده حاصل از آزمایش DSC برای رزین فنولی - نووالاک می‌باشد، که از قسمتهای دیگر منحنی جدا شده است. با انتگرال گیری جزئی این منحنی مقادیر H به دست می‌آید و سطح کلی زیر منحنی H_T (T مخفف total) خواهد بود. مقدار گرمای ایجاد شده در هر زمان و دما H_T گرمای کلی واکنش پخت است. در این صورت خواهیم داشت:

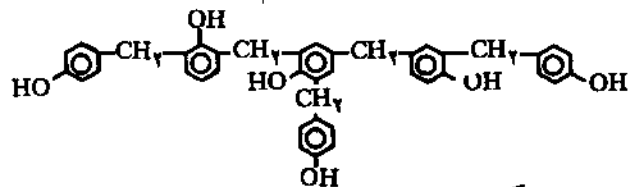
$$\alpha = \frac{H}{H_T} \quad (3)$$

و

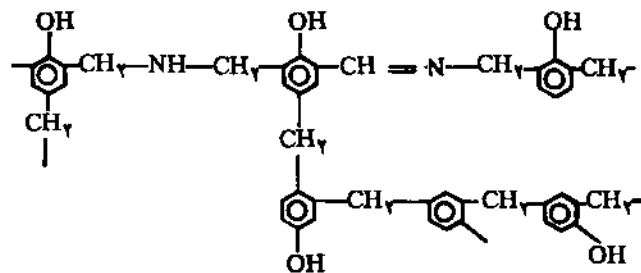
$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H_T} \frac{dH}{dt} \quad (4)$$

اصولاً پخت گرماسختها را می‌توان به دودسته کلی تقسیم کرد: واکنشهایی که از درجه n ام پیروی می‌کنند و واکنشهایی که خود

گرفتن لازم، سینتیک پخت رزین فنولی - نووالاک مورد بررسی قرار گرفته است. رزینهای فنولی از واکنش فنول و فرمالدهید در حضور کاتالیزور اسیدی یا بازی حاصل می‌شوند. نسبت مولی فنول به فرمالدهید همراه با نوع کاتالیزور مورد استفاده تعیین می‌کنند که پلیمر دارای انتهای فنولی یا متیلولی (-CH₂OH) است. اگر پلیمر دارای انتهای فنولی باشد، رزین را نووالاک یا دو مرحله‌ای (two-stage) گویند. چنین رزینی در اثر گرما فعال نمی‌شود مگر اینکه جزء دومی به آن افزوده شود تا فرمالدهید مورد نیاز برای واکنش پخت را فراهم کند. این جزء دوم به طور عمده هگزامین تترآمین می‌باشد که به هگزا (HEXA) معروف است [13]. رزین با انتهای متیلولی را رزول یا رزین تک مرحله‌ای (one-stage) گویند. این نوع رزین تنها با گرما فعال می‌شود. رزینهای رزول زمانی به دست می‌آیند که بیش از یک مول فرمالدهید، F ، با یک مول فنول، P ، در حضور یک کاتالیزور قلیایی واکنش دهد. در این صورت، با اعمال گرمای بیشتر واکنش تراکمی انجام می‌گیرد و وزن مولکولی افزایش می‌یابد. اگر نسبت $\frac{F}{P} < 1$ و کاتالیزور مصرفی اسیدی باشد رزین فنولی نووالاک است. رزین نووالاک از فنولهای تشکیل شده است که توسط گروههای متیلنی به هم متصل شده‌اند.



همان گونه که پیش از این اشاره شد برای شبکه‌ای شدن واکنش پخت باید یک عامل دیگر به رزینهای فنولی - نووالاک افزوده گردد. مکانیسم شبکه‌ای شدن این رزینها کاملاً مشخص نیست، ولی براساس شواهدی ساختار زیر برای آن پیشنهاد شده است [14]:

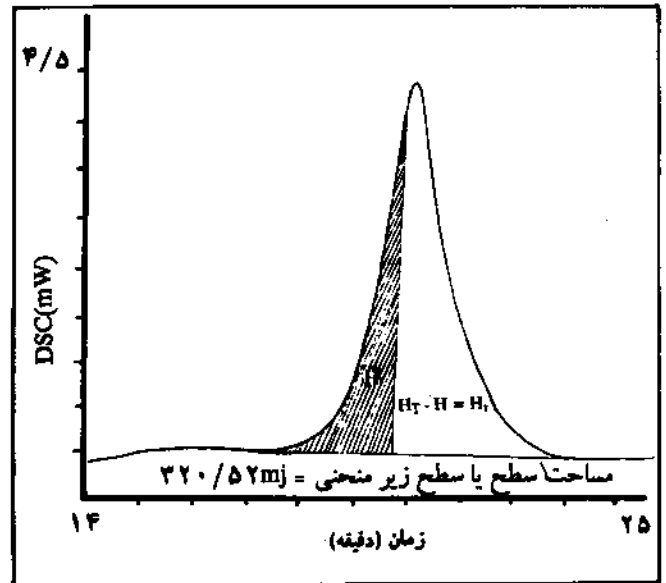


واکنش شبکه‌ای شدن رزینهای فنولی تراکمی است و محصول جانبی این واکنش مولکولهای آب است که به موازات پیشرفت واکنش ایجاد می‌گردد. این مطلب را در رفتار منحنی گرماسوزنی TG، (Thermogravimetry)، این گونه رزینها می‌توان به خوبی مشاهده کرد. شکل ۱ منحنی TG-DSC یک نمونه رزین فنولی نووالاک را نشان می‌دهد. در این شکل محور افقی دما و محور عمودی تغییرات آنتالپی در زمان $\frac{dH}{dt}$ بر حسب $\frac{mW}{mg}$ می‌باشد.

کاتالیزوری می‌باشند. برای واکنشهای از درجه n ام، $f(\alpha)$ به صورت زیر است:

$$f\alpha = (1-\alpha)^n = \left(\frac{H_T - H}{H_T}\right)^n = \left(\frac{H_T}{H_T}\right)^n \quad (5)$$

کمیت H_T که برابر $H_T - H$ می‌باشد، در شکل ۲ مشخص شده است.



شکل ۲ - منحنی گرماده پخت رزین فنولی - نووالاک که از قسمتهای دیگر جدا شده است.

واکنشهایی که خود کاتالیزوری باشند، در یک آزمایش همدمای ماکسیمم سرعت واکنش در ۳۰ تا ۴۰ درصد از مقدار تبدیل رخ می‌دهد. واکنشهای خود کاتالیزوری با رابطه‌های مناسب دیگری بیان می‌شوند [12]. پس از جایگزینی معادله ۴ و ۲ در معادله ۱ و گرفتن لگاریتم طبیعی خواهیم داشت:

$$\ln\left(\frac{1}{H_T} \frac{dH}{dt}\right) - \ln(A f(\alpha)) = -E_a/RT \quad (6)$$

با فرض اینکه واکنش از درجه n ام باشد معادله‌های زیر صادق خواهد بود:

$$\ln\left(\frac{1}{H_T} \frac{dH}{dt}\right) - n \ln(1-\alpha) = \ln A - E_a/RT \quad (7)$$

$$\ln\left(\frac{1}{H_T} \frac{dH}{dt}\right) = n \ln\left(\frac{H_T}{H_T}\right) + \ln k \quad (8)$$

در نقطه ماکسیمم پیک گرماده پخت اگر از معادله ۷ مشتق بگیریم و برابر صفر قرار دهیم، معادله زیر به دست می‌آید:

$$\frac{E_a}{n} = \left[\frac{RT_p^2}{\beta(1-\alpha_p)} \frac{d(H/H_T)}{dt} \right]_{\left(\frac{dH}{dt}\right)_{max}} \quad (9)$$

که T_p و α_p به ترتیب دما و مقدار تبدیل در نقطه ماکسیمم منحنی پخت و

β سرعت گرمادهی است $(\beta = \frac{dT}{dt})$.

در سرعتهای گرمادهی و در مقادیر تبدیل یکسان و همچنین با فرض ثابت بودن عامل فرکانس در سرعتهای گرمادهی مختلف، با استفاده از رابطه ۶ می‌توان رابطه زیر را نوشت:

$$\Delta \ln\left(\frac{1}{H_T} \frac{dH}{dt}\right) / \Delta\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{E_a}{R} \quad (10)$$

با استفاده از رابطه‌های ۹ و ۱۰ و با فرض اینکه مقدار تبدیل در نقطه ماکسیمم منحنی DSC برای هر β یکسان باشد، می‌توان نوشت [8]:

$$\frac{\Delta \ln \beta / T_p^2}{\Delta (1/T_p)} = -\frac{E_a}{R} \quad (11)$$

کیسینگر (Kissinger) با فرض $n=1$ ، از معادله اصلی سرعت مشتق گرفته و رابطه زیر را به دست آورده است [15,16]:

$$\frac{d[-\ln(\beta/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = \frac{E_a}{R} \quad (12)$$

با فرضهای پیش گفته و انتگرال گیری معادله اصلی سرعت معادله ۱۳ به دست می‌آید:

$$E_a = (-2/3.03 R/D) [d \log \beta / d(1/T_p)] \quad (13)$$

در این رابطه D یک عامل تصحیح است [17].

به طور کلی برای به دست آوردن پارامترهای سینتیکی می‌توان هم به صورت همدمای و هم به صورت دینامیک، در سرعت گرمادهی مختلف، عمل کرد. در حالت دینامیک می‌توان از سه روش مختلف سود جست که عبارت‌اند از: تجزیه یک طیف DSC، تغییر دمای نقطه ماکسیمم منحنی پخت با تغییر سرعت گرمادهی و تغییر دما برای مقادیر تبدیل (α) یکسان در چند سرعت گرمادهی مختلف. کلیه این روشها کاربرد دارند.

برای به دست آوردن درجه واکنش n و انرژی فعال سازی E_a از یک دما نگاشت، معادله ۷ را در دماهای مختلف می‌نویسیم و از هم کم می‌کنیم:

$$\ln\left(\frac{1}{H_T} \frac{dH}{dt}\right)_i - n[\ln(1-\alpha)]_i = \ln A - E_a/RT_i$$

$$\frac{\ln[(dH/dt)_2 / (dH/dt)_1]}{\ln[(H_T)_2 / (H_T)_1]} = -\frac{E_a}{R} \left[\frac{T_2^{-1} - T_1^{-1}}{\ln[(H_T)_2 / \ln(H_T)_1]} \right] + n \quad (14)$$

از رسم معادله ۱۴ خطی حاصل می‌شود که شیب آن $-E_a/R$ و عرض از مبدأ آن n خواهد بود.

تجربی

ماده مورد استفاده: از رزین فنولی - نووالاک با نام تجاری ۵۰۶۰ peracite (از شرکت perstorp) استفاده شده است که محتوای هگزای آن ۷ تا ۹ درصد می‌باشد.

دستگاههای مورد استفاده: آزمایشها توسط دو دستگاه DSC انجام گرفته است. دستگاه DSC متر (mettler TA۳۰۰۰) و دستگاه DSC-TG استانتون (stanton ۶۵۰).

با دستگاه DSC متر در سرعتهای گرمادهی ۱/۵، ۲، ۴، ۵/۵، ۷/۰، ۸/۵، ۱۰/۰ C/min نمونهها آزمایش شدند. دستگاه قبل از آزمایش با استفاده از ایندیم درجه بندی شد.

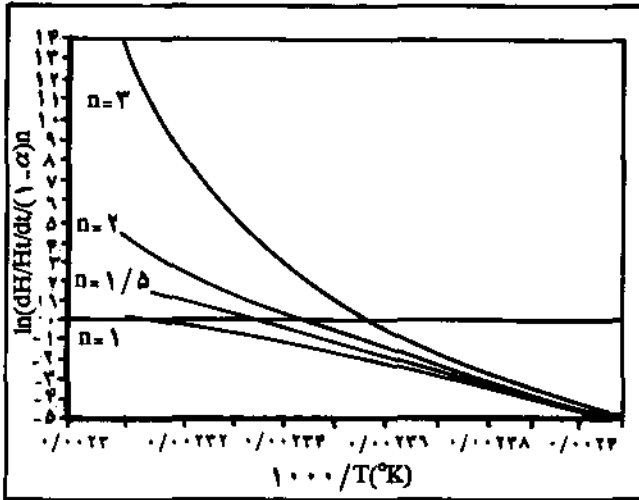
روش کار: نمونههایی که با DSC متر مورد آزمایش قرار گرفتند، ابتدا به مدت ۱۵ ساعت در آون زیر خلاء ۹۰ mmHg و دمای ۲۷°C رطوبت گیری شدند. وزن نمونههای آزمایش شده بین ۶/۱ تا ۷/۴ میلی گرم بود و همگی در کفشکهای کاملاً آب بندی شده مورد آزمایش واقع شدند. تمام نمونهها از دمای محیط تا ۲۵۰°C گرما دیدند. اتمسفر آزمایش در این دسته از آزمایشها جریان هوای محیط بوده است. اطلاعات مختلف در حافظه دستگاه DSC نگهداری شد و علاوه بر طیف DSC و منحنی تغییرات α نسبت به دما در فاصلههای دمایی خیلی کوچک (۰/۱°C)، مشتق اول و دوم آنالیزی یعنی $\frac{d^2H}{dt^2}$ و $\frac{dH}{dt}$ در دماها و زمانهای مختلف با فاصلههای زمانی ۱ تا ۳ ثانیه به صورت تفصیلی در جدولهایی تهیه شدند تا محاسبات با دقت قابل قبولی پیگیری گردد. شروع، خاتمه و ماکسیم منحنی پخت را به خوبی می توان به وسیله این جدولها به دست آورد.

به وسیله DSC استانتون هم در سرعتهای گرمادهی مختلف و هم به صورت همدمای آزمایشهایی به عمل آمد. آزمایشهای دینامیکی در سرعتهای گرمادهی ۱/۲، ۳/۰، ۵/۰، ۷/۵، ۱۰/۰ C/min و انجام آزمایشهای همدمای در دماهای ۱۲۵، ۱۴۰، ۱۵۵، ۱۶۰°C انجام گرفت. در این قسمت وزن کلیه نمونهها بین ۷/۱ تا ۷/۷ میلی گرم بود و یک ساعت در آون ۳۵°C نگهداری شدند. اتمسفر آزمایش نیتروژن با دبی ۵۰ ml/min بوده است.

نتایج و بحث

با استفاده از تنها یک طیف DSC در یک β مشخص و به کمک معادله ۷ با فرض $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ ، سمت چپ معادله ۷ با مقادیر مختلف n نسبت به $\frac{1}{T}$ رسم گردید. مناسبترین مقدار n به عنوان درجه واکنش مقداری است که به ازای آن بهترین خط به دست آید که در آن صورت از شیب این خط انرژی فعال سازی E_a حاصل می شود. شکل ۳ رسم معادله ۷ را در $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ و شکل ۴ در $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ با مقادیر مختلف n نشان می دهد. مشاهده می شود که تا مرحله ای از پخت به ازای تمام مقادیر n ، منحنیها تقریباً برهم منطبق اند ولی پس از آن هم جدا می شوند و تشخیص یک n مناسب براساس آنها ممکن نیست. از این رو، برای به دست آوردن n و E_a از یک دما نگاشت DSC براساس معادله ۱۴، جدول ۱ تهیه شد. سمت چپ معادله ۱۴ نسبت به گروه سمت

راست رسم گردید. حاصل کار خطی است که شیب آن $\frac{E_a}{R}$ و عرض از مبدأ آن n خواهد بود. شکل ۵ نقاط و خط عبور داده شده از این نقاط را نشان می دهد. بدین ترتیب در $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ (آزمایش با دستگاه استانتون انجام شده است)، مقادیر $E_a = 595 \text{ kJ/mole}$ و $n = 1/47$ به دست می آید.



شکل ۳- رسم معادله ۸-الف در $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ با دستگاه متر.

آزمایشهای انجام شده به وسیله دستگاه DSC متر، به روش بالا مورد بررسی قرار گرفتند. برای رسیدن به نتایج مطلوب و به دست آوردن یک خط، مقادیر کمتر از ۵٪ تبدیل و بیشتر از ۹۰٪ تبدیل جدول ۱- محاسبه E_a و n از یک دما نگاشت DSC براساس معادله ۱۴ و نتایج حاصل از آزمایش در سرعت گرمادهی $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

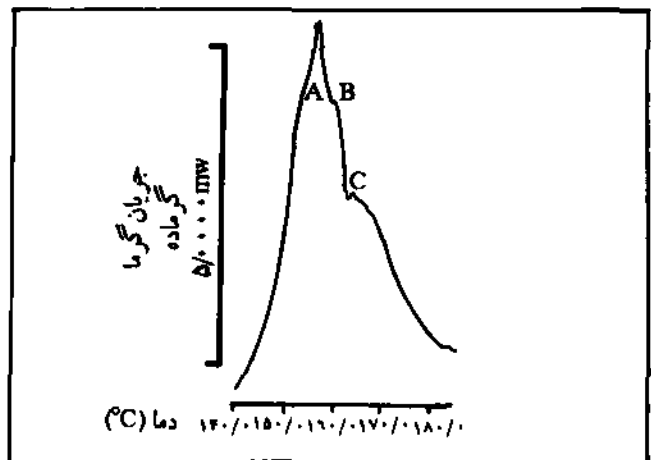
$\ln \frac{dH}{dt}$	$\Delta \ln \frac{dH}{dt}$	T	$(1/T_2 - 1/T_1)$	$\ln(H_2 - H)$	$\Delta \ln(H_2 - H)$
-۳/۳۵۲۰	-۱/۷۱۸	۴۰۹/۵	۲/۴۱E-۵	۵/۸۱۳	۰/۰۱۷
-۱/۶۳۴۰	-۰/۸۴۷	۴۱۳/۵۸	۱/۳۶E-۵	۵/۷۹۶	۰/۰۲۹
-۰/۷۸۷۰	-۰/۷۰۹	۴۱۵/۹۲	۱/۱۱E-۵	۵/۷۶۷	۰/۰۵۵
-۰/۰۷۷۹	۰/۷۵۸	۴۱۷/۸۶	۱/۲۸E-۵	۵/۷۱۲	۰/۱۴۸
۰/۶۸۰۰	-۰/۲۹۲	۴۲۰/۱۱	۰/۰۷E-۵	۵/۵۶۴	۰/۱۶۴
۰/۹۷۲۰	-۰/۰۸۴	۴۲۱/۴۰	۰/۰۶E-۵	۵/۴۰۰	۰/۱۷۰
۱/۰۵۶۰	۰/۴۱۸	۴۲۲/۵۰	۱/۵۰E-۵	۵/۲۳۰	۰/۱۲۵
۰/۶۳۴۰	۱/۴۰۰	۴۲۵/۲۶	۲/۲۲E-۵	۴/۶۰۵	۱/۴۱۸
-۰/۷۶۶۰	۱/۳۱۶	۴۳۱/۳۶	۲/۰۰E-۵	۳/۱۸۷	۱/۴۹۰
-۲/۰۸۰۰		۴۳۷/۱۵		۱/۶۹۷	

پیک گرماده، منحنی دارای خمیدگیهایی در برخی نقاط است و این خمیدگیها در $20^\circ\text{C}/\text{min}$ به β پیکهای کوچکتر تبدیل شده است. شکل ۶ پیک گرماده مربوط به $\beta=20^\circ\text{C}/\text{min}$ را نشان می دهد. در این شکل سه نقطه A، B، C مورد بحث اند. نقطه A به شدت نقاط B و C نیست. در این نقاط به نظر می رسد که عامل دیگری بجز واکنش شیمیایی پخت، در راه پیشرفت واکنش مزاحمت ایجاد می کند، که هر بار با تضعیف اثر آن عامل واکنش سرعت می گیرد این عامل می تواند آب حاصل از واکنش تراکمی باشد و این نقاط سکنه ای لازم است به وجود آید تا سرعت ایجاد مولکولهای آب با سرعت نفوذ مولکولهای آب و خروج آنها به تعادل لازم برسد.

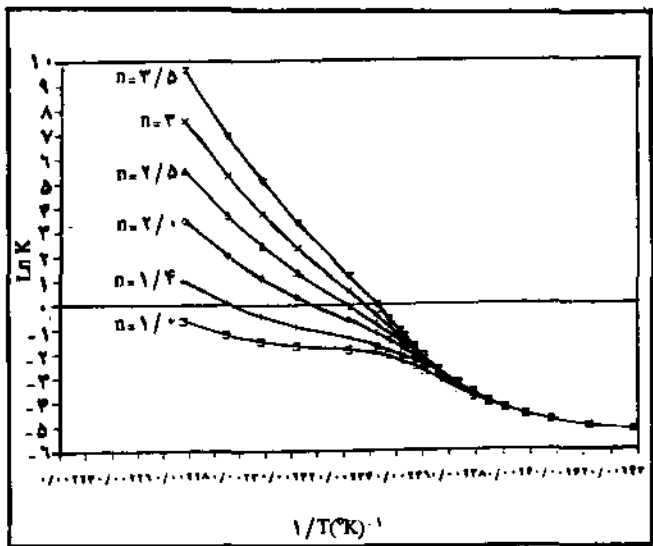
جدول ۲ - نتایج حاصل از معادله ۱۴ براساس مقادیر به دست آمده از دستگاه DSC متر در سرعتهای گرمادهی مختلف.

سرعت گرمادهی ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	انرژی فعال سازی، E_a (kJ/mole)	درجه واکنش، n	$\ln A$	$\frac{E_a}{\ln A}$	محدوده عمل شده برای مقدار تبدیل α (درصد)
۱/۵	۷۰۱/۷	۲/۳۴	۲۰۷/۱۲۷	۲/۳۸	۴-۹۵
۲/۱۰	۶۵۹/۰	۲/۳۰	۱۹۰/۸۲۰	۲/۴۵	۴-۹۵
۵/۵	۶۱۴/۲	۲/۲۳	۱۷۶/۴۲۰	۲/۴۸	۴-۹۵
۷/۱۰	۶۱۴/۸۵	۲/۲۲	۱۷۵/۸۳	۲/۴۹	۴-۹۹
۸/۵	۶۱۹/۸۴	۲/۲۰	۱۷۵/۴۰	۲/۵۲	۱۰-۹۰
۱۰/۱۰	۶۱۶/۹۲	۲/۱۰	۱۷۵/۷۸۵	۲/۵۲	۵-۸۰
۲۰	۶۱۸/۵۵	۳/۵	۱۷۱/۵۴۰	۲/۶۰	۵-۶۴

E_a واکنش از حداکثر مقدار 701.7 kJ/mole در سرعت گرمادهی $1/5^\circ\text{C}/\text{min}$ به مقادیر کمتر در سایر سرعتهای گرمادهی نزول می کند و در محدوده 615 تا 620 kJ/mole ثابت می ماند. مقدار $\ln A$ نیز رفتاری مشابه دارد که در شکل ۷ مشخص شده است. نکته قابل توجه آن است که نسبت $\frac{E_a}{\ln A}$ تقریباً یکسان است.

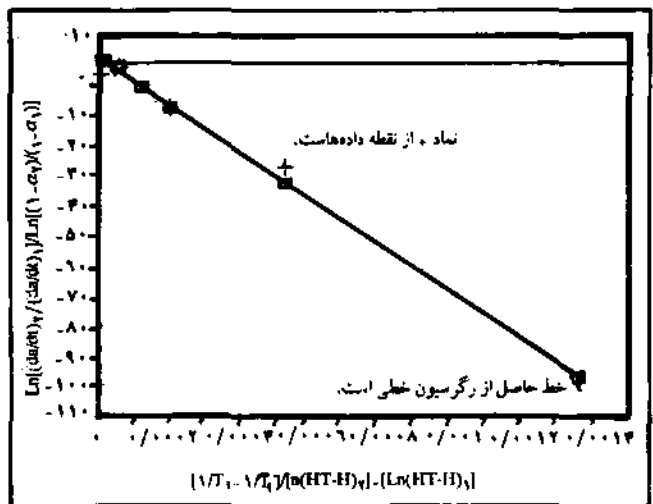


شکل ۶ - پیک گرماده پخت در سرعت گرمادهی $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (دستگاه DSC متر).



شکل ۴ - رسم معادله ۸-الف در $\beta=5^\circ\text{C}/\text{min}$ با دستگاه استانتون (n=1, 1/5, 2, 2/5, 3, 3/5)

حذف شدند و بدین ترتیب، در حد امکان از خطاهای دستگاهی اجتناز گردید. نتایج حاصل در جدول ۳ آمده است که در آن T_p ، T_i ، T_f به ترتیب دمای شروع، ماکسیمم و خاتمه پیک گرماده است. همان گونه که از جدول ۲ نیز پیداست تحلیل رفتار نتایج به دست آمده در سرعتهای گرمادهی ۸/۵ به بالا با اشکال مواجه می شود، به گونه ای که برای عبور دادن یک خط و به دست آوردن مقادیر E_a و n براساس معادله ۱۴، به ناچار در محدوده کمتری از مقدار تبدیل (ستون ششم از جدول ۲) محاسبات انجام گرفت. این روند در $\beta=20^\circ\text{C}/\text{min}$ به حداکثر مقدار خود رسید. در پی این امر با توجه به پیک گرماده آزمایشها در سرعتهای گرمادهی ۱۰، ۸/۵ و $20^\circ\text{C}/\text{min}$ مشاهده شد که پس از نقطه ماکسیمم



شکل ۵ - محاسبه انرژی فعال سازی واکنش و درجه واکنش در روش دینامیک و به کمک تنها یک دما نگاشت DSC.

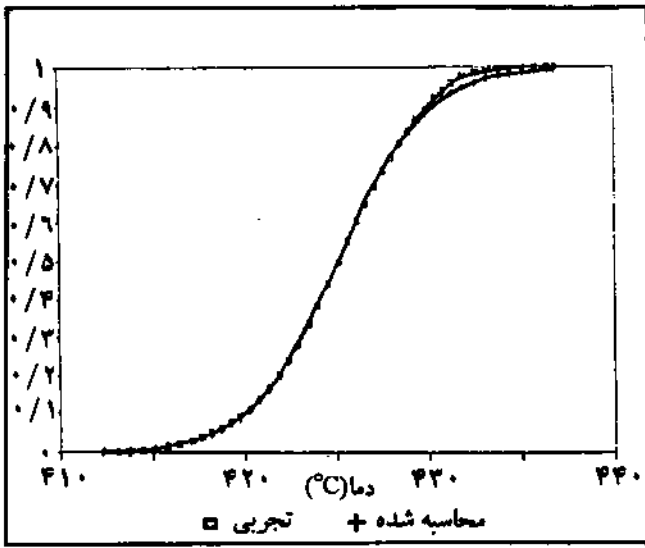
مقدار n ، درجه واکنش، بسج در $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ در کلیه آزمایشهای دیگر در محدوده $2/2 \pm 0/2$ متغیر بوده است. اگر $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ فرض کنیم، خواهیم داشت:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT$$

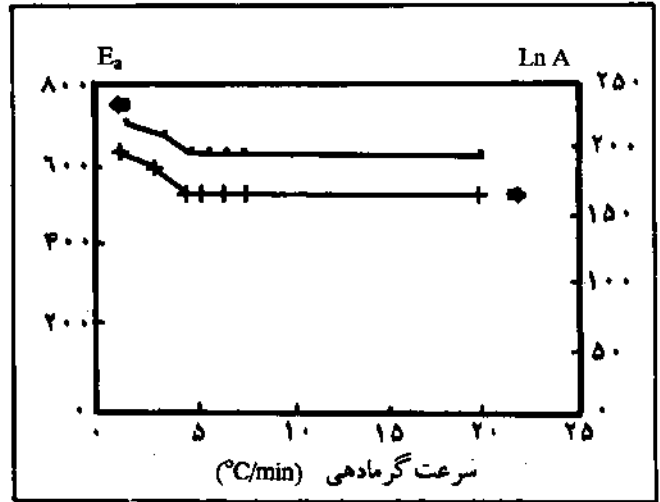
که پس از انتگرال گیری رابطه زیر به دست می آید [12]

$$\alpha = 1 - \left[\frac{AE_0}{R\beta} (\exp(-E/RT) - \exp(-E_0/RT_0)) \right]^{1/(n-1)} \quad (15)$$

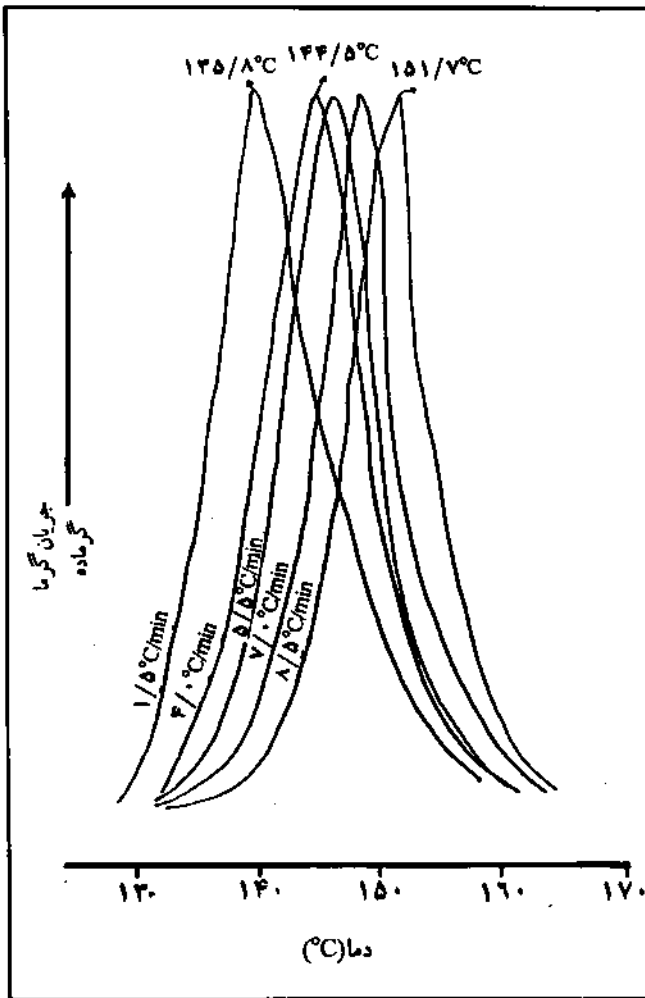
در هر سرعت گرمایی مقادیر E_0 و n و A در رابطه ۱۵ قرار داده شد و مشاهده گردید که نتایج به دست آمده با مقادیر تجربی به خوبی مطابقت دارد. شکل ۸ مبین این مطلب است.



شکل ۸ - مقایسه مقدار تبدیل تجربی و محاسبه شده در سرعت گرمایی $10^\circ\text{C}/\text{min}$.



شکل ۷ - تغییرات انرژی فعال سازی واکنش و $\text{Ln } A$ نسبت به سرعت گرمایی.



شکل ۹ - منحنیهای گرمای پخت در سرعتهای گرمایی مختلف.

نمونه‌ها در سرعتهای گرمایی مختلف مورد آزمایش DSC قرار گرفتند. با افزایش سرعت گرمایی نقاط شروع، ماکسیمم و واکنش و کلا "پیک گرماده پخت به دماهای بالاتر جابه جا می‌شود. جدول ۳ و شکل ۹ نتایج حاصل از دستگاه DSC متلر و جدول ۴ نتایج حاصل از دستگاه DSC استاتون را در سرعتهای گرمایی مختلف نشان می‌دهد. با توجه به جدول می‌بینیم که T_p (دما در نقطه ماکسیمم منحنی پخت) از $135/8^\circ\text{C}$ در سرعت گرمایی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ تغییر کرده است. علت اصلی این امر را می‌توان وابسته بودن پدیده پخت به زمان دانست که باعث افزایش T_p در سرعتهای گرمایی بالاتر می‌گردد. نحوه نمونه گذاری، اندازه ذرات پودر فنولی و مقدار نمونه به دلیل اثری که بر گرادیان دما دارند می‌توانند بر این تغییر موثر باشند.

سرعت گرمادهی (°C/min)	H _T (J/gr)	(α _p ±1)%	T _f (°C)	T _p (°C)	T _R (°C)
۱/۵	۵۷/۵	۴۳	۱۲۷	۱۳۵/۸	۱۳۹
۲/۰	۶۳/۱۲	۴۴	۱۳۲/۸	۱۳۴/۵	۱۳۳/۲
۵/۵	۴۷/۸	۴۳	۱۳۳/۸	۱۳۷	۱۳۴
۷/۰	۴۷/۱۵	۴۵	۱۳۶/۵	۱۳۹/۳	۱۳۸/۵
۸/۵	۴۰/۰	۳۸	۱۴۰	۱۵۱/۷	۱۶۵
۱۰/۰	۳۴/۱۲	۴۶	۱۴۱	۱۵۱/۹	۱۶۵

جابه جایی دمای پیک گرماده پخت (T_p) با تغییر β اساس کار معادله های ۱۱، ۱۲ و ۱۳ می باشد. جدول ۵ محاسبه انرژی فعال سازی

جدول ۵ - محاسبه E_a به وسیله معادله های ۱۲ و ۱۳.

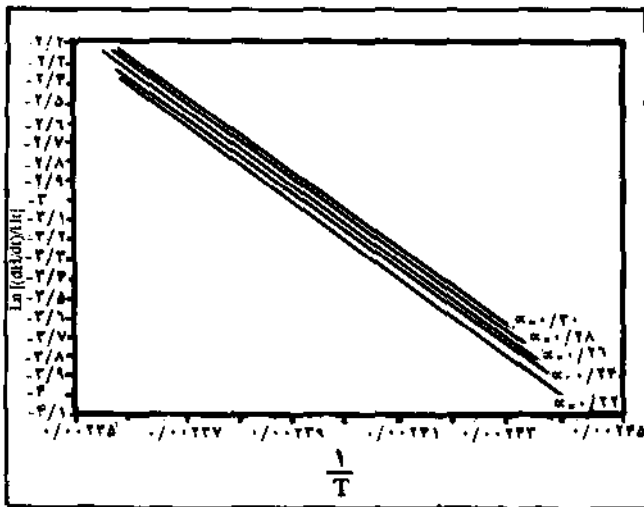
سرعت گرمادهی (°C/min)	logβ	logβ/T _p	۱۰۰۰/T _p	E _a (kg/mole)
۱/۵	۰/۱۷۶۰۹	۱۱/۶۲۱۷	۲/۴۴۵۲۸	E _a = ۱۵۸/۱
۲/۰	۰/۶۰۲۰۶	۱۰/۶۸۳	۲/۳۹۳۳۵	
۵/۵	۰/۷۴۰۳۶	۱۰/۳۷۶	۲/۳۸۰۶۷	E _a = ۱۵۸/۲۱
۷/۰	۰/۸۴۵۰۹	۱۰/۱۴۶	۲/۳۶۷۱۰	
۸/۵	۰/۹۲۹۳۲	۹/۹۶۳۳	۲/۳۵۲۷۰	
۱۰/۰	۱/۰۰۰۰۰	۹/۸۰۱۱	۲/۳۵۳۵۰	

(الف) انرژی فعال سازی به دست آمده از رابطه ۱۳.

(ب) انرژی فعال سازی به دست آمده از رابطه ۱۲.

واکنش را به وسیله معادله های پیش گفته نشان می دهد. مقدار E_a به دست آمده از معادله های ۱۲ و ۱۳ برای نتایج حاصل از DSC متر در حدود ۱۵۸ kJ/mole است، در حالی که از معادله ۱۱ مقدار آن برابر ۱۳۷/۸ kJ/mole می شود. تفاوت مشاهده شده به علت آن است که در معادله ۱۲ واکنش درجه اول فرض شده است، در حالی که در معادله ۱۱ این گونه نیست. مقدار E_a به دست آمده از DSC استاتون برابر ۱۳۱/۸ kJ/mole می باشد.

در شکل ۱۰ سمت چپ معادله ۶ نسبت به $\frac{1}{T}$ در سرتهای گرمادهی مختلف برای چند α مقدار رسم شده است. حاصل کار مجموعه ای از خطوط تقریباً موازی است که شیب آنها $\frac{E_a}{R}$ و عرض از مبدأ آنها $\ln[Af(\alpha)]$ خواهد بود.



شکل ۱۰ - رسم معادله ۶ در سرتهای گرمادهی مختلف برای چند مقدار α.

موضوع دیگری که اشاره به آن در اینجا اهمیت دارد، تغییر گرمای کلی واکنش H_T می باشد که همان سطح کل زیر منحنی پخت است. مشاهده می شود که مقدار H_T با افزایش سرعت گرمادهی زیاد می شود تا اینکه به یک ماکسیمم می رسد و سپس افت می کند. این پدیده را پیش از این فوا (Fava) در مورد یک نوع رزین اپوکسی [18] و زیگمان و نارکیس (Ziegmann & Narkis) برای یک نوع رزین فنولی [10] مشاهده کردند.

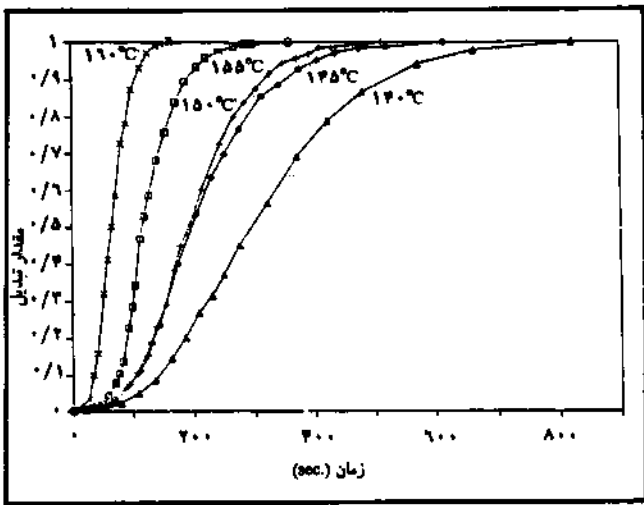
جدول ۴ - نتایج حاصل از دستگاه استاتون.

سرعت گرمادهی (°C/min)	H _T (J/gr)
۱/۲	۵۲/۷۶
۳/۰	۵۵/۲۷
۴/۰	۴۷/۰۰
۵/۰	۴۵/۸۹
۷/۵	۴۵/۱۴

در نتایج حاصل از دستگاه DSC استاتون مقدار ماکسیمم H_T، که برابر ۵۵/۲۷ J/gr است، در سرعت گرمادهی ۳/۰ °C/min ظاهر شده است. در حالی که در دستگاه DSC متر مقدار H_T = ۶۳/۱۲ J/gr در سرعت گرمادهی ۴/۰ °C/min مشاهده گردیده است. این پدیده می تواند به دلایل زیر باشد:

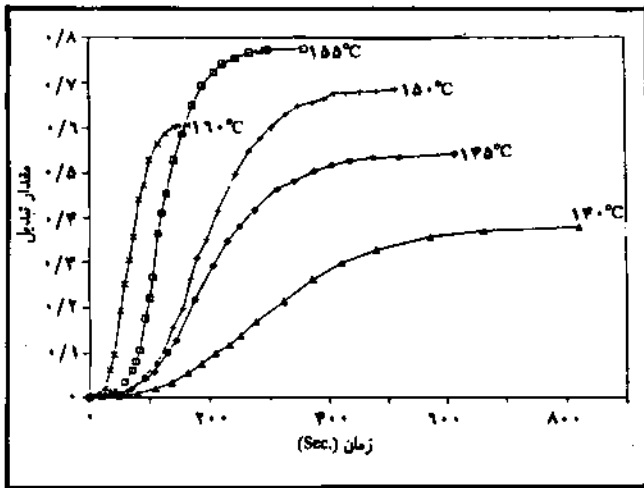
- الف - عملیات آماده سازی نمونه ها قبل از آزمایش با دستگاه DSC متر، منجر به آبیگری بهتر از نمونه ها شده و در نتیجه مقدار گرمایی که صرف تبخیر آب شده کمتر بوده است.
- ب - کفشکهای (pan) مورد استفاده در دستگاه DSC متر با درهای کاملاً بسته و آب بندی شده بوده است، در حالی که در آزمایشهای انجام شده با دستگاه DSC استاتون کفشکهای معمولی با درب باز مورد استفاده قرار گرفتند.

با توجه به بحثهای پیشین مشخص است که اساس محاسبات تاکنون بر آن بوده است که واکنش پخت این نوع رزین فنولی از درجه α ، یعنی $\alpha = (1 - \alpha)^n$ و در برخی موارد $n=1$ می باشد. بر همین مبنا محاسبات انجام گرفت و نتایج در جدولهای قبل ارائه شد. ولی، در معادله ۶ هیچ گونه پیش فرضی برای α در نظر گرفته نشده است، یعنی مکانیسمی برای واکنش پخت رزین فرض نشده و A نیز ثابت منظور نشده است. این دو فرض باعث حذف خطاهایی می شود که در اثر ساده سازی معادله ها ایجاد می گردد و نتایج بهتری خواهد داد. متوسط مقدار انرژی فعال سازی واکنش به دست آمده از این روش برابر $146/1 \text{ kJ/mole}$ می شود.



شکل ۱۱ - منحنیهای همدمای مقدار تبدیل نسبت به زمان در 140°C ، 145°C ، 150°C ، 155°C و 160°C .

پی در پی واکنش، کندترین مرحله بیشترین اثر را دارد و عامل کنترل کننده سرعت واکنش است. به عبارت دیگر، در اینجا سرعت اندازه گیری شده تنها سرعت واکنش شیمیایی نیست بلکه متأثر از سرعت انتقال جرم، سرعت انتقال گرما و واکنش شیمیایی است. یعنی، اگر آب حاصل از واکنشهای پخت خارج نشود، سرعت واکنش دیگر تنها به وسیله یک واکنش شیمیایی کنترل نمی گردد (پدیده نفوذی یاد شده علاوه بر پدیده



شکل ۱۲ - منحنیهای همدمای مقدار تبدیل نسبت به زمان با ماکسیمم مقدار به دست آمده برای H_T در روش دینامیک (در 140°C ، 145°C ، 150°C و 155°C).

نفوذی است که در اثر پیشرفت واکنش و ژل شدن رزین در واکنشهای پلیمر شدن مطرح است).

در ناحیه پخت که با یک یک گرماده در شکل ۱ مشخص

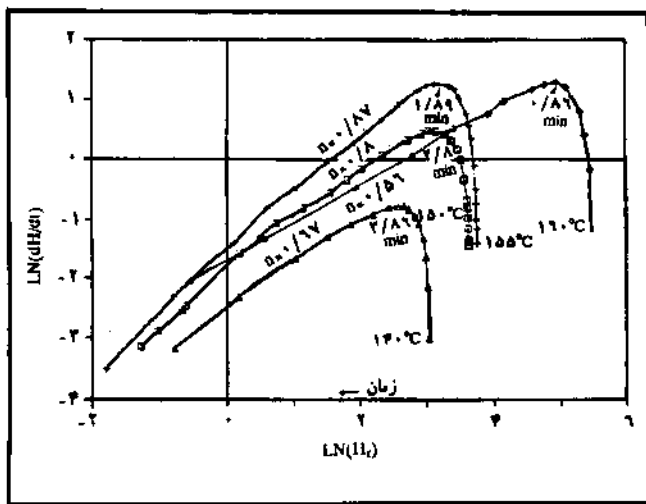
نمونه ها به صورت همدمای در دماهای 135°C ، 140°C ، 145°C ، 150°C و 160°C مورد آزمایش قرار گرفتند. نمودارهای مقدار تبدیل نسبت به زمان در شکل ۱۱ نشان داده شده است. اگر برای محاسبه مقدار تبدیل α ، که برابر $\frac{H}{H_T}$ در نظر گرفته شده است، مقدار H_T را برابر ماکسیمم مقدار به دست آمده از روش دینامیک با سرعت گرمادهی مختلف، یعنی $H_T = 55/27 \text{ J/g}$ قرار دهیم، منحنیهای شکل ۱۲ به دست می آیند. در این شکل مشاهده می شود که با افزایش دمای پخت، مقادیر تبدیل نهایی یا حداکثر مقدار پخت به دست آمده در آن دما افزایش می یابد. این روند تا دمای 155°C ادامه دارد. منحنی 160°C اگر چه دارای سرعت واکنش بیشتری است، ولی مقدار تبدیل نهایی آن کمتر از مقدار تبدیل نهایی 155°C می باشد. علت این امر آن است که در آزمایشهای همدمای در حد فاصل زمانی به تعادل رسیدن دمای نمونه با دمای تنظیم شده دستگاه، یعنی در همان ابتدا، مقداری از گرمای ایجاد شده در اثر واکنش پخت به وسیله حسگرها درک نمی شوند. چون واکنش پخت این رزین در 160°C بسیار سریع است، مقداری از گرمای ایجاد شده در اثر واکنشهای گرماده پخت اندازه گیری نمی شود و در نتیجه گرمای کلی واکنش (سطح زیر منحنی پخت) مقدار کمتری می گردد.

شکل ۱۱ که گونه منحنیهای شکل ۱۱ و ۱۲ مؤید واکنشهای خود کاتالیزوری است. با توجه به روند واکنش با یک سیستم پیچیده سروکار داریم، بدین معنی که با شروع واکنش تراکمی پخت، آب حاصل از این واکنش باید ابتدا بخار شود و از محیط واکنش خارج گردد. از این رو، پدیده انتقال جرم در اینجا اهمیت می یابد. از طرفی چون واکنش پخت این رزین سریع است (شکل ۱۱)، گرمای حاصل از واکنش در مقایسه با سرعت زیاد واکنش باعث توزیع غیر یکواخت دما در داخل نمونه می گردد که به نوبه خود می تواند باعث ایجاد سرعتهای گوناگون در نقاط مختلف آن شود (اشاره می شود که برای از بین بردن یا به حداقل رساندن این آثار، نمونه ها در لایه بسیار نازک در تمام سطح کفشک پخش شدند). از این رو، در چنین واکنشی انتقال جرم و انتقال گرما عوامل مهمی در مشخص کردن سرعت واکنش می باشند. در تمام مراحل

غلظت واکنش دهنده‌ها سرعت واکنش نیز کاسته می‌شود. ولی، در یک واکنش خود کاتالیزوری سرعت واکنش در ابتدا کم است و با پیشرفت واکنش غلظت کاتالیزور زیاد می‌شود و پس از عبور از یک ماکسیمم، با مصرف شدن آن دوباره واکنش کند می‌گردد. معمولاً در واکنشهای خود کاتالیزوری نقطه ماکسیمم منحنی سرعت واکنش در مقدار تبدیل حدود ۲۰ تا ۴۰ درصد رخ می‌دهد [12] که ماکسیمم منحنیهای شکل ۱۳ در محدوده یاد شده قرار دارد.

از نتایج حاصل از آزمایشهای همدما به کمک معادله $\ln \frac{dH}{dt}$ نسبت به $\ln H_T$ در هر دما رسم شد. حاصل کار منحنیهایی است که شیب آن درجه واکنش می‌باشد.

همان گونه که در شکل ۱۴ مشاهده می‌شود با افزایش دما از ۱۴۰ تا ۱۵۵°C به مرور شیب خط به مقدار محسوسی زیاد می‌شود، به گونه‌ای که از $n = 0/61$ در ۱۴۰°C به $n = 0/87$ در ۱۵۵°C افزایش می‌یابد. ولی، این روند در ۱۶۰°C تکرار نمی‌شود ($n = 0/56$) که دلیل آن در ارتباط با شکل ۱۲ بیان شد. برخی درجه واکنش به دست آمده از

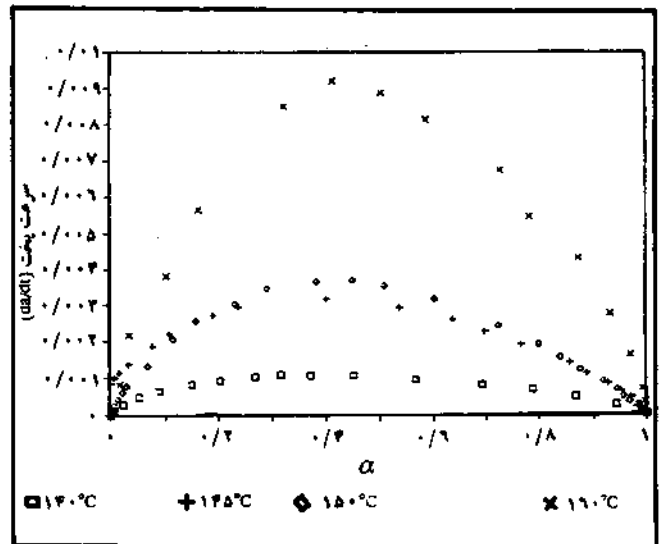


شکل ۱۴ - رسم معادله ۸ در دماهای ۱۴۰، ۱۴۵، ۱۵۰، ۱۵۵ و ۱۶۰°C.

این روش را به عنوان درجه واقعی واکنش پذیرفته‌اند [8]، ولی از آنجا که این مقادیر دربرگیرنده کلیه مقادیر α نیست، نمی‌توان تحلیل درستی از رفتار پخت به کمک این مقادیر ارائه داد.

آزمایشهای همدما اشاره بر این نیز دارد که مکانیسم کلی واکنش پخت در دماهای قالبگیری مختلف متفاوت است. به کمک درجه واکنش به دست آمده در بالا اگر $\ln k$ را نسبت به $\frac{1}{T}$ (معادله ۸) رسم کنیم، نقاطی به دست می‌آید که با گذراندن بهترین خط از آنها انرژی فعال سازی واکنش حاصل می‌شود (شکل ۱۵). شیب این خط $E_a = 132/1 \text{ kJ/mole}$ است که با مقدار به دست آمده از روش دینامیک $E_a = 131/8 \text{ kJ/mole}$ مطابقت دارد.

شده است، منحنی TG تغییر شیب شدیدی نشان می‌دهد. این تغییر شیب شدید بین تبخیر و حذف آب حاصل از واکنش تراکمی رزین است. نکته دیگری که در این منحنی به چشم می‌خورد آن است که براساس طیف DSC شروع پخت نقطه A است، در حالی که تغییر شیب منحنی TG پس از نقطه A ظاهر شده است و چون نقطه شروع پخت A است، محصول جانبی واکنش تراکمی یعنی مولکولهای آب نیز به موازات آن ایجاد شده‌اند، این عدم تطابق نقاط A و F به دلیل زمان مورد نیاز برای انتقال جرم است. از طرف دیگر، چون ناحیه تبخیر آب و ناحیه پخت رزین تقریباً در یک محدوده از دما ۲۰۰°C - ۱۰۰°C قرار می‌گیرد، واکنش گرماگیر تبخیر بر مقدار گرمای حاصل از واکنش گرماده پخت اثر می‌گذارد و سطح زیر منحنی پخت دیگر دقیقاً مین گرمای حاصل از واکنش پخت نیست و در نتیجه مقدار واقعی انرژی مورد نیاز برای پخت مجهول باقی می‌ماند. از این رو، برای حذف اثر تبخیر آب استفاده از سلول تحت فشار DSC پیشنهاد شده است [12] که با اعمال فشار (مثلاً ۸۰۰ psig) تبخیر خارج از ناحیه پخت منتقل می‌شود. البته این کار اثرهای منفی نیز دربر دارد. برای مثال، باقی ماندن فرمالدهید اضافی حاصل از تجزیه هگزا باعث ایجاد محصول متفاوتی نسبت به شرایط قالبگیری واقعی می‌شود [12]. به همین جهت در نظر گرفتن این موارد در مراحل مختلف پژوهش برای به دست آوردن نتیجه مطلوب لازم است.



شکل ۱۳ - منحنیهای سرعت پخت $(\frac{d\alpha}{dt})$ نسبت به مقدار تبدیل α در ۱۴۰، ۱۴۵، ۱۵۰، ۱۵۵ و ۱۶۰°C.

منحنیهای همدما سرعت واکنش پخت $(\frac{d\alpha}{dt})$ نسبت به مقدار تبدیل (α) در دماهای ۱۴۵، ۱۵۰، ۱۵۵ و ۱۶۰°C رسم شد (شکل ۱۳). در واکنشهای از درجه n در ابتدای واکنش که غلظت واکنش دهنده‌ها زیاد است، واکنش نیز سریع است که به مرور زمان با کم شدن

ایجاد می‌کند که معادله آن به صورت زیر است:

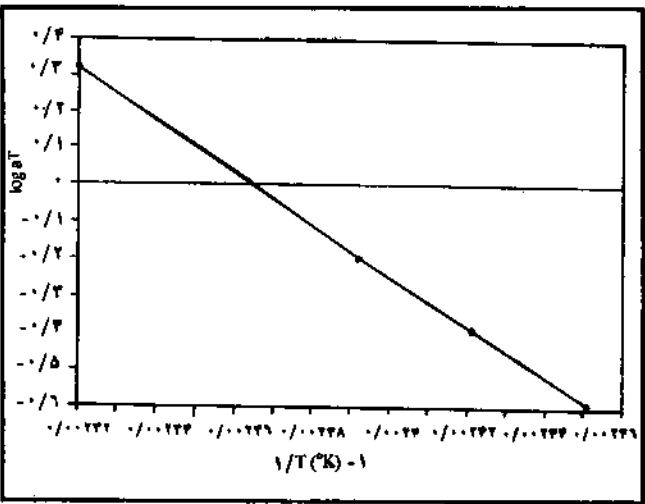
$$\log a_T = A - B/T \quad (16)$$

در این معادله $A = 16/26$ و $B = 6949/9$ است.

به کمک معادله‌های ۱ و ۲ و به وسیله دو منحنی α نسبت $\log t$ در دماهای T_1 و T_2 که در طول محور $\log t$ قابلیت انطباق بر همدیگر را داشته باشند، معادله زیر صادق است [12,19,20]:

$$\log a_T = \frac{E}{2/3.02R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (17)$$

لذا با رسم $\log a_T$ نسبت به $\frac{1}{T}$ خطی حاصل می‌شود که از شیب آن انرژی فعال سازی واکنش به دست می‌آید (شکل ۱۷). شیب این خط همان مقدار $B = 6949/9$ است، بدین ترتیب، مقدار انرژی فعال سازی واکنش برابر $122/6 \text{ kJ/mole}$ خواهد بود که بسیار نزدیک به مقادیر به دست آمده از روشهای قبلی ($132/1 \text{ kJ/mole}$) است.

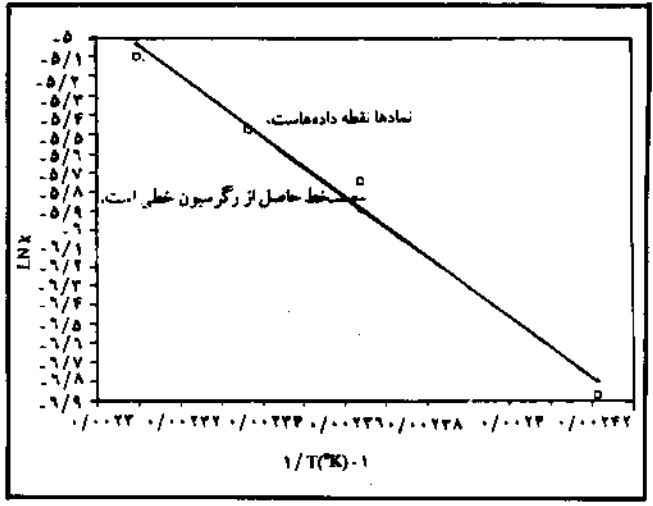


شکل ۱۷ - رسم لگاریتم a_T نسبت به دماهای مختلف در آزمایشهای همدم.

با نتایج حاصل از آزمایشهای همدم در مقادیر مختلف α از 0.016 تا 0.9 و با استفاده از مقدار $\log a_T$ حاصل از رگرسیون خطی (linear regression) و همچنین ضرایب A و B به دست آمده، مقادیر $\log a_T$ در هر مقدار α محاسبه می‌شود. سپس از نقاط به دست آمده یک چند جمله‌ای عبور می‌دهیم و به کمک یک برنامه کامپیوتری (curve-fitting) بهترین چند جمله‌ای ممکن در نتایج به دست آمده عبور داده شد. این چند جمله‌ای از درجه چهار وثابتهای آن به صورت زیر است:

$$a_0 = 1/492744$$

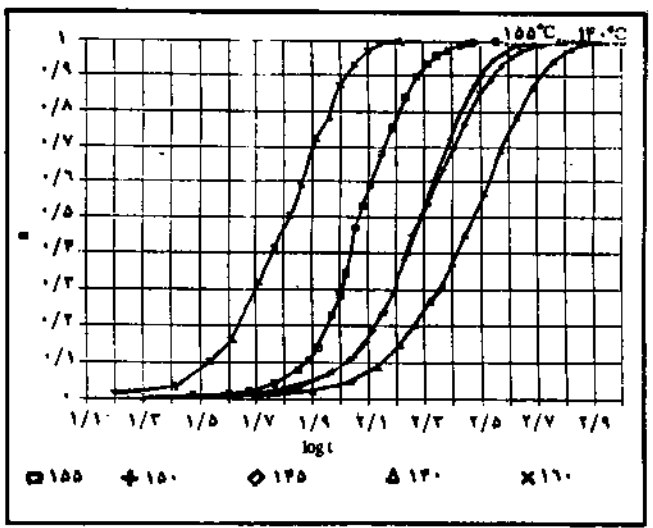
$$a_1 = 2/717285$$



شکل ۱۵ - رسم $\ln k$ نسبت به $\frac{1}{T}$ بر اساس معادله ۸-ب و نتایج حاصل از DSC در آزمایشهای همدم.

روش دیگری که به کمک آن می‌توان به گونه‌ای متفاوت رابطه زمان پخت (t) و مقدار پیشرفت واکنش پخت (α) را به دست آورد، محاسبه عامل انتقال (shift factor) برای انطباق (superposition) منحنیهای α بر حسب $\log t$ است [19].

اگر منحنیهای شکل ۱۱ به گونه‌ای رسم شود که محور افقی به جای زمان t ، لگاریتم زمان $\log t$ باشد، منحنیهای شکل ۱۶ به دست می‌آید. منحنی 155°C بنا قرار داده می‌شود و مقدار انتقال در طول محور افقی بقیه منحنیها نسبت به این منحنی ($\log a_T$) اندازه‌گیری می‌شود. اگر مقادیر $\log a_T$ به دست آمده در هر دما نسبت به عکس دما رسم شود (شکل ۱۷)، مشاهده می‌شود که نقاط به دست آمده خطی را



شکل ۱۶ - منحنیهای مقدار تبدیل (α) نسبت به لگاریتم زمان ($\log t$) در آزمایشهای همدم.

زمان لازم برای هر مقدار تبدیل در دمای معینی محاسبه می‌شود که از آن مقادیر می‌توان در کاربردهای صنعتی استفاده کرد.

$$a_7 = -5/347657$$

$$a_8 = 4/578125$$

$$a_9 = 0/9628906$$

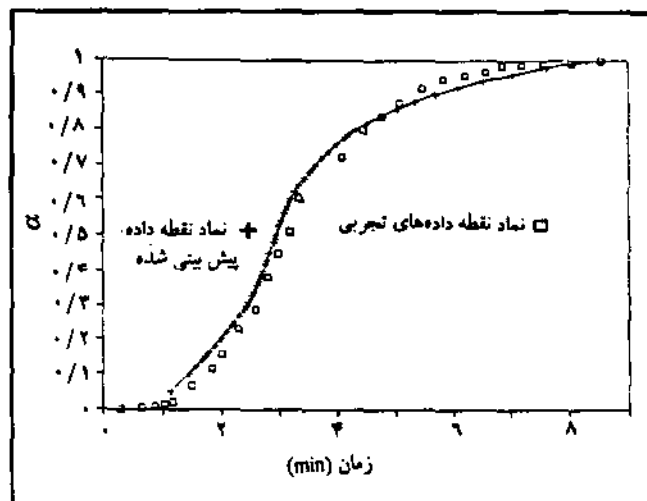
به این ترتیب خواهیم داشت:

$$\log t = a_0 + a_1 \alpha + a_2 \alpha^2 + a_3 \alpha^3 + a_4 \alpha^4 - A + B/T \quad (18)$$

در این معادله کلیه ثابتهای سمت راست مشخص است. در هر دما با قرار دادن مقدار α می‌توان زمان مورد نیاز برای مقدار تبدیل مورد نظر را به دست آورد. به کمک ثابتهای A و B و نتایج حاصل از آزمایش همدمای در 150°C ، منحنی α نسبت به زمان رسم شد. مشاهده گردید که منحنی تجربی حاصل با منحنی به دست آمده از معادله 18 به نحو مطلوبی مطابقت دارد. شکل 18 مقایسه مقادیر تجربی را با مقادیر به دست آمده از معادله 18 نشان می‌دهد.

REFERENCES

- [1] Fry J.S. and Merriam C.N. "Chemistry and Technology of Phenolic Resins and Coatings" ACS Symposium Series 285, P. 1141, 1985.
- [2] Provder T., Holsworth M.R. in "Polymer Characterization" ACS Series 203 Edited by Craver C.D.P. 233-256, 1984.
- [3] Sobhani M., Deng J.S., Isayev A.I. "Two-Dimensional Simulation of Injection Molding of Rubber Compounds" J. Appl. Polym. Sci., Applied Polymer Symposium, 44, International Seminar on Elastomers, P.P. 115-165, 1989.
- [4] Brand A. in "International Eng. Composites" Edited by Stuart M.L. Vol.4 P.424-433, 1991.
- [5] Pappalardo L.T. "DSC Evaluation of Epoxy and Polyimide Prepreg" J. Appl. Polym. Sci., Vol.21 P.809-820, 1977.
- [6] Sanders R.E. in "Engineering Material Handbook -Composites" Edited by ASM International P.P.702, 1987.
- [7] Chow S., Steiner "Comparisons of the Cure of Phenol-Formaldehyde Novolac and Resol System by DSC" J. Appl. Polym. Sci. Vol.23, P.P.1913, 1979.
- [8] Peyser P., Bascom W.D. "Kinetics of Epoxy Resin Polymerization Using DSC" J. Appl. Polym. Sci. Vol.21, P.P.2359, 1977.
- [9] Lam P.W.K. "Characterization of Cure Behavior by DSC" Polymer Composites Vol.10, No.6, P.P.439, 1989.
- [10] Siegman A., Narkis M. "Thermal Analysis of Thermosetting Phenolic Compounds for Injection Molding" J. Appl. Polym. Sci. Vol.21, P.P.2311, 1977.
- [11] Henderson J.B. et al., "Characterization of the Curing a Thermosetting Polymer" ANTEC, 89, P.P.781, 1989.
- [12] Prime R.B. in "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Edited by Turi.A., Academic Press P.433, 1981.



شکل 18 - مقایسه مقادیر تجربی حاصل از آزمایشهای DSC و مقادیر پیش بینی شده از معادله 18 در آزمایش همدمای 150°C .

نتیجه گیری

در تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از آزمایش DSC در هر سرعت گرمادهی، مقادیر به دست آمده قابل تعمیم به دیگر سرعتهای گرمادهی نیست و هر آزمایش مکانیسم خاص خود را دارد. اگر مکانیسم واکنش را ناشناخته بداریم و $f(\alpha)$ را به طور مستقیم در معادله‌ها به کار ببریم، انرژی فعال سازی به دست آمده با برخی از روشهای دیگر یکسان و مبین آن است که انرژی فعال سازی واکنش در طول واکنش پخت تقریباً یکسان است و تنها درجه واکنش n و ضریب برخورد A دستخوش تغییرات می‌گردند. به بیان دیگر، ثابت سرعت واکنش در طول واکنش تغییر می‌کند و بیش از یک مقدار برای ثابت سرعت در هر دما وجود دارد. در روش عامل انتقال بدون درگیر شدن با این مسائل

هیدلبرگ کار کرد و بعدها در ۱۸۵۸ استاد شیمی درگی منت شد و سرانجام در دانشگاه بن که از ۱۸۶۷ تا هنگام مرگش در ۱۳ ژوئیه ۱۸۹۶ خدمت کرد، کارهای علمی وی پایان گرفت. ککوله در طی این مدت طولانی در اعتلای چشمگیر شیمی آلی و صنایع شیمیایی آلمان نقش مؤثری داشت. شاگردانش از سرتاسر اروپا می‌آمدند و برای اشغال سمتهای بالای استادی و ریاست آزمایشگاههای صنعتی می‌رفتند.

هرچند ککوله آزمایشگری ماهر نبود ولی معلمی مشوق بود. ذهن وی آماده حل مسائل نظری، به ویژه درک معماری انبوهی از مولکولهای آلی تازه بود که شیمیدانان از گیاهان و حیوانات به دست می‌آوردند یا در آزمایشگاههایشان خلق می‌کردند و این ککوله بود که بی‌نظمی موجود را با درک این واقعیت سامان بخشید که رمز شیمی آلی در چهار والانسی بودن اتم کربن نهفته است و اینکه عنصر یاد شده ظرفیتی بی‌نظیر در اتصال به صورت زنجیرهای طولانی همراه با امکان ترکیبهای ایزومری بی‌پایان دارد.

کمک عمده ککوله به شیمی آلی از حل مسئله ساختار بنزن (C_6H_6) ، ساده‌ترین ترکیب از سری آروماتیک ترکیبات کربن، ناشی می‌شود. حل این معما در سال ۱۸۶۵ به گفته وی چنین است: "من آنجا نشسته بودم و کتاب درسی خود را می‌نوشتم ولی کار به خوبی پیش نمی‌رفت چون فکرم جای دیگری بود. صندلی را به طرف بخاری چرخاندم و در خواب ویداری بودم. باز آنها جلوی چشمانم جست و خیز می‌کردند. این بار گروههای کوچکتر به سادگی در زمینه می‌ماندند، چشم ذهن من که مجذوب صحنه‌های مشابهی بود اینک ترکیبهای بزرگتری با اشکال گوناگون را تشخیص می‌داد. رشته‌های طولانی، که در مسیرهای مختلف متصل و متراکمتر می‌شدند و در حالی که همه چیز در حرکت بود، مانند مار در حال پیچیدن و چرخیدن بودند. و نگاه کن، آن چیست؟ یکی از مارها دم خود را گرفت و به طور شگفت‌انگیزی شکلی در برابر چشمانم ظاهر شد. مثل اینکه برقی زده باشد از خواب بیدار شدم. این بار نیز بقیه شب را با اندیشیدن درباره نتایج آن سپری کردم. بدین ترتیب از رؤیای ککوله ساختار حلقه‌ای و اینک آشنای بنزن پدید آمد.

Encyclopedia of World Biography(1973)

Vol:6

- [13] Bruce P.E. in "Handbook of Adhesives" Edited by Irving Skeist, Second Edition, Van Nostrand Reinhold Company P.382, 1977.
- [14] Critchley J.P., Knight G.J., Wright W.W. "Heat-Resistant Polymers", Plenum Press, New York, P.22, 1983.
- [15] Wendlandt W. "Thermal Analysis", 3rd Ed. John Wiley and Sons Interscience Publication P.282, 1986.
- [16] Kissinger, H.E., J. Res. Natl. Bur. Stand, Vol.57, P.217, 1956.
- [17] Annual Book of ASTM Standard, E 698-79, Vol.1402, 1984.
- [18] Fava R.A. "Differential Scanning Calorimetry of Epoxy Resins", Polymer, 9, 137-151, 1968.
- [19] Barton J.M. "A Thermoanalytical Study of the Cure Characteristics of an Epoxy Resin System", The British Polymer Journal, Vol.11, No.9, P.P.115-119, September 1979.
- [20] Barton J.M. "Monitoring the Crosslinking of Epoxide Resins by Thermoanalytical Techniques", J. Macromol. Sci. CHEM., A8(1), P.P.25-32, 1974.

ککوله Kekulé

فردریک آگوست ککوله (۱۸۹۶ - ۱۸۲۹) شیمیدان آلمانی بینانگذار شیمی آلی ساختاری بود.

آگوست ککوله، در ۷ سپتامبر ۱۸۲۹ در شهر دارمستاد متولد شد. آگوست جوان بعد از تحصیل در دبیرستان محلی، به تبعیت از خواسته‌های پدرش در مدرسه معماری دانشگاه گیسن ثبت نام کرد. ککوله ضمن تحصیل استعداد بسیاری در ریاضی و طراحی نشان داد. ولی، در زمینه شیمی، که در آن زمان درگیر با مشکلات و پیچیدگیهای ساختاری مولکولهای آلی بود، دانش ریاضی، حافظه عالی و درک بعد از وی یک دانشجوی ایده‌آل در حل مسائل ساختاری به وجود آورد.

ککوله با حمایت خانواده ثروتمندش قادر به تحصیل در پاریس شد. در آنجا از پشتیبانی شیمیدان برجسته چارلز جرهارت برخوردار شد که ککوله با استفاده از نظریه انواع وی، نظریه والانسی خود را گسترش داد. وی همچنین به جمع علمی ژان بابتیست دوما و چارلز وورتز، که مدرسه شیمی آلی وی تنها مدرسه در اروپا بود که بعدها با مؤسسه‌های آلمان رقابت می‌کرد، پیوست. ککوله بعد از تحصیل در پاریس به لندن رفت. در آنجا به عنوان دستیار با جان استنهاوس و پس از آن با ویلیام ویلیامسون و رینهولد هافمن همکاری داشت. ککوله از ۱۸۵۵ تا ۱۸۵۸ در ادامه دانش اندوزی خود به عنوان استاد حق‌التدریسی در