

اثر وزن مولکولی پلی وینیل استات بر جمع شدگی حجمی رزین پلی استر سیر نشده

Effect of Molecular Weight of Polyvinyl Acetate on Volume Shrinkage of an Unsaturated Polyester Resin

سید مرتضی مظفری، محمد حسین بهشتی*، مهدی وفائیان

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه کامپوزیت و چسب، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۴/۹/۳۰، پذیرش: ۸۴/۱۱/۱۸

چکیده

ترکیبات کاهنده جمع شدگی به ویژه انواع گرمانرم آنها به آمیخته‌های رزین پلی استر سیر نشده افزوده می‌شوند تا مانع از کاهش حجم رزین پس از پخت شوند. در این پژوهش، اثر دو نوع پلی وینیل استات با وزنهای مولکولی متفاوت ($10^3 \times 100$ و $10^2 \times 290$) روی مقدار جمع شدگی و سرعت تغییر حجم در طول واکنش پخت محیطی رزین پلی استر سیر نشده به روش اندازه‌گیری جمع شدگی و همچنین سینتیک واکنش پخت با استفاده از منحنیهای دما - زمان بررسی شد. شکل شناسی نمونه‌های پخت شده با پلی وینیل استات با وزنهای مولکولی مختلف به عنوان افزودنی کاهنده جمع شدگی نشان می‌دهد که تشکیل ساختار دو فازی به هم پیوسته شاخه‌ای به کنترل جمع شدگی مطلوبتری می‌انجامد. بررسی نتایج جمع شدگی حجمی رزین پلی استر سیر نشده هنگام استفاده از پلی وینیل استات نشان می‌دهد که با افزایش وزن مولکولی پلی وینیل استات، زمان شروع جمع شدگی رزین پلی استر سیر نشده افزایش و مقدار جمع شدگی نهایی آن کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی

افزودنی کاهنده جمع شدگی،
وزن مولکولی، پلی وینیل استات،
رزین پلی استر سیر نشده،
جدایی فاز

مقدمه

(VARTM)، پلترورژن، رشته پیچی و فرایندهای دستی است [۱-۴].

واکنش پخت رزینهای پلی استر سیر نشده که شامل کوپلیمر شدن رادیکال آزاد است، منجر به اتصال واحدهای پلی استر سیر نشده مجاور به یکدیگر می‌شود (با اتصال مونومرهای استیرن

رزینهای پلی استر سیر نشده به عنوان زمینه در کامپوزیتهای پلیمری کاربردهای گسترده‌ای دارند، این امر ناشی از ارزانی و توازن خوب میان خواص و قابلیت ساخت آنها به کمک فرایندهای متعددی چون قالبگیری انتقالی رزین (RTM)، قالبگیری انتقالی رزین به کمک خلأ

Key Words

low-profile additive (LPAs),
molecular weight, polyvinyl acetate,
unsaturated polyester resin,
phase separation

از گرمانرم که خود متاثر از T_g و مدول پلیمر گرمانرم بکار رفته است، اثر بسزایی روی مقدار جمع‌شدگی دارد. نتایج پژوهش‌های انجام شده در این زمینه نشان می‌دهد که مدول فاز گرمانرم باید در حد بهینه باشد [۱۰]. مطابق نتایج مطالعات انجام شده روی رزین پلی‌استر سیرنشده عاری از فتالیک اسید، کارایی پلی‌وینیل استات در کنترل جمع‌شدگی این رزینها مطلوب است [۱۰]. در این مقاله، اثر PVAc با وزنهای مولکولی مختلف به عنوان افزودنی کاهنده جمع‌شدگی روی شکل‌شناسی و مقدار جمع‌شدگی رزین پلی‌استر سیر نشده ارتوفتالیک و چگونگی تغییر جمع‌شدگی و سرعت واکنش پخت آن با زمان بررسی شده است.

تجربی

مواد

در این کار پژوهشی، از رزین پلی‌استر سیرنشده ارتوفتالیک محصول شرکت صنعتی بوشهر با نام تجاری ۸۱۷۱۵ Bushepol، محلول متیل اتیل کتون پروکسید (MEKP) به عنوان آغازگر محصول شرکت پاموکاله، محلول کبالت نفتنات با کد چکاد ۱۰۰۰ محصول شرکت چکاد به عنوان شتاب‌دهنده دمای محیط و پلی‌وینیل استات با وزنهای مولکولی متفاوت ساخت شرکت واکر آلمان با نامهای تجاری B۱۰۰ ($\bar{M}_w = 100 \times 10^3 \text{ g/mol}$) و UW۴ ($\bar{M}_w = 290 \times 10^3 \text{ g/mol}$) به عنوان مواد کاهنده جمع‌شدگی استفاده شد.

همه نمونه‌ها حاوی کبالت نفتنات به مقدار Phr ۰/۲، پروکسید (MEKP) به مقدار Phr ۱ و مقادیر مختلفی از محلول ۴۰ درصد پلی‌وینیل استات در استیرن بودند. در تمام فرمولبندیها نسبت مولی پیوند دوگانه کربن - کربن در استیرن به پیوند دوگانه کربن - کربن در پلی‌استر (MR) ثابت و برابر ۲/۵ است (این نسبت با افزودن مونومر استیرن تنظیم شد). پخت رزین در دمای 230°C انجام شد.

دستگاهها

طیف NMR در ظروف استوانه‌ای ۵ mm و حلال کلروفرم دوتریم دار شده (CDCl₃) با طیف‌سنج رزونانس مغناطیسی هسته ۴۰۰ MHz Bruker مدل Avance ساخت آلمان بدست آمد.

برای بررسی شکل‌شناسی قطعات، ابتدا نمونه‌ها درون نیتروژن مایع شکسته شدند. پیش از مشاهده، سطوح شکست با لایه نازکی از طلا به ضخامت کمتر از $100 \mu\text{m}$ به کمک دستگاه Auto Putter Coater در مدت ۲ min پوشش داده شدند. سپس، با میکروسکوپ الکترون پویشی Cambridg مدل S ۳۶۰ ساخت انگلستان با ولتاژ ۲۰ kV ریزنگار

طی واکنشهای درون و بین مولکولی). حاصل چنین واکنشهایی تشکیل اتصالات عرضی متعدد و کاهش حجم رزین خواهد بود. مقدار جمع‌شدگی در رزینهای پلی‌استر سیرنشده حدود ۷ تا ۱۰ درصد حجمی است. بزرگترین مشکل در تهیه قطعات کامپوزیتی پلی‌استری ناشی از جمع‌شدگی، ایجاد ترکهای ریز و فرو رفتگیها روی سطح قطعه، عدم کنترل ابعادی و کج شدن قطعه در قالب است [۲،۵،۶].

برای کاهش مقدار جمع‌شدگی و پی بردن به چگونگی ساز و کار آن کارهای پژوهشی زیادی انجام شده است [۹-۴،۷]. پلیمرهای گرمانرم از جمله موادی هستند که به عنوان افزودنی کاهنده جمع‌شدگی (low-profile additive, LPA) استفاده می‌شود و پژوهشهای جامعی در این زمینه انجام شده است [۹-۱]. پلی‌استیرن (PS)، پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) و انواع اصلاح شده آن، پلی‌وینیل استات (PVAc) و انواع اصلاح شده آن و پلی‌کاپرولاکتون از متداولترین پلیمرهای گرمانرم بکار رفته‌اند که از بین آنها PVAc و PMMA به دلایل خاصی کارایی ویژه‌ای دارند. رزین پلی‌استر سیرنشده قبل از پخت، گشتاور دو قطبی در حدود ۲ تا ۲/۵ دارد. اما، پس از پخت به علت واکنش دادن پیوندهای دوگانه کربن - کربن، گشتاور دو قطبی آن به کمتر از ۱ کاهش می‌یابد. تغییر قطبیت، عامل اصلی جدا شدن به دو فاز غنی از گرمانرم و فاز غنی از پلی‌استر سیرنشده (unsaturated polyester, UP) و در نتیجه ایجاد حفره در سطح مشترک دو فاز یا در فاز غنی از پلیمر گرمانرم و در نهایت جبران جمع‌شدگی است [۸].

ساز و کار جمع‌شدگی و اثرگذاری مواد کاهنده جمع‌شدگی برای جبران جمع‌شدگی، وابستگی زیادی به دما دارد. به طوری که پژوهشها در این زمینه را می‌توان به دو گروه دمای زیاد و دمای کم (دمای محیط) دسته بندی کرد. با افزایش دما، فاز گرمانرم منبسط شده، جمع‌شدگی را جبران می‌کند. مسلماً هرچه ضریب انبساط گرمایی فاز گرمانرم، بیشتر باشد اثر آن در کنترل مقدار جمع‌شدگی نیز بیشتر خواهد بود. نتایج کار پژوهشی [۱۰] انجام شده روی رزین پلی‌استر سیرنشده عاری از فتالیک اسیدها نشان می‌دهد که با کاهش وزن مولکولی فاز گرمانرم ضریب انبساط گرمایی افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت ماده کاهنده جمع‌شدگی، مقدار فاز گرمانرم در سامانه دو فازی افزوده شده، در نتیجه اثر انبساط گرمایی فاز گرمانرم روی سامانه بیشتر خواهد شد.

در پخت با دمای کم، ساز و کار اصلی کنترل جمع‌شدگی ایجاد تنش حاصل از جمع‌شدگی فاز پلی‌استر سیرنشده حین وارونگی فاز و تشکیل حفره در بین سطوح دو فاز و در ادامه تشکیل حفره در فاز ضعیف LPA است. مطابق این ساز و کار با افزایش سرعت وارونگی یا به عبارت دیگر کاهش غلظت LPA و افزایش وزن مولکولی آن مقدار جمع‌شدگی کمتر خواهد شد. مطالعات نشان می‌دهد که مدول فاز غنی

$$C_p dT_{ad}/dt = (-\Delta H)r \quad (3)$$

از معادله های (۱) و (۳) معادله (۴) نتیجه می شود:

$$dT_{ad}/dt = dT_{exp}/dt + U' (T_{exp} - T_o) \quad (4)$$

و با انتگرال گیری در بازه زمانی t * معادله (۵) بدست می آید:

$$T_{ad} = T_{exp} + \int_0^t U' (T_{exp} - T_o) dt \quad (5)$$

برای ارائه مدل سینتیکی معادله توانی زیر پیشنهاد شد:

$$r = [P]_{\infty} dx / dt = [P]_{\infty} A(1-x)^n \exp(-E/RT) \quad (6)$$

در این معادله x مقدار تبدیل، $[P]_{\infty}$ تعداد اتصالات در واحد جرم در تبدیل کامل و $T = T_{ad}$ است. از معادله (۳) و (۶) با ثابت در نظر گرفتن $-\Delta H$ و C_p معادلات زیر نتیجه می شود:

$$\Delta T_{ad} = (-\Delta H)[P]_{\infty} / C_p \quad (7)$$

$$x = (T - T_o) / \Delta T_{ad} \quad (8)$$

معادله (۳) به شکل زیر انتگرال گیری می شود:

$$Y = \ln \left\{ \frac{dT/dt}{\Delta T_{ad} [1 - (T - T_o) / \Delta T_{ad}]^n} \right\} = \ln A - (E/RT) \quad (9)$$

مقدار E (انرژی فعالساز) و A (ثابت پیش توانی) از شیب و عرض از مبدأ بهترین خطی که با تغییر n از نقاط Y بر حسب T می گذرد حاصل می شود.

با توجه به معادله درجه یک سرعت واکنش با غلظت اولیه شروع کننده، سرعت واکنش به کمک معادله (۱۰) قابل محاسبه است:

$$dx / dt = k'[I](1-x)^n \exp(-E/RT) \quad (10)$$

که در این معادله $[I]$ غلظت اولیه شروع کننده است [۱۲].

با توجه به معادلات (۱) تا (۱۰) و داده های تجربی دما - زمان می توان ثابتهای سرعت را برای پلیمر شدن همدم بدون استفاده از تجهیزات

(SEM) نمونه ها تهیه شد.

دستگاه اندازه گیری جمع شدگی شامل مبدل تفاضلی متغیر خطی (linear variable differential transformer, LVDT) با قابلیت اندازه گیری تغییر ضخامت با دقت یک میکرون برای اندازه گیری تغییر حجم نمونه ها با زمان بکار گرفته شد. جا به جایی حسگر LVDT منجر به ایجاد جریان الکتریکی می شود که با آماده سازی (conditioner) آماده پردازش در رایانه می شود. این دستگاه با توجه به روش ارائه شده در مراجع [۱۱] در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران طراحی و ساخته شد.

روشها

سینتیک جمع شدگی

برای بررسی سینتیک پخت رزین مورد نظر با توجه به گرمازا بودن واکنشهای پخت آن، از منحنی دما - زمان در شرایط بی دررو (adiabatic) و انطباق آن با معادلات نظری استفاده شد [۱۲].

برای ارزیابی تغییر دما بر حسب زمان مقدار 50 g رزین همراه با 2 Phr کبالت نفتات و 1 Phr پروکسید داخل لیوان کاغذی ریخته، سپس لیوان داخل محفظه یونولیت قرار داده شد. با گذاشتن دماسنج عددی در وسط رزین منحنی دما - زمان بدست آمد.

از طرفی معادله انرژی بر واحد جرم برای سامانه شامل واکنش شیمیایی به شکل زیر نوشته می شود:

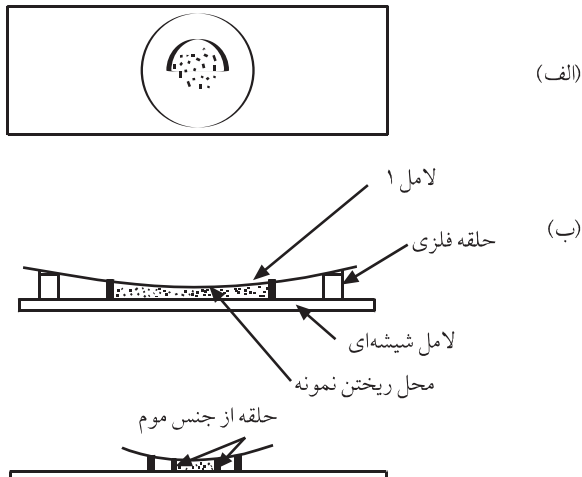
$$C_p dT_{exp}/dt = (-\Delta H)r - U(T_{exp} - T_o) \quad (1)$$

در این معادله C_p گرمای ویژه ($J/g \cdot ^\circ C$)، $-\Delta H$ گرمای واکنش ($J/mole$) به ازای هر مول اتصال عرضی تشکیل شده، r سرعت واکنش ($mole/min \cdot g$) تشکیل اتصالات عرضی بر واحد جرم و زمان، U ضریب انتقال گرمای کلی بر واحد جرم ($J/g \cdot min \cdot ^\circ C$) و T_o دمای محیط ($^\circ C$) است. در زمانی معین (t_1) متناسب با دمای ثبت شده در آزمون (T_{exp}) واکنش کامل می شود، از این رو $r = 0$ خواهد شد. با انتگرال گیری از معادله (۱) بین بازه زمانی t_1 تا t_2 و با فرض ثابت بودن C_p معادله (۲) نتیجه می شود:

$$\ln(T_{exp} - T_o) = -U' (t - t_1) + \ln(T_{exp} - T_o) \quad (2)$$

در این معادله $U' = U/C_p$ است. با رسم منحنی $\ln(T_{exp} - T_o)$ بر حسب t برای زمانهای بعد از دمای بیشینه ($t > t_1$)، خطی با شیب ثابت بدست می آید که U' شیب آن خط است.

از طرف دیگر اگر به محیط اطراف گرما داده نشود (بی دررو کامل) معادله (۱) را به شکل معادله (۳) می توان نوشت:



شکل ۲ نحوه نصب نمونه قرصی شکل روی سطح شیشه‌ای در وسط حلقه فلزی (برنجی): (الف) نمای طرح از بالا و (ب) نمای طرح از پهلو [۱۱].

توجه به قطر حلقه موم و مدرج کردن دستگاه حسگر (LVDT) مقدار تغییر حجم برحسب زمان اندازه‌گیری می‌شود. همچنین، به وسیله داده‌های حاصل از این دستگاه می‌توان سرعت جمع شدگی رزین را در زمانهای مختلف بدست آورد.

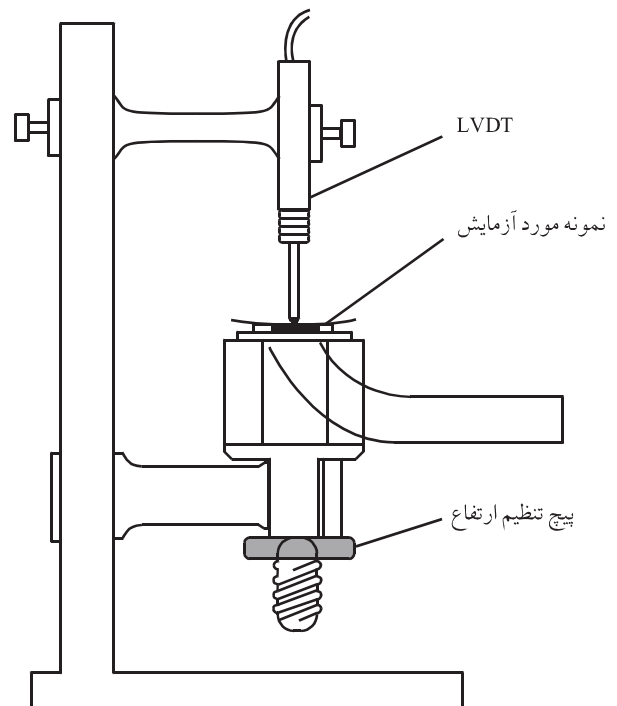
نتایج و بحث

در شکل ۳ طیف 1H MR رزین پلی استر سیر نشده نشان داده شده است. برای اندازه‌گیری نسبت مولی پیوندهای دوگانه کربن - کربن استیرین به پیوندهای دوگانه کربن - کربن پلی استر سیر نشده (MR) ابتدا به وسیله طیف 1H NMR و مساحت سطح زیر پیک، نسبت مولی اجزای تشکیل دهنده مشخص شد، با ضرب این اعداد در وزن مولکولی هر جزء، وزن مولکولی به ازای یک پیوند سیر نشده پلی استر بدست آمد. سپس، با تقسیم متوسط عددی وزن مولکولی پلی استر سیر نشده بر این عدد می‌توان متوسط تعداد پیوندهای دوگانه کربن - کربن را در هر زنجیر پلی استر بدست آورد.

با استفاده از معادله (۱۱) می‌توان MR را محاسبه کرد:

$$MR = \frac{W_{St} / M_{St}}{\frac{W_{UP}}{M_{nUP} / NU}} \quad (11)$$

در این معادله W_{St} جزء وزنی استیرین، W_{UP} جزء وزنی پلی استر



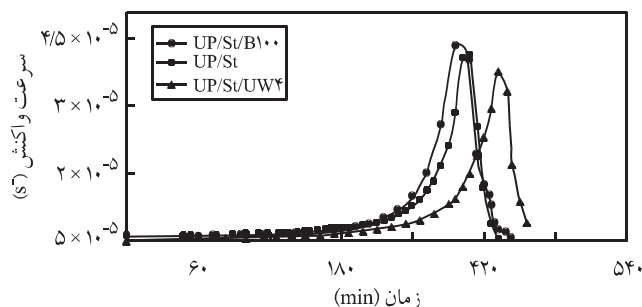
شکل ۱ نمایی از دستگاه اندازه‌گیری جمع شدگی دینامیکی [۱۱].

گرانقیمت نظیر DSC بدست آورد. این روش اغلب برای واکنشهای بسیار سریع یا با سرعت متوسط از دقت کافی برخوردار است، چرا که در این حالت امکان وقوع شرایط بی‌درو کامل وجود خواهد داشت.

دینامیک جمع شدگی

برای بررسی دینامیک جمع شدگی از دستگاه نشان داده شده در شکل ۱ استفاده شد. در این دستگاه از حلقه‌ای فلزی به ضخامت ۱ mm و قطر ۱۶ mm استفاده شد که وسط لامل شیشه‌ای از قبل تمیز شده چسبانده شده است. در ادامه مومی به قطر ۱ mm به شکل حلقه‌ای به قطر ۸ mm درآمده در وسط حلقه فلزی قرار داده شد، سپس رزین داخل فضای موم ریخته شد (شکل ۲) [۱۱]. در این مرحله باید دقت شود که رزین به بیرون حلقه ریخته نشود. زیرا، با جمع شدن رزین حین پخت، لاملی که روی آن است پایین می‌آید و اگر رزین خارج از این حلقه خمیری باشد با چسبیدن به لامل مانع قوس برداشتن آن می‌شود و داده‌ها با خطا همراه خواهند بود.

در این روش باید دقت کامل کرد تا از تشکیل حباب هوا در رزین جلوگیری شود. در ادامه لاملی به ابعاد ۲۲ × ۲۲ mm و ضخامت ۱۰۰ μm (شماره ۱) را روی حلقه خمیری قرار داده، حسگر LVDT با توجه به شکل ۱ روی لامل نصب می‌شود و تغییر ضخامت برحسب زمان به وسیله رایانه ثبت می‌شود. سپس، با در نظر گرفتن ضریب ۱۱۳/۸ - (با



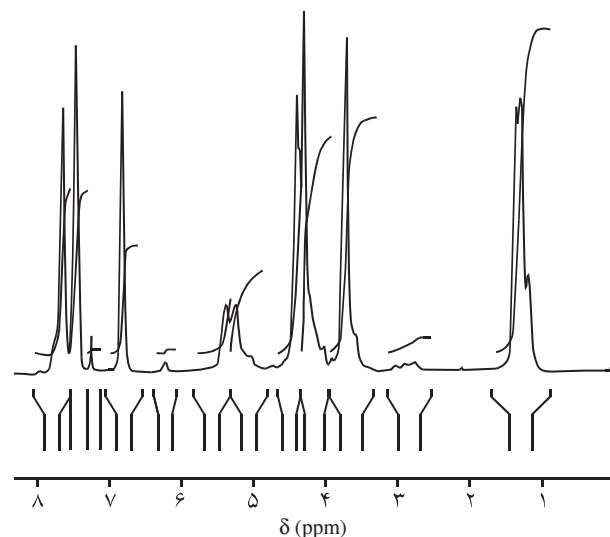
شکل ۴ منحنی مقایسه‌ای سرعت واکنش برحسب زمان آمیخته UP/St و آمیخته UP/St در ۸ Phr پلی وینیل استات با وزنهای مولکولی متوسط وزنی 100×10^3 (B100) و 290×10^3 (UW4) [حاوی ۲ Phr و کبالت نفتنات و ۱ Phr MEKP (پخت در دمای محیط)].

در شرایط بی دررو رسم کرد.

با استفاده از معادله (۹) و رسم مقادیر Y برحسب دما، بهترین ضریب تصحیح با تغییر n برای هر نمونه بدست می‌آید. با محاسبه شیب و عرض از مبدأ این خط با بهترین ضریب تصحیح، مقادیر E/R و Ln A محاسبه می‌شوند. به این ترتیب می‌توان انرژی فعالسازی (E) و ثابت پیش توانی (A) را بدست آورد که نتیجه این محاسبات در جدول ۳ آورده شده است.

با استفاده از پارامترهای سینتیکی n، E و A بدست آمده (جدول ۳) و جاگذاری آنها در معادله (۱۰) منحنیهای سرعت واکنش برحسب زمان برای رزین پلی استر خالص و رزین پلی استر حاوی ۸ Phr پلی وینیل استات با وزنهای مولکولی متفاوت رسم شد که نتایج آن در شکل ۴ نشان داده شده است.

شکلهای ۵ و ۶ منحنیهای مقایسه‌ای هستند که اثر وزن مولکولی پلی وینیل استات را به ترتیب روی مقدار تغییر حجم و سرعت تغییر



شکل ۳ طیف ^1H NMR رزین پلی استر سیرنشده ارتو.

سیرنشده، M_{St} وزن مولکولی استیرن، \bar{M}_{nUp} متوسط عددی وزن مولکولی پلی استر سیر نشده و NU متوسط تعداد پیوندهای دوگانه کربن - کربن ($\text{C}=\text{C}$) در هر زنجیر پلی استر سیرنشده است.

با توجه به پیکهای ظاهر شده در شکل ۳ و تطبیق آنها با مراجع [۱۳، ۱۴] مساحت سطح زیر پیک مربوط به هیدروژنهای هر ساختار مولکولی در جدول ۱ و نسبت اجزای سازنده رزین در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به داده‌های جداول ۱ و ۲ وزن مولکولی به ازای یک پیوند سیرنشده (\bar{M}_{nUp}/NU) برابر $463/3$ بدست آمد.

با رسم منحنی $\ln(T_{exp}-T_0)$ برحسب t برای بعد از زمان حداکثر دما (قله بیشینه) و با توجه به معادله (۲) می‌توان $U' = U/C_p$ (نسبت ضریب انتقال گرمای کلی بر واحد جرم به گرمای ویژه) را از روی شیب خط بدست آورد. سپس، با استفاده از معادله (۵) منحنی دما برحسب زمان را

جدول ۱ داده‌های بدست آمده از طیف ^1H NMR رزین پلی استر سیرنشده ارتو.

تعداد هیدروژن	مساحت سطح زیر پیک	δ (ppm)	اجزای تشکیل دهنده
۴	۰/۲۱۰۸	۷/۴۹-۷/۷۸	ارتوفتالیک اسید
۲	۰/۰۰۲۰	۶/۲	مالئیک اسید
۲	۰/۰۶۸۱	۶/۸	فوماریک اسید
۳	۰/۰۱۰۳	۷/۰۹۵-۲/۲۸ (CH_3)	پروپیلن گلیکول (PG)
۲	۰/۱۲۱۸	۴/۲-۴/۸ (CH_2)	
۱	۰/۰۸۶۸	۵/۱۹-۵/۷ (CH)	
۴	۰/۱۵۰۴	۳/۵۷-۳/۹۵ (CH_2) ^a	دی اتیلن گلیکول (DEG)
۴	۰/۱۳۷۶	۴/۱-۴/۴ (CH_2) ^b	

جدول ۲ نسبت اجزای سازنده رزین پلی استر سیر نشده ارتو.

اجزای سازنده	ارتوفتالیک	مالئیک و فوماریک اسید	پروپیلن گلیکول (PG)	دی اتیلن گلیکول (DEG)
سطح زیر پیک	۰/۲۱۰۸	۰/۰۷۰۱	۰/۲۱۸۹	۰/۲۸۸
تعداد هیدروژن	۴	۲	۶	۸
سطح زیر پیک برای یک هیدروژن	۰/۰۵۲۷	۰/۰۳۵۰۵	۰/۰۳۶۵	۰/۰۳۶
نسبت مولی به ازای یک پیوند دوگانه	۱/۵۰۳۶	۱/۰۰۰	۱/۰۴۱۴	۱/۰۲۷۱
وزن مولکولی	۱۳۲	۸۲	۷۴	۱۰۴

در ترکیب درصد مشخصی از اجزا، مخلوط رزین به نقطه ژل می‌رسد، در این مرحله دو فاز غنی از LPA و غنی از UP حاصل می‌شود. با به تعادل رسیدن مقدار استیرین در دو فاز، ادامه واکنش پخت در فاز LPA انجام می‌شود.

با حاصل شدن دو فاز، ادامه واکنش در فاز غنی از LPA تحت اثر پدیده نفوذ قرار می‌گیرد، سرعت واکنش و در نتیجه سرعت جمع شدگی نیز کاهش می‌یابد. به طوری که هنگام استفاده از پلی وینیل استات با وزن مولکولی بیشتر، نفوذ استیرین مشکل‌تر انجام می‌شود، در نتیجه سرعت واکنش پخت بیشتر کاهش می‌یابد (شکل ۴). از طرفی با توجه به پژوهش‌های انجام شده [۱۶، ۱۷] در مراحل ابتدایی، کوپلیمر شدن پلی استر - استیرین بر هموپلیمر شدن استیرین - استیرین غالب است، در نتیجه جمع شدگی به سرعت افزایش می‌یابد. اما، در درصد تبدیل بیشتر، واکنش هموپلیمر شدن استیرین غالب می‌شود و سرعت جمع شدگی رزین کاهش می‌یابد (شکل ۶)، چون مولکولهای پلی استر در درصد تبدیل زیاد، کم‌تر حرکت می‌شوند. در نمودار فازی آنها محل مسیر کوپلیمر شدن، بین خط پلیمر شدن یک به دو (alternating line) و خط آزنوتروپ است و بتدریج به طرف خط آزنوتروپ میل می‌کند.

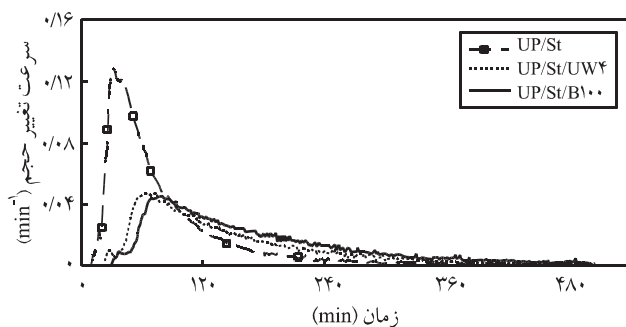
با توجه به شکلهای ۵ و ۶ مشاهده می‌شود که مقدار جمع شدگی رزین و سرعت آن هنگام استفاده از پلی وینیل استات با وزن مولکولی کمتر (B100) کمتر است، در حالی که سرعت واکنش پخت برای این نمونه بیشتر است (شکل ۴) که به احتمال زیاد این امر نیز از نفوذ

حجم رزین پلی استر سیر نشده ارتو پخت شده در دمای محیط نشان می‌دهند. با افزودن پلی وینیل استات به مقدار ۸ Phr جمع شدگی از ۸/۵ درصد برای رزین خالص تا مقدار ۶/۶ و ۵/۹ درصد به ترتیب برای PVAc با وزنهای مولکولی متوسط وزنی 290×10^3 و 100×10^3 g/mol کاهش می‌یابد. با توجه به شکلهای ۵ و ۶ با کاهش وزن مولکولی PVAc زمان شروع جمع شدگی کاهش می‌یابد، ولی روند کلی تغییر حجم در دو وزن مولکولی یکسان باقی می‌ماند و احتمالاً نشان دهنده آن است که با افزایش وزن مولکولی گره خوردگی افزایش می‌یابد، از آنجا که واکنش پخت از واکنش بین رادیکال آزاد حاصل از پروکسید و واکنش آن با پیوند C=C استیرین (یا پلی استر سیر نشده) و تشکیل رادیکال آزاد روی مولکول استیرین (یا پلی استر سیر نشده) و در ادامه واکنش این رادیکال با پیوند C=C پلی استر سیر نشده (یا استیرین) حاصل می‌شود. در حالت استفاده از پلی وینیل استات با وزن مولکولی بیشتر آمیخته غلیظ‌تر و گرانبه‌تر خواهد بود، در نتیجه واکنش تحت پدیده نفوذ قرار گرفته، سرعت پخت کندتر خواهد شد. این پدیده در سینتیک پخت (شکل ۵) نیز مشاهده می‌شود، به طوری که با افزایش وزن مولکولی PVAc زمان شروع فرایند پخت افزایش می‌یابد.

برای آمیخته‌های واکنش پذیر مثل UP - استیرین - گرمانرها، جدایی فاز القا شده با واکنش تدریجی رخ داده، به طبع آن نمودار فازی نیز به طور پیوسته تغییر می‌کند که این موضوع، تحلیل ترمودینامیکی را با مشکل روبرو خواهد ساخت. به وسیله نمودار فازی نشان داده شده [۱۵]

جدول ۳ مقادیر سینتیکی آمیخته UP/ST و آمیخته UP/ST در ۸ Phr پلی وینیل استات با وزنهای مولکولی متوسط وزنی 100×10^3 (B100) و 290×10^3 g/mol (UW4) [حاوی ۰/۲ Phr کبالت نفتنات و ۱ Phr MEKP (پخت در دمای محیط)].

فرمولبندی	n	ln [A] (min ⁻¹)	E/R (K)	A (min ⁻¹)	E (kcal/mole)	ضریب تصحیح
UP/ST	۱۳	۱۲/۹۶۹	$5/279 \times 10^3$	$45/289 \times 10^5$	۹/۴۹۷	۰/۹۷۹
UP/ST/B100	۷۹	۱۷/۸۳۸	$6/774 \times 10^3$	$5/584 \times 10^7$	۱۲/۱۸۶	۰/۹۸۲
UP/ST/UW4	۷۶	۱۵/۲۷۸	$5/950 \times 10^3$	$4/317 \times 10^6$	۱۰/۷۰۵	۰/۹۸۷



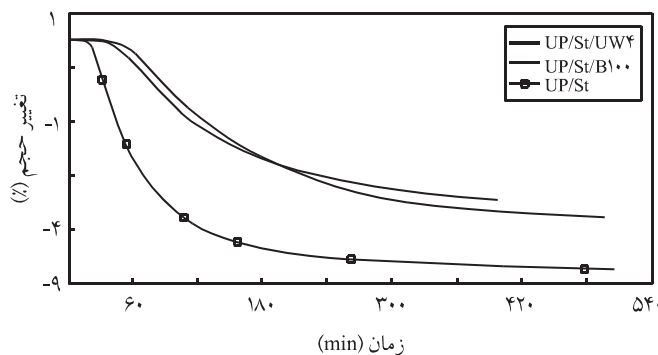
شکل ۶ منحنی مقایسه‌ای سرعت تغییر حجم برحسب زمان آمیخته UP/St و آمیخته UP/St در ۸ Phr پلی وینیل استات با وزنهای مولکولی متوسط وزنی برابر 100×10^3 (B100) و 290×10^3 (UW4) [حاوی ۰/۲ Phr کبالت نفتنات و ۱ Phr MEKP (پخت در دمای محیط)].

اسپینودالی (SD) شکل می‌گیرد. افزایش پلیمر شدن باعث تغییر جزء حجمی دو فاز در مرحله زیر شدن می‌شود. وقتی جزء حجمی فاز غنی از LPA کم است (کمتر از مقدار ϕ_{C1}) فاز غنی از LPA به شکل پراکنده خواهد بود. افزایش بیشتر فاز غنی از UP به دلیل انجام واکنش پلیمر شدن اثر این فاز را بیشتر نشان می‌دهد و فاز غنی از LPA به شکل فاز پراکنده باقی خواهد ماند. رشد بیشتر فاز غنی از UP ممکن است باعث ایجاد دو ساختار متفاوت شود:

(الف) وقتی جزء حجمی فاز غنی از LPA بیشتر از مقدار ϕ_{C2} شود، افزایش جزء حجمی فاز غنی از UP به مقدار وارونگی فازی نمی‌رسد. از این رو، فاز غنی از UP به شکل پراکنده باقی می‌ماند.

(ب) وقتی جزء حجمی فاز غنی از LPA کمتر از ϕ_{C2} و بیشتر از ϕ_{C1} باشد، رشد فاز غنی از UP باعث بوجود آمدن ساختاری هم پیوسته می‌شود [۱۹].

پس می‌توان نتیجه گرفت که علت متفاوت بودن شکل شناسی رزین پلی استر سیر نشده ارتو هنگام استفاده از پلی وینیل استات با وزنهای مولکولی متفاوت به مقدار جزء حجمی دو فاز مربوط است. با توجه به سینتیک واکنش، در آمیخته UP/St و آمیخته UP/St حاوی ۸ Phr پلی وینیل استات با وزنهای مولکولی متوسط وزنی 100×10^3 و 290×10^3 (شکل ۴)، هنگام استفاده از پلی وینیل استات با وزن مولکولی کمتر استیرین بیشتری وارد واکنش شده (به علت نفوذ راحت تر استیرین)، در نتیجه جزء حجمی فاز غنی از پلی وینیل استات کمتر و در محدوده بین ϕ_{C2} و ϕ_{C1} قرار می‌گیرد. ولی، با افزایش وزن مولکولی جزء حجمی فاز غنی از پلی وینیل استات بیشتر و در نتیجه ساختار ذره‌ای در هم نفوذ کرده زیر ایجاد می‌شود.



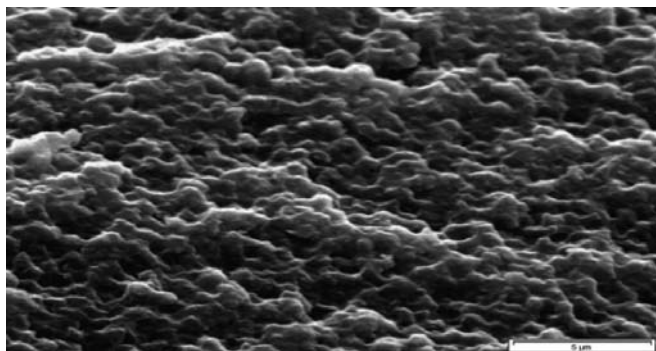
شکل ۵ منحنی مقایسه‌ای تغییر حجم برحسب زمان آمیخته UP/St و آمیخته UP/St در ۸ Phr پلی وینیل استات با وزنهای مولکولی متوسط وزنی 100×10^3 (B100) و 290×10^3 (UW4) [حاوی ۰/۲ Phr کبالت نفتنات و ۱ Phr MEKP (پخت در دمای محیط)].

راحت تر استیرین هنگام استفاده از پلی وینیل استات با جرم مولکولی کمتر ناشی می‌شود. با این حال مشاهده می‌شود که جمع شدگی رزین پلی استر سیر نشده ارتوفتالیک در پلی وینیل استات با وزن مولکولی بیشتر (UW4) زیادتر است که این پدیده نیز به شکل شناسی بوجود آمده هنگام استفاده از این دو LPA نسبت داده شده است.

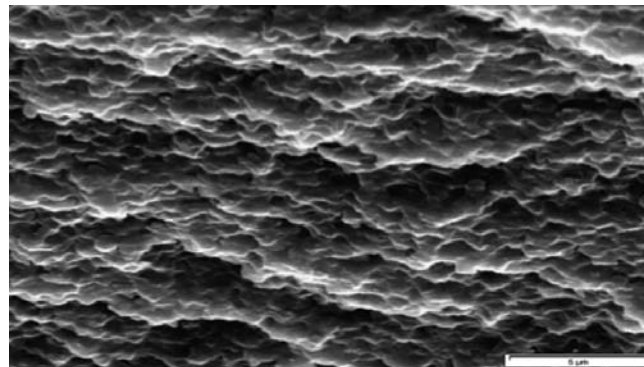
نوع ساختار فازی در تشکیل ریز حفره مؤثر است. نتایج حاصل از ریزنگار SEM نشان می‌دهد که ریزترکها تنها زمانی تشکیل می‌شوند که فاز غنی از LPA فاز پیوسته باشد، چرا که اگر فاز غنی از UP فاز پیوسته را تشکیل دهد، جمع شدگی فاز غنی از UP باعث انقباض یا فشار روی فاز پراکنده غنی از LPA می‌شود، تمرکز تنش در سطح مشترک دو فاز مانع از ایجاد ریز حفره در فاز غنی از LPA خواهد شد. در حالی که وقتی فاز غنی از UP فاز پراکنده است، جمع شدگی فاز غنی از UP باعث ایجاد نیروی کششی روی فاز غنی از LPA محاط می‌شود و ریزترکها ایجاد خواهند شد. این موضوع توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است [۱۸].

شکل ۷ شکل شناسی نمونه‌های UP پخت شده را همراه با پلی وینیل استات با وزنهای مولکولی مختلف نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۷ (الف)، بررسی شکل شناسی نمونه UP پخت شده در ۸ Phr پلی وینیل استات با وزن مولکولی متوسط وزنی برابر 100×10^3 نشان می‌دهد فاز غنی از LPA ساختار هم پیوسته شاخه‌ای دارد. در نتیجه با تشکیل ریز حفره‌ها در فصل مشترک دو فاز کنترل جمع شدگی بهتری حاصل می‌شود. در حالی که در پلی وینیل استات با وزن مولکولی متوسط وزنی معادل 290×10^3 g/mol (شکل ۷ ب) ذرات در هم نفوذ می‌کنند و ریز حفره کمتری تشکیل می‌شود.

در آمیخته LPA/St/UP ساختار دوفازی طبق ساز و کار تجزیه



(ب)



(الف)

شکل ۷ ریز نگارهای SEM آمیخته UP/St در ۸ Phr پلی وینیل استات با وزنهای مولکولی متوسط وزنی مختلف: (الف) $10^3 \times 10^3$ g/mol و (ب) $10^3 \times 290$ g/mol [پخت در دمای محیط، حاوی ۰/۲ Phr کبالت نفتات و ۱ MEKP].

می ماند، جزء حجمی فاز غنی از پلی وینیل استات بیشتر و در نتیجه ساختار ذره ای در هم نفوذ کرده زبر بوجود خواهد آمد.

۳- در وزن مولکولی متوسط وزنی PVAc برابر $10^3 \times 10^3$ g/mol ساختار شاخه ای هم پیوسته ای تشکیل شده و کنترل جمع شدگی با پلی وینیل استات بهبود می یابد. علت تنش حاصل از جمع شدگی، مربوط به فاز غنی از پلی استر سیر نشده است که باعث نیروی کششی روی فاز غنی از LPA محاط می شود و ریزترکها ایجاد خواهند شد.

۴- در وزن مولکولی متوسط وزنی PVAc معادل $10^3 \times 290$ g/mol ساختار ذره ای در هم نفوذ کرده تشکیل شده، موجب کاهش تعداد حفره ها و در نتیجه کنترل جمع شدگی ضعیفتر می شود.

نتیجه گیری

۱- با افزایش جرم مولکولی پلی وینیل استات زمان شروع جمع شدگی و فرایند پخت رزین پلی استر سیر نشده ارتو افزایش می یابد، چرا که نفوذ استیرین از فاز غنی از PVAc سخت تر و کندتر انجام می شود.

۲- با کاهش وزن مولکولی پلی وینیل استات به علت افزایش نفوذ استیرین مقدار استیرین بیشتری وارد واکنش پخت می شود، در نتیجه جزء حجمی فاز غنی از PVAc کمتر شده و در محدوده بین Φ_{C1} و Φ_{C2} (محدوده تشکیل ساختار هم پیوسته) قرار می گیرد. ولی، با افزایش وزن مولکولی PVAc با کاهش نفوذ استیرین و در نتیجه کاهش سرعت واکنش پخت، استیرین بیشتری در فاز غنی از پلی وینیل استات باقی

مراجع

1. Ma C.M., Hsieh C.T., Kuan H.C., Tsai T.Y. and Wen S., Effects of Molecular Weight and Molecular Structure of Low Profile Additives on the Properties of Bulk Molding Compound (BMC), *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 989-998, 2003.
2. Liu C.J., Mjohf H.J., Blokland H. and Marissen R., The Effect of the Addition of a Low Profile Additive on the Curing Shrinkage of an Unsaturated Polyester Resin, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 12-18, 1999.
3. Cao X. and Lee L.J., Effect of Co-promoter and Secondary Monomer on Shrinkage Control of Unsaturated Polyester (UP)/Styrene (St)/Low Profile Additive (LPA) Systems Cured at Low Temperatures, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 738-749, 2001.
4. Huang Y.J., Chu C.J. and Dong J.P., Effects of Chemical Structure of Polyurethane-based Low Profile Additives on the Miscibility, Curing Behavior, Volume Shrinkage, Glass Transition Temperatures, and Mechanical Properties for Styrene/Unsaturated Polyester/Low Profile Additive Ternary Systems. I: Miscibility, Curing Behavior and Volume Shrinkage, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 543-557, 2000.
5. Camino G., Polishchuk A.Y.A. and Luda M.P., Comparison of the Roles of Two Shrinkage-controlled Low Profile Additives in Water Aging of Polyester Resin-Glass Fiber Composites, *Polym. Compos.*, **21**, 821-831, 2000.

6. Mary B.C. and Mcgarry F.J., Tough Low Profile Additives in Sheet Molding Compound, *Polym. Compos.*, **17**, 537-547, 1996.
7. Hsieh Y.N. and Yut L., Phase Separation of Unsaturated Polyester Resin Blended with Poly(vinyl acetate), *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2413-2428, 1999.
8. Boyard N., Vayer M., Sinturel C.H. and Erre R., Phase-separation Mechanism and Corresponding Final Morphologies of Thermoset Blends Based on Unsaturated Polyester and Low Molecular Weight Saturated Polyester, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 1459-1472, 2005.
9. Dong J.P., Huang J.G., Lee F.H., Roan J.W. and Huang Y.J., Effects of Poly(methyl methacrylate) Based Low Profile Additives on the Properties of Cured Unsaturated Polyester Resins. II. Volume Shrinkage Characteristics and Internal Pigment Ability, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 3388-3397, 2004.
10. Li W. and Lee L.J., Shrinkage Control of Low Profile Unsaturated Polyester Cured at Low Temperature, *Polymer*, **39**, 5677-5687, 1998.
11. Watts D.C. and Cash A.J., Kinetic Measurements of Photopolymerization Contraction in Resins and Composites, *Measur. Sci. Technol.*, **2**, 788-794, 1991.
12. Rojas A.J., Borrajo J. and Williams R.J.J., The Curing of Unsaturated Polyester Resins in Adiabatic Reactors and Heated Molds, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 1122-1127, 1981.
13. Krause A., Lange A. and Ezrin M., *Plastics Analysis Guide: Chemical and Instrumental Methods*, Hunser, Now York, 109-114, 1983.
14. Haslam J., Willis H.A. and Squirrel D.C.M., *Identification and Analysis of Plastics*, 2nd ed, Iliffe Books, Bristol, 215-288, 1981.
15. Bucknall C.B., Davies P. and Partridge I.K., Phase Separation in Styrenated Polyester Resin Containing a Polyvinyl Acetate Low Profile Additive, *Polymer*, **26**, 109-112, 1985.
16. Li W. and Lee L.J., Low Temperature Cure of Unsaturated Polyester Resins with Thermoplastic Additives. I. Dilatometry and Morphology Study, *Polymer*, **41**, 685-696, 2000.
17. Li W., Lee L.J. and Hsu K.H., Low Temperature Cure of Unsaturated Polyester Resins with Thermoplastic Additives. III. Modification of Polyvinyl Acetate for Better Shrinkage Control, *Polymer*, **41**, 711-717, 2000.
18. Xu L., *Integrated Analysis of Liquid Composite Molding (LCM) Processes*, PhD Thesis, Ohio State University, USA, 2004.
19. Li W. and Lee L.J., Low Temperature Cure of Unsaturated Polyester Resins with Thermoplastic Additives. II. Structure Formation and Shrinkage Control Mechanism, *Polymer*, **41**, 697-710, 2000.