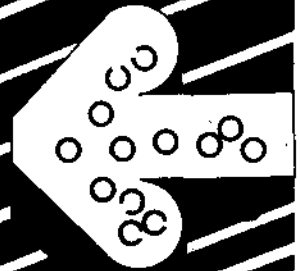


# بررسی سینتیک پخت و تخریب پلیمرها به کمک تجزیه گرمایی

Cure and Decomposition Kinetics Determination of  
Polymers by Thermal Analysis  
مهندس پرسف جهانی



واژه‌های کلیدی:

پخت، تخریب، سینتیک، انرژی فعالسازی، آنالیز حرارتی

مقدمه امروزه پلیمرها کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف زندگی انسان یافته‌اند. با افزایش کاربرد این مواد، به دست آوردن بهترین خواص همراه با بیشترین زمان کارکرد مد نظر قرار گرفته است.

رزینهای گرماسخت خانواده بزرگی از پلاستیکها را تشکیل می‌دهند و به صورت ماتریس در کامپوزیتها و ظایف چشمگیری را در صنایع مختلف به عهده دارند. در این رزینها طی فرایند پخت ساختار شبکه‌ای سه بعدی ایجاد می‌شود که مقدار این شبکه‌ها و واکنشهای شیمیایی که طی فرایند پخت در یک رزین انجام می‌گیرد، بر خواص فیزیکی و مکانیکی پلاستیک پخت شده مؤثر خواهد بود. برای به دست آوردن خواص فیزیکی و مکانیکی معین، پخت خاصی مورد نیاز است. از این رو داشتن درکی درست از زمان مورد نیاز برای پخت کامل (بسیار درصدی از پخت) در دمایی خاص برای دستیابی به خواص مطلوب بسیار

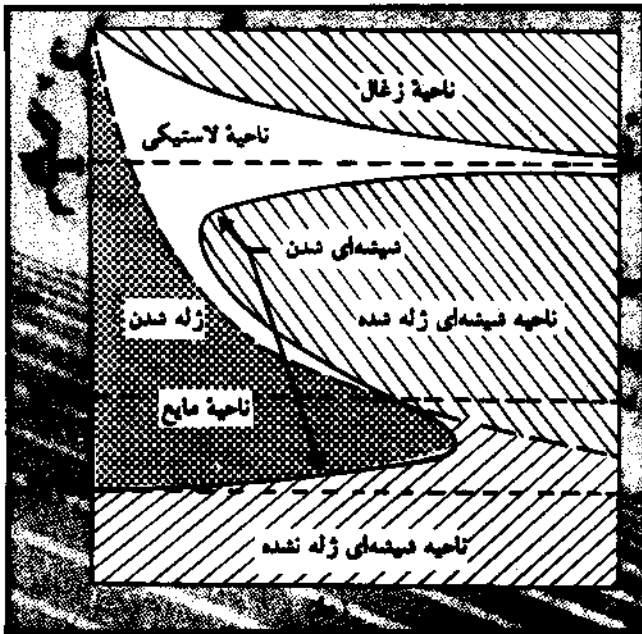
با توسعه روشهای تجزیه گرمایی همچون TGA، DSC، DMA و TBA محاسبه پارامترهای سینتیکی پخت و تخریب پلیمرها مورد توجه قرار گرفت. در این میان TGA و DSC تکنیکهایی هستند که در مقابل تغییرات حاصل از واکنشهای شیمیایی حساس اند و می‌توانند اطلاعات مفیدی را برای استخراج اطلاعات سینتیکی، به دست آوردن رابطه زمان-دما و مقدار تبدیل به کمک معادلات آرنوس فراهم آورند. از آنجا که TGA و DSC در مورد بدیندازه شدن (gelation) و دیندازه شدن (Vitrification) اطلاعات دقیق و مفیدی ارائه نمی‌دهند برای رسم نمودار زمان-دما-تبدیل (TTT) باید از دستگاههای TBA و DMA سود جست. تغییرات جرم مخصوص نسبت به زمان با تخریب پلیمرها رانیز می‌توان از اطلاعات سینتیکی حاصل از TGA به دست آورد.

Keywords:

Cure, Degradation, Kinetics, Activation energy, Thermal analysis

مفید خواهد بود. کاربرد وسیع این پلیمرها در گرو خواص ایده‌آلی است که آنها دارند. کارایی خوب یک لنت ترمز فنولی، پوششهای پودری یا دیگر رنگهای پخت شونده و دوام آنها و همین طور صافسی سطح یک قطعه کامپوزیتی در استفاده از پوشش ژلی (*gelcoat*)، همگی مرهون یک فرایند پخت مناسب‌اند.

از طرف دیگر افزایش دمای بیش از حد طساعت یک پلیمر باعث تخریب و از بین رفتن تدریجی یا ناگهانی خواص آن می‌شود. پلیمرهایی همچون فنولها و فلوروپلاستیکها از جمله موادی هستند که در دماهای بالا کاربردهای بیشتری دارند. این پلیمرها در مقابل دما تا حدی مقاومت می‌کنند و پس از آن تخریب آنها آغاز می‌گردد. نحوه طسی کردن مسیر تخریب بر اثر افزایش دما مورد دیگری است که می‌تواند به کمک روشهای تجزیه گرمایی و معادلات سینتیکی آرنوس به دست آید. اگرچه روشهای مزبور برای مطالعات سینتیکی بسیار مناسب‌اند ولی برای بررسی مکانیسم واکنشهای جزئی کارایی ندارند و به همین دلیل باید از روشهای دیگری مثل طیف بینی زیر قرمز (*Infra red spectroscopy, IR*) و زیر قرمز انتقال فوریه (*Fourier Transform Infra red, FTIR*) سود جست.



شکل ۱ - نمودار زمان - دما - تبدیل، [TTT]

می‌کنیم.  $Tg(\theta)$  دمای انتقال شیشه‌ای رزین است و  $Tg(\infty)$  دمایی است که در آن ژله شدن و شیشه‌ای شدن همزمان اتفاق می‌افتد و  $Tg(\infty)$  عبارتست از ماکسیمم  $Tg$  یک کاملاً پخت شده. با توجه به شکل، اگر این رزین گرماسخت را به صورت همدمای بین  $Tg(\theta)$  و  $Tg(\infty)$  آن پخت کنیم، مشاهده می‌نماییم که ابتدا ژله می‌شود و پس از طی کردن ناحیه لاستیکی، شیشه‌ای می‌گردد. اگر در اثر شیشه‌ای شدن واکنش شیمیایی متوقف گردد،  $Tg$  محصول پخت شده برابر با دمای پخت رزین می‌شود و چنین محصولی دارای یک پخت کامل نیست. حال اگر رزین را در  $Tg(\theta)$  پخت کنیم، چون در این ناحیه منحنی ژله شدن و منحنی شیشه‌ای شدن همدیگر را قطع می‌کنند،  $Tg$  محصول همان  $Tg(\theta)$  می‌شود.

همچنین مشاهده می‌کنیم که اگر رزین گرماسختی در بالای  $Tg(\infty)$  به صورت همدمای پخت شود، رزین مایع پس از ژله شدن و حالت لاستیکی گرفتن پخت می‌شود و هیچ‌گاه شیشه‌ای نمی‌گردد، مگر اینکه تخریب شود. به طور کلی اگر دمای پخت کمتر از  $Tg(\infty)$  باشد، رزین شیشه‌ای می‌شود و از تبدیل شیمیایی کامل باز می‌ماند، که در این صورت باید در دمایی بالاتر از  $Tg(\infty)$  پس پخت شود.

روش تهیه نمودار

همان گونه که اشاره شد، گرماسنجی روبشی تفاضلی (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*) و تجزیه گرما وزن سنجی (*Thermogravimetry Analysis TGA*)، به واکنشهای شیمیایی حساس‌اند و درباره ژله شدن و شیشه‌ای شدن اطلاعات درستی به ما نمی‌دهند. برای این منظور می‌توان از تجزیه (سنجش) نوار پیچشی (*Torsional Braid*)

نمودار زمان - دما - تبدیل

نمودار زمان - دما - تبدیل (*Time-Temperature - Transformation, TTT*) می‌تواند یک چهارچوب محقول برای فهم خواص فیزیکی سیستمهای گرماسخت باشد. این نمودار می‌تواند توصیف کننده پدیده‌های متداول در تکنولوژی گرماسختها اعم از چسبها، پوششهای محافظ و کامپوزیتهای ساختمانی باشد. با کمک این نمودار می‌توان یک مسیر مناسب برای پخت رزین انتخاب کرد. مسیری که در آن ژله شدن و شیشه‌ای شدن به صورت کنترل شده‌ای ظهور کنند تا خواص موردنظر طراح ایجاد گردند.

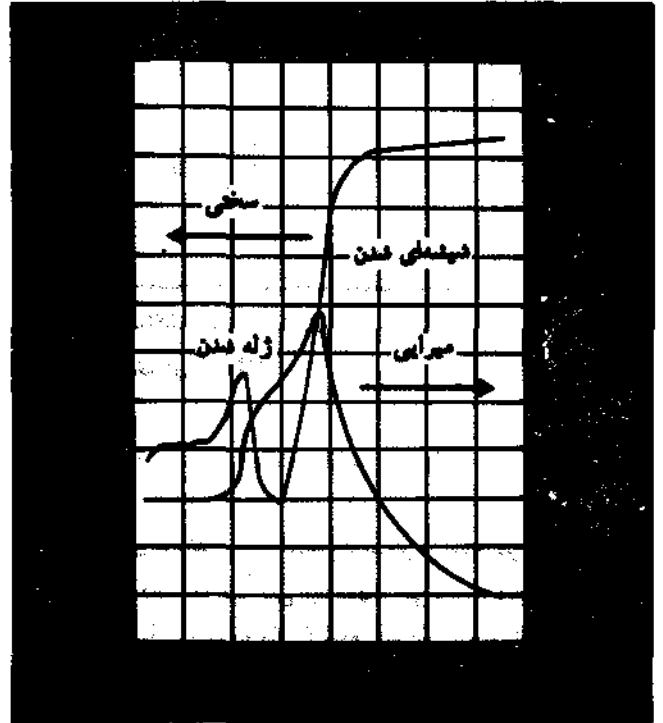
در سطح مولکولی می‌توان ژله شدن را پدیدهای دانست که در آن انشعابات مولکولی در آغاز شکل‌گیری هستند. در نتیجه این عمل ویسکوزیته رزین به شدت افزایش می‌یابد و سرعت فرایندهای که متأثر از پدیده نفوذند، و همچنین فرایند پذیری رزین کاهش می‌یابد. در اصل ژله شدن در یک درصد تبدیل شیمیایی خاص اتفاق می‌افتد.

شیشه‌ای شدن معمولاً پس از ژله شدن روی می‌دهد و آن زمانی است که در اثر افزایش وزن مولکولی و شبکه‌ای شدن بیشتر، درجه آزادی شبکه‌ها کاهش می‌یابد. در پخت همدمای (*Isothermal*) این پدیده زمانی رخ می‌دهد که (*Glass Transition Temperature, Tg*) مواد واکنش دهنده به دمای پخت برسد. شیشه‌ای شدن در مقایسه با ژله شدن به مقدار بیشتری می‌تواند باعث تأخیر یا مانع از انجام واکنشهای شیمیایی گردد.

شکل ۱ نمونه‌ای از یک نمودار *TTT* را برای یک ماده گرماسخت نشان می‌دهد. محور افقی زمان و محور عمودی دماست.

بر روی محور عمودی سه دمای مهم  $Tg(\infty)$ ،  $Tg(\theta)$  و  $Tg(\infty)$  را مشاهده

(Analysis, TBA) و تجزیه دینامیک مکانیکی (Dynamic Mechanical Analysis, DMA) سود جست [2,3]. در اینجا بحث مختصری درباره TBA و تهیه نمودار TTT به وسیله آن ارائه می شود. در این روش رزین مورد نظر را بر روی نواری از الیاف معدنی (مثل الیاف شیشه) می نشاندند. سپس آن را در دستگاه قرار می دهند و در چند دما به صورت همدم از نمونه ها طیف می گیرند (شکل ۲).

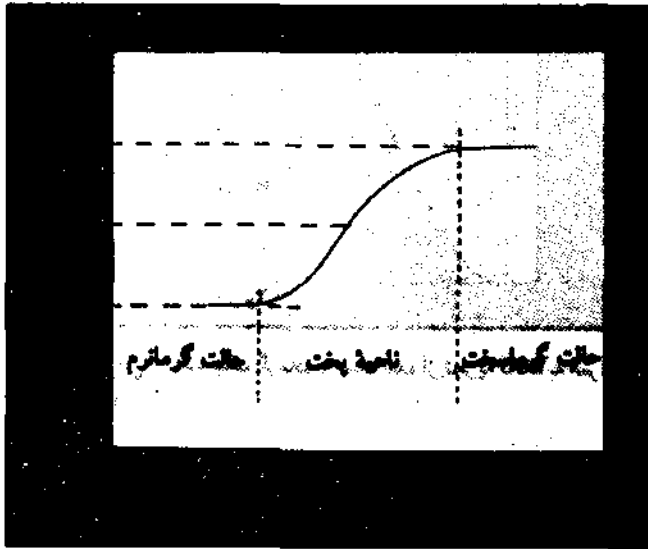


شکل ۲ - نمودار TBA مربوط به یک رزین اپوکسی در دمای ثابت [1]

در این شکل ۵ نمایانگر میرایی مکانیکی است و  $\frac{1}{Tg}$  میباید نسبی می باشد (P زمان نوسان نوار است). محور افقی در اینجا لگاریتم زمان است. اگر به جای انجام آزمایش به صورت همدم، در سرعت های گرمادهی مختلف عمل شود. محور افقی دما خواهد بود. همان گونه که از شکل پیداست در منحنی سختی دو انحنا و در منحنی میرایی دو پیک وجود دارد که انحنای اول و پیک اول، به زله شدن و انحنای دوم و پیک دوم به شیشه ای شدن مربوط هستند. بدین گونه زمان و دمای هر کدام از این پدیده ها معلوم می شود و می توان نمودار TTT را رسم کرد [4].

اساس محاسبات سینتیک و برخی از معادلات مربوط یک رزین در فرایند پخت مراحل مختلفی را طی می کند و براساس پدیده هایی که در هر لحظه از تجربه گرمایی ظاهر می شوند می توان اطلاعات سینتیکی با ارزشی به دست آورد. به کمک تجزیه دینامیکی مکانیکی DMA علاوه بر رسم نمودار TTT می توان سینتیک پخت را نیز بررسی کرد.

برای این کار الیاف آغشته به رزین را در دستگاه قرار می دهند و به صورت همدم یا در سرعت گرمادهی معین آزمایش با DMA را انجام می دهند. در حین آزمایش و با پیشرفت واکنشهای پخت سیمای (پروفایل) فرکانس (مدول نسبی) در ناحیه پخت رزین تغییر می کند. این تغییرات در مدول نسبی ( $\frac{dG}{dt}$ ) را می توان به میزان پخت یا درجه پیشرفت واکنش پخت نسبت داد (شکل ۳) و  $\frac{dG}{dt}$  را مساوی  $\frac{d\alpha}{dt}$  در نظر گرفت ( $\frac{d\alpha}{dt}$  برابر سرعت پیشرفت واکنش پخت است).



شکل ۳ - سیمای مدول نسبی به دست آمده از DMA نسبت به دما [3]

در این شکل  $G_0$  مدول نسبی در ابتدای پخت،  $G_p$  مدول نسبی پس از پایان پخت و  $G(t, T)$  مدول نسبی در زمان  $t$  و دمای  $T$  است. در تجزیه گرمایی DSC یک رزین پخت شونده با تپاخذ انرژی گرمایی واکنشهای پخت را شروع می کند. با ارتباط دادن تغییرات آنتالپی  $\frac{dH}{dt}$  به مقدار پیشرفت واکنش پخت، اطلاعات سینتیکی مورد نظر طی واکنش را نشان می دهد و نمی تواند بین واکنشهای شیمیایی و تغییرات فیزیکی مثل تبلور، شکل گیری فاز و غیره تمایزی قائل شود. همچنین در مقادیر تبدیل بالا، چون مبنای کار دستگاه گرمای ایجاد شده (یا احتمالاً گرفته شده) از واکنش است، حساسیت کمتری دارد. لذا استفاده از TBA و DMA برای کسب اطلاعات در این نواحی مفید خواهد بود. دو معادله ۱ و ۲ از معادلات اساسی در محاسبات سینتیکی می باشند.

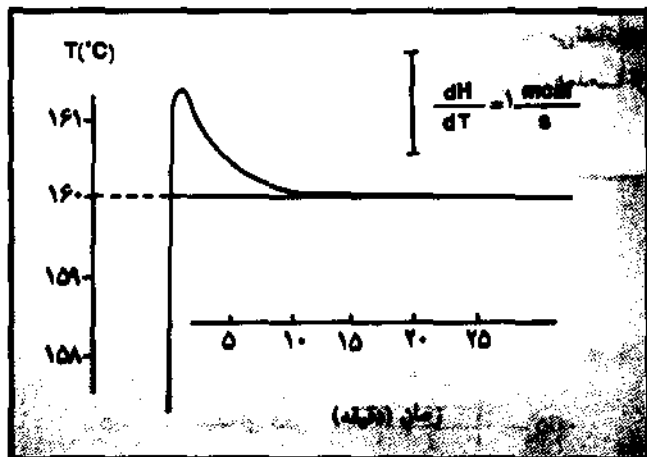
$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) f(\alpha) \quad (1)$$

$$K(T) = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

که  $\alpha$  میزان تبدیل،  $E$  انرژی فعال سازی،  $R$  ثابت گازها،  $T$  دما ( $^{\circ}K$ ) و  $A$  مقدار ثابت ( $min^{-1}$ ) است.

همان گونه که در شکل ۴ دیده می شود،  $\alpha$  میزان تبدیل برابر است با نسبت گرمای واکنش در یک زمان و دما ( $H$ ) به گرمای کلی واکنش،

در صورتی که واکنش از درجه  $n$  ام پیروی کند، حداکثر سرعت در زمان تقریباً صفر ( $n=0$ ) آشکار می‌گردد (شکل ۶).



شکل ۶ - طیف DSC همدمای یک نمونه رزین اپوکسی که از واکنش درجه  $n$  ام پیروی می‌کند [5]

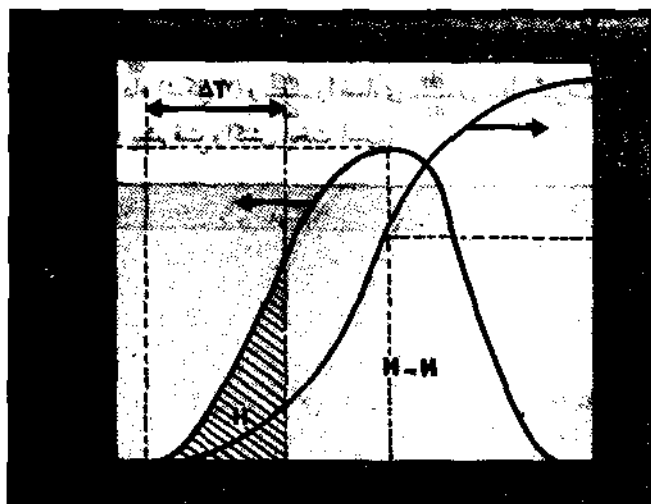
مطالبی درباره روشهای مختلف انجام آزمایشها سینتیک پخت

روشهای مختلفی برای انجام آزمایش و استخراج اطلاعات سینتیکی وجود دارد. به طور کلی آزمایشها را می‌توان به صورت همدمای یا به صورت دینامیک در سرعتهای گرمادهی مختلف انجام داد. پژوهشگران هر کدام به دلایلی یکی از این دو روش را ترجیح می‌دهند. برخی روش همدمای را روشن، مطمئنتر و همراه با صرف وقت کمتر می‌دانند و برخی دیگر معتقدند که برای مدل سازی درست واکنش پخت، نیازمند داشتن اطلاعات درباره سینتیک پخت در محدوده وسیعی از دما هستند که این اطلاعات را در سرعتهای گرمادهی مختلف می‌توان به دست آورد. در روش همدمای، به ویژه در دماهای بالاتر، مقداری از گرمای واکنش ایجاد شده در ابتدای کار ثبت نشده باقی می‌ماند. لذا از ابتدا همواره این سؤال مطرح بوده است که نتایج حاصل از این دو روش تا چه حد به هم نزدیک اند یا به طور کلی کدام یک از آنها نتایج درست تری ارائه می‌دهند. در میان آزمایشها به صورت دینامیک، برخی روشهایی ارائه کرده‌اند [3] که با انجام آزمایش در تنها یک سرعت گرمادهی می‌توان اطلاعات سینتیکی را به دست آورد. یکی از این روشها بر مبنای کار دانیل و بور چارت (Daniels & Bochart) ارائه شده است. در این روش با فرض پیروی مکانیسم واکنش از درجه  $n$  ام، معادله ۵ نوشته می‌شود.

$$\ln[K(T)] = \ln A - \frac{E}{RT} = \ln \left[ \left( \frac{dH}{dt} \right) / \frac{(H_T - H)^n}{(H_T)^{n-1}} \right] \quad (5)$$

عبارت سمت راست معادله ۵ را به ازای  $n$ های مختلف از ۰/۲ تا ۳ نسبت به  $1/T$  رسم می‌کنیم. درجه واکنش عددی است که به ازای آن بهترین خط

یعنی کل سطح زیر منحنی یک گرماده (H<sub>T</sub>). مدلی که برای پخت گرماسختها انتخاب می‌کنند یا به صورت خود کاتالیزوری است که معادله ۳ مبین آن است [5].



شکل ۷ - طرحی از یک پیک گرماده به دست آمده از تجربه DSC به همراه تغییرات  $\alpha$  [3]

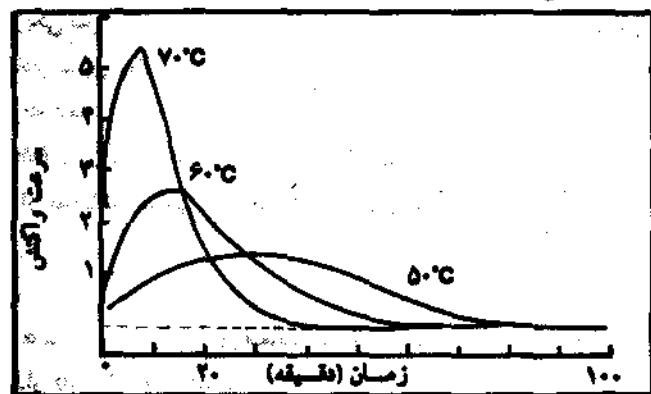
مدلی که برای پخت گرماسختها انتخاب می‌کنند یا به صورت خود کاتالیزوری است که معادله ۳ مبین آن است [5].

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) \alpha^n (1-\alpha)^m \quad (3)$$

یا از درجه  $n$  ام پیروی می‌کند که در این صورت برای آن معادله زیر صادق است.

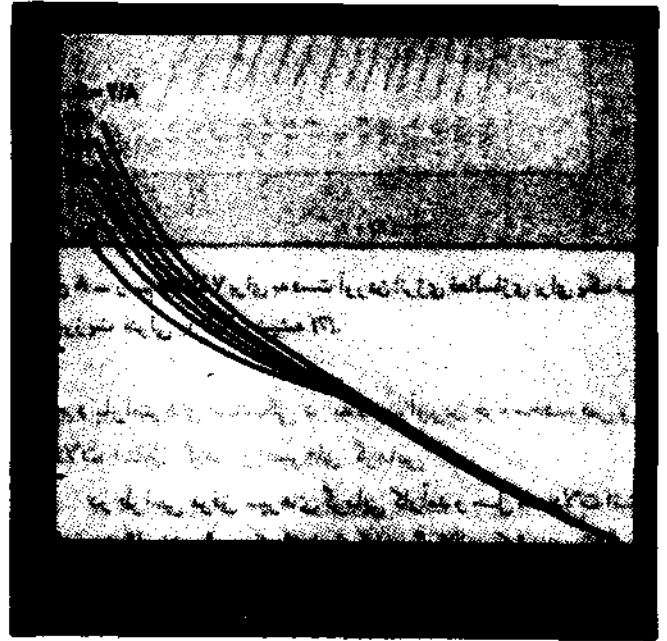
$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) (1-\alpha)^m \quad (4)$$

تشخیص واکنشهای خود کاتالیزوری از واکنشهای درجه  $n$  ام در انتخاب یک مدل مناسب از اهمیت زیادی برخوردار است. به طور کلی در یک آزمایش همدمای اگر مکانیسم واکنش خود کاتالیزوری باشد، حداکثر سرعت واکنش وقتی ظاهر می‌شود که واکنش ۳۰ تا ۴۰ درصد تکمیل شده باشد (شکل ۵).



شکل ۵ - طیف DSC همدمای یک نمونه از اپوکسی در سه دما که نمایانگر واکنش خود کاتالیزوری است [5]

را از نقاط (با بالاترین ضریب ارتباط حداقل مربعات خطی) گذرانند. شیب این خط  $E/RT$  و عرض از مبدأ آن  $A$  است. در برخی موارد انتخاب یک  $n$  مناسب به راحتی ممکن نیست. شکل ۷ رسم معادله فوق را بر اساس  $n$  های مختلف برای یک نمونه اپوکسی نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود، در دماهای پایین منحنیها چندان به مقدار  $n$  حساس نیستند، اما در دماهای بالاتر هیچ کدام از آنها کاملاً به صورت یک خط راست در نمی‌آیند. لذا انتخاب یک  $n$  مناسب مشکل به نظر می‌رسد [6].



شکل ۷ - رسم  $\log K$  نسبت به  $1/T$  در  $n$  های مختلف برای یک نمونه رزین اپوکسی [8]

گرمای کلی واکنش در نظر می‌گیرند. در روشهای همدا ابتدا آزمایش را به صورت همدا در دمایی معین انجام می‌دهند و پس از به‌دست آوردن پیک کامل به سرعت نمونه را سرد می‌کنند و سپس با سرعت گرمادهی ثابت (مثلاً  $10^\circ C/min$ ) آزمایش را ادامه می‌دهند. به دلیل عدم تکمیل واکنش پخت، در این مرحله نیز مقداری از گرمای واکنش به دست می‌آید. مجموع این دو به عنوان  $H_T$  معرفی می‌شود.

آزمایشهای انجام شده بر روی برخی سیستمها نشان داده است که با افزایش سرعت گرمادهی، گرمای کلی واکنش کاهش می‌یابد و بر این اساس پیشنهاد گردیده است که از نمونه مورد نظر در سرعتهای گرمادهی مختلف آزمایش به عمل آید و سپس گرمای کلی واکنش نسبت به سرعت گرمادهی رسم شود. با برون‌یابی منحنی به دست آمده به سرعت گرمادهی صفر، مقدار گرمادهی به سرعت گرمادهی صفر، مقدار گرمای بدست آمده می‌تواند به عنوان  $H_T$  معرفی گردد [8].

فوا (Fava) بر اساس مطالعاتش بر روی سینتیک پخت یک نمونه اپوکسی با سیستم پخت انیدریدی [9] مشاهده کرد که با افزایش سرعت گرمادهی،  $H_T$  افزایش می‌یابد. این افزایش تا آنجا ادامه می‌یابد که کاهش  $H_T$  شروع می‌شود. جدول ۱ مبین مطلب فوق است [9].

جدول ۱ - گرمای کلی واکنش پخت در سرعتهای گرمادهی مختلف بر روی یک نمونه رزین اپوکسی [9]

Heating Rate (°C/min)	$H_T$ (J/g)	$H_T$ (J/g)
10	47	47
20	47	47
30	47	47
40	47	47
50	47	47
60	47	47
70	47	47
80	47	47
90	47	47
100	47	47

به علاوه در برخی از رزینها مثل فنولها مکانیسم واکنش پخت پلیمر شدن تراکمی است و آب حاصل از این واکنش باید از پلیمر به سطح آن نفوذ کند و تبخیر شود (در این حالت فرایند پخت به‌وسیله واکنشهای شیمیایی کنترل نمی‌گردد بلکه تحت کنترل پدیده نفوذ می‌باشد که این خود باعث بروز خطا در محاسبات سینتیکی می‌شود)

تبخیر آب نیازمند مصرف مقداری از انرژی است، لذا اگر نواحی پخت رزین و تبخیر آب در حدود هم باشند مقدار گرمای به‌دست آمده برای واکنش پخت مقدار واقعی آن نخواهد بود. از این رو باید با بالا بردن

فریدمن (Friedman) [7] روشی را برای محاسبه پارامترهای سینتیکی با استفاده از گرما وزن سنجی تفاضلی (Differential Thermogravimetry, DTG) و TGA در سرعتهای گرمادهی مختلف ارائه کرده است که با اندک تغییری می‌توان آن را به شکلی قابل استفاده در تجزیه گرمایی DSC درآورد. معادله اصلی معادله ۶ خواهد بود.

$$\frac{1}{H_T} \frac{dH}{dt} = Af(\alpha) \exp(-E/RT) \quad (6)$$

روش کار را می‌توان مطابق با روشی که در قسمت سینتیک تخریب توضیح داده می‌شود انتخاب کرد.

مطالبی درباره گرمای کلی واکنش  $H_T$

یکی از کمیت‌هایی که برای حل معادلات سرعت و به‌دست آوردن پارامترهای سینتیکی مورد نیاز است گرمای کلی واکنش  $H_T$  می‌باشد. معمولاً در آزمایشهای دینامیک همان سطح زیر منحنی پخت را به عنوان

فشار، انطباق ناحیه پخت رزین و تبخیر آب حاصل از پخت را از بین برد [5]. با توجه به موارد فوق لازم است که در تعیین  $H_T$  دقت کافی به عمل آید تا نتایج بهتری حاصل گردد.

### سینتیک تخریب

پلیمرها به علت گرما رسانایی کم و دارا بودن خواص ویژه، در موارد حرارتی کاربردهای زیادی یافته‌اند. بدیهی است که برای انجام پیش‌بینی‌های لازم، اطلاعات مورد نیاز درباره سینتیک تخریب پلیمر باید در دسترس باشد.

روشی که در این زمینه بیشترین کاربرد را دارد TGA است. در این روش ابتدا تغییرات وزن حاصل از واکنشهای تخریب، با سرعت تغییرات وزن توسط TGA-DTG اندازه‌گیری می‌شود، سپس مقادیر اندازه‌گیری شده توسط تکنیکهایی به‌طور مستقیم به مقدار پیشرفت واکنش تخریب ارتباط داده می‌شود و با حل معادلات مربوط، سینتیک تخریب به دست می‌آید. برای به دست آوردن  $E, A$  و  $n$  (مقدار ثابت، انرژی فعالسازی و درجه واکنش) می‌توان از روشهای مختلفی سود جست. در اینجا روشی را توضیح می‌دهیم که معادلاتش در [11] آمده است. مبنای کار معادله ۷ می‌باشد.

$$\ln\left(-\frac{1}{W_0} \frac{dW}{dt}\right) = \ln\left[A f\left(\frac{W}{W_0}\right)\right] - (E/RT) \quad (7)$$

در این معادله  $W_0$  وزن اولیه نمونه (mg)،  $\frac{dW}{dt}$  سرعت تغییر وزن،  $E$  انرژی فعالسازی ( $\text{cal/g. mol}$ )،  $R$  ثابت گازها ( $1/987 \text{ cal/g. mol} \cdot \text{K}$ )،  $T$  دما (K)،  $W$  وزن لحظه‌ای و  $f\left(\frac{W}{W_0}\right)$  تابعی از تغییرات وزن است.

از نمونه در سرعتهای گرمادهی مختلف طیف TGA-DTG تهیه می‌کنیم. در مقادیر  $\frac{W}{W_0}$  ثابت، عبارت سمت چپ معادله ۷ را نسبت به  $\frac{1}{T}$  رسم می‌کنیم. حاصل کار (شکل ۸) تعدادی خط تقریباً موازی است که شیب آنها  $E$  و عرض از مبدأ  $\ln\left[A f\left(\frac{W}{W_0}\right)\right]$  می‌باشد. عبارت  $f\left(\frac{W}{W_0}\right)$  تابعی است از تغییرات وزن که به شیوه‌های مختلف تعریف شده است و در اینجا تعریف زیر به کار می‌رود:

$$f\left(\frac{W}{W_0}\right) = \left(\frac{W - W_f}{W_0}\right)^n \quad (8)$$

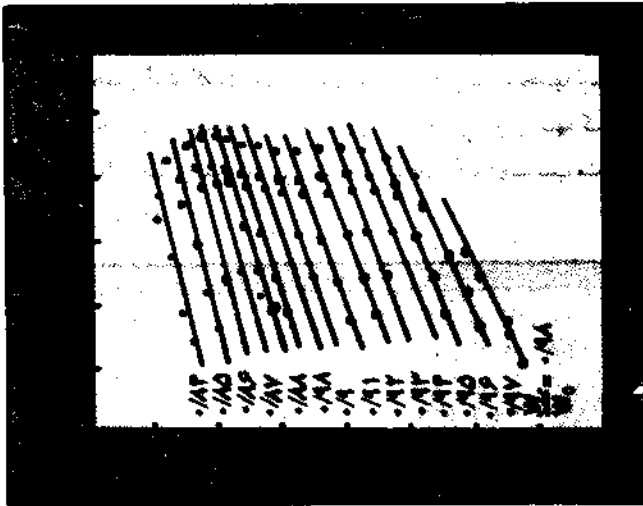
در این معادله وزن باقیمانده پس از خاتمه آزمایش است. اگر عبارت فوق را در  $A$  ضرب کنیم و از طرفین لگاریتم طبیعی بگیریم خواهیم داشت:

$$\ln\left[A f\left(\frac{W}{W_0}\right)\right] = \ln A + n \ln\left(\frac{W - W_f}{W_0}\right) \quad (9)$$

عرض از مبدأهای به دست آمده از رسم، معادله ۷ در مقادیر  $\frac{W}{W_0}$  ثابت را نسبت به  $\ln\left(\frac{W - W_f}{W_0}\right)$  رسم می‌کنیم و  $A$  و  $n$  را به دست می‌آوریم (شکل ۹). گاهی این شیب برای برخی از پلیمرها در محدوده دمای تخریب تغییر می‌کند که در این صورت دو  $A$  و دو  $n$  خواهیم داشت.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود در این روش برخلاف روش قبل

نیازی به حدس زدن و انتخاب یک مقدار برای  $n$ ، درجه واکنش نیست بلکه مقدار  $n$  مستقیماً از طریق معادلات به دست می‌آید.



شکل ۸ - رسم معادله ۷ برای به دست آوردن انرژی فعالسازی برای یک نمونه کاپوزیت فنولی با الهام شبیه [11].

کاربرد پارامترهای سینتیکی در به دست آوردن جرم مخصوص و حل معادلات انتقال گرما در سیرهای گرمایی

در طراحی موفق سیرهای گرمایی کارآمد و حل معادلات انتقال گرمای مربوط، لازم است که مقدار کمیتهای گرمای فیزیکی و نحوه تغییرات آنها را بدانیم. جرم مخصوص ( $\rho$ ) یکی از این کمیتهای می‌باشد. به یک موازنه انرژی نوشته شده [10] برای ناحیه زغال - پیرولیز در یک سیر گرمایی فداشونده (در مختصات استوانه‌ای متقارن به شعاع  $r$ ) توجه را جلب می‌کنیم:

$$\frac{\partial}{\partial r} (rK \frac{\partial T}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial r} (\dot{m}_g H_g) = r \frac{\partial}{\partial r} (\rho C_p T) \quad (10)$$

در این معادله  $C_p$  گرمای ویژه،  $\dot{m}_g$  دبی جرمی گاز ( $\frac{g}{s}$ )،  $H_g$  آنالژی گاز  $r$ ، شعاع استوانه،  $T$  دما،  $K$  ضریب گرما رسانایی و  $\rho$  جرم مخصوص است.

در سمت چپ معادله ۱۰ دو عبارت وجود دارد که عبارت اول بیانگر مقدار گرمای هدایت شده به این ناحیه است. در اثر پیرولیز پلیمر، گازهای حاصل، از شکافهای لایه زغال به سمت خارج حرکت می‌کنند و در مسیر خروج مقداری از دمای مسیر را گرفته و با خود به بیرون می‌برند. عبارت دوم مبین مقدار انرژی خارج شده از این ناحیه توسط این گازها است. حاصل جمع این دو، مقدار باقیمانده انرژی در آن ناحیه را نشان می‌دهد.

همچنین مقدار گازی که در هر لحظه از ناحیه زغال - پیرولیز خارج می‌گردد برابر است با مقدار کاهش وزن لحظه‌ای عایق، با فرض ثابت بودن ابعاد می‌توان نوشت:

## REFERENCES

- [1] Clayton A. M., "Epoxy Resins Chemistry & Technology", Marcel Dekker Inc, 1988.
- [2] Dawkins J. V., "Development in Polymer Characterization", Applied Science Publishers, 1983.
- [3] Craver O. C., "Polymer Characterization", ACS series P. 203, 1983.
- [4] Gillham J.K., "The Role of the Polymeric Matrix in the Processing and Structural Properties of Composite Materials", Plenum Press, pp. 127 - 145, 1981.
- [5] Turi Edith "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press INC, 1981.
- [6] Abolafia R.O., "Application of DSC to Epoxy Resin Curing Study", 27 th Annual Technical Conference, Society of Plastics Engineers, Chicago, Illinois, 1969.
- [7] Henderson J.B., Moore G.R., "Determination of Kinetic Parameters for Thermal Decomposition of Phenolic Ablative Materials by Multiple Heating Rate Method, NSWC TR -80 -204, 1980.
- [8] NGH. & Manas - Zloczower I., "A Nonisothermal DSC Study of the Curing Kinetics of an Unsaturated Polyester System", Polym. Eng. Sci. Vol. 29, No. 16, pp. 1097 - 1102, 1989.
- [9] Fava R.A., "DSC of Epoxy Resins", Polymer, Vol. 9, pp. 137 - 151, 1968.
- [10] Minges Merill L., "Thermal Physical Characterization of High Performance Ablative Material Composites", J. Macromol. Sci - Chem, A 3(4), pp. 613 - 630, 1969

منابع مورد استفاده دیگر:

- [11] جهانی، یوسف، «مواد آبتنیو یا عایقهای فداشونده» مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، شماره ۳، سال ۳، آبان ۱۳۶۹.
- [12] Lee James L. and Yang Y. S., "Monitoring of Cure of Unsaturated Polyester Resins by pressure DSC and FTIR - PLC", J. Appl. Polym Sci, Vol. 37 pp. 2313 - 2330, 1989.
- [13] Mijovic J., Hung Lee Chee, "Modelling of Chemerheology of Thermoset Cure by Modified WLF Equations", J. Appl. Polym. Sci, Vol. 37, pp. 889 - 900, 1989.
- [14] Gilham J. K. and Enns J. B., "TTT Cure Diagram: Modelling the Cure Behavior of Thermosets", J. Appl. Polym. Sci, Vol. 28, pp. 2567 - 2591, 1983.

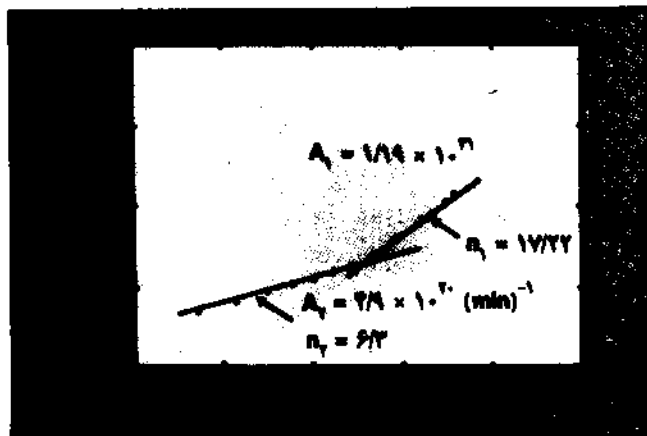


تغییرات جرم مخصوص نسبت به زمان  $\times$  حجم = دی. جرمی گاز خارج شونده  
 $\frac{\partial p}{\partial t}$  تغییرات جرم مخصوص نسبت به زمان در سیر گرمایی، حاصل  
 مجموعه‌ای از واکنشهای تجزیه و تخریب پلیمر است. به کمک ارقام  
 حاصل از TGA و روابط زیر تغییرات جرم مخصوص به دست می‌آید  
 :[10]

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = p_0 \left( \frac{p}{p_0 - p_c} \right)^{n_i} A_i \exp(-E_i/RT) \quad (i = 1, 2) \quad (11)$$

$p_0$  جرم مخصوص اولیه،  $p$  جرم مخصوص در هر لحظه و  $p_c$  جرم مخصوص  
 نهایی است.

زیر نویس  $i$  به دلیل تغییر شیب احتمالی ایجاد شده است که در  
 شکل ۹ کاملاً مشخص گردیده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود به  
 کمک پارامترهای سینتیکی به خوبی می‌توان تغییرات جرم مخصوص را  
 محاسبه و معادله انتقال گرما را حل کرد.



شکل ۹ - نمودار تعیین  $A$  و  $n$  برای دو ناحیه مختلف از اتلاف وزن برای  
 یک نمونه کامپوزیت فنولی با الیاف شیشه [7]

نتیجه‌گیری

تجزیه گرمایی روشی ساده برای به دست آوردن اطلاعات سینتیکی  
 است که روز به روز بر دامنه کاربرد آن افزوده می‌شود. از جمله این  
 کاربردها به دست آوردن شرایط پخت بهینه گرما سخته‌است که در  
 زمینه‌های مختلف از کامپوزیتها گرفته تا رنگها و چسبها مورد استفاده قرار  
 می‌گیرد. گرماسختها خانواده بزرگی از پلیمرها را تشکیل می‌دهند که  
 فراورش تولید آنها در گرو آشنایی دقیق به رفتارشان در ارتباط با دماست.  
 از اعمال صحیح یک پوشش نازک بر روی یک سطح گرفته تا ساخت  
 دقیق یک قطعه ضخیم کامپوزیتی یا لاستیکی، همگی نیاز مبرم به اطلاعاتی  
 دارند که از تجزیه‌های گرمایی استخراج می‌شوند. از این رو آشنایی با این  
 روشها و تسلط در انتخاب روشهای مناسب شرطی لازم برای تولید یک  
 محصول بهینه است.