

سینتیک پخت، گرمای واکنش و گرانیوی رزین آرال دیت LY-556

Cure Kinetics, Heat of Reaction and Viscosity of Araldite LY-556 Resin

رحمن سبئی، مهدی حاجی

دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی مکانیک

دریافت: ۱۳۹۶/۹/۲۷، پذیرش: ۱۳۹۸/۸/۲۷

چکیده

معادله سینتیک با استفاده از روشهای گرماسنجی بدست آمده و گرمای واکنش، سرعت پخت و درجه پخت در چند دمای ثابت (پخت همدم) با استفاده از دستگاه گرماسنج بویسی تفاضلی اندازه گیری شده است. گرمای نهایی واکنش با روش پخت دینامیکی با سرعت گرمادهی ۵، ۱۰ و ۱۵ K/min با همان دستگاه بدست آمده و با استفاده از نتایج این آزمایشها و روشهای برازش منحنی معادله‌ای تحلیلی برای بیان سرعت پخت و درجه پخت بر حسب دما و زمان انجام واکنش حاصل شده است. گرانیوی رزین بر حسب تابعی از زمان در چند دمای ثابت به کمک دستگاه تجزیه دینامیکی-مکانیکی اندازه گیری شده و با توجه به نقش دما و درجه پخت در گرانیوی رزین، معادله‌ای به شکل معادله آرنیوس با ضرایب مجهول برای بیان گرانیوی رزین بر حسب دما و درجه پخت معرفی شده است. سپس، ضرایب مجهول بر اساس نتایج آزمایش و روشهای برازش منحنی محاسبه شده و معادله تحلیلی برای بیان گرانیوی رزین ارائه شده است.

واژه‌های کلیدی: سینتیک پخت، درجه پخت، سرعت پخت، گرمای واکنش، گرانیوی

Key Words: cure kinetics, degree of cure, rate of cure, heat of reaction, viscosity

مقدمه

طی سالهای گذشته معلوم شده است که مدل‌های تحلیلی را می‌توان بطور سودمندی برای مدلسازی پخت کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف و رزینهای گرماسخت بکار برد [۸-۱]. اگرچه در استفاده از مدل‌های تحلیلی باید خواص شیمیایی کامپوزیت معلوم و مشخص باشد، ولی متأسفانه تعیین کلیه خواص شیمیایی رزین ضمن پخت کاری مشکل و نامسکن است. از روشهای گرماسنجی برای مدلسازی واکنش شیمیایی با موفقیت استفاده شده است. این مدل‌ها تقریبهای معقولی از خواص مهم رزین مانند توزیع دما در داخل جسم ضمن پخت، یشرفت پخت و جریان رزین بدست می‌دهد. این توصیف ساده شده رفتار شیمیایی، نقش

مهمی در مدلسازی پخت رزینهای گرماسخت دارد [۱، ۳، ۷، ۸].

با این مدل‌ها تغییرات دما در خلال پخت رزین را به خواص گرمایی، شیمیایی و مکانیکی آن ارتباط پیدا می‌کند [۱] و سه پارامتر مهم گرمای نهایی واکنش، درجه پخت و گرانیوی رزین بدست می‌آید.

تجربی

مواد

رزین مورد استفاده در این پژوهش، رزین آرال دیت LY-556 از

مجله علمی پژوهشی
سال یازدهم، شماره سوم، پاییز ۱۳۹۷

جدول ۱- اجزای تشکیل دهنده رزین.

نسبت وزنی	نام ماده
۱۰۰±۲	آرالدیت LY-۵۵۶
۹۰±۲	سخت کننده HY-۹۱۷
۰/۵-۱±۰/۰۵	شاپ دهنده DY-۰۷۰

شرکت سیپا گابگی است که در ساخت قطعات کامپوزیتی به روش رشته پیچی کاربرد زیادی دارد. مشخصات این رزین در جدول ۱ آورده شده است [۹].

دستگاه

گرمای واکنش و درجه پخت یا دستگاه DSC و با نرم افزار: plus V VS.4.PI اندازه گیری شده و قبل از انجام آزمایش دما و انرژی دستگاه برحبه بندی شده است تا نتایج قابل اطمینان باشند.

گرمای رزین با دستگاه DMA ۹۸۳ متصل به دستگاه ترمال آنالیت ۲۰۰۰ اندازه گیری شده است.

نتایج و بحث

گرمای واکنش و درجه پخت

روش اندازه گیری گرمای واکنش و درجه پخت بدین ترتیب است که ابتدا نمونه با وزنی در حدود ۵ تا ۱۵ mg در یک ظرف آلومینیومی قرار داده می شود. سپس، ظرف حاوی نمونه و یک ظرف خالی به عنوان مرجع اندازه گیری انرژی به کوره دستگاه منتقل می شود. آن گاه، در دمای مورد نظر سرعت تولید گرما در نمونه بر حسب زمان اندازه گیری می شود. وزن نمونه پیش و پس از آزمایش اندازه گیری و مشاهده می شود که کاهش وزن ناچیز و قابل چشم پوشی است. سرعت گرمادهی $\frac{dQ}{dt}$ بر حسب زمان در دستگاه ثبت می گردد. آزمایش به دو صورت مختلف انجام می گیرد [۷،۸].

۱- دمای نمونه ثابت نگه داشته می شود (پخت همدم).

۲- دمای نمونه با سرعت ثابتی افزایش پیدا می کند (پخت دینامیکی).

آزمایش پخت همدم در دماهای ۳۶۳، ۳۷۲، ۳۸۳، ۳۹۳، ۴۰۳ و ۴۱۳ K و با نمونه هایی به وزن ۷/۵، ۷/۹، ۷/۲، ۷/۵، ۹/۵، ۶/۰ و ۷/۶ mg انجام گرفت. زمان آزمایش از ۱۸۰ min در ۳۶۳ K تا ۳۰ min در ۴۱۳ K متغیر است. زمان لازم برای رسیدن به دمای مورد نظر باید کوتاه باشد و به همین دلیل سرعت گرمادهی لازم در حدود ۳۰ K/min خواهد بود و تقریباً ۲ min دقیقه طول می کشد تا دمای محیط (۲۹۳ K) به دمای مورد نظر برسد.

در آزمایشهای پخت دینامیکی، دمای کوره با سرعت ۵، ۱۰ و ۱۵ K/min افزایش پیدا می کند و سرعت گرمای تولید شده بر حسب زمان ثبت می گردد. این آزمایشها با نمونه هایی به وزن ۷، ۷/۹ و ۸/۶ mg انجام گرفت.

گرمای نهایی واکنش (H_U) با استفاده از پخت دینامیکی بدست می آید. بدین ترتیب که سطح زیر منحنی سرعت گرمادهی بر حسب زمان اندازه گیری می شود. به عبارت دیگر، چنین می توان نوشت [۱۲-۱۰، ۷].

$$H_U = \int_0^T \left(\frac{dQ}{dt}\right)_U dt \quad (1)$$

گرمای واکنش همدم (H_T) در یک دمای خاص با استفاده از پخت همدم بدست می آید. H_T عبارت است از گرمایی که رزین در دمای T می گیرد تا پخته شود یا سرعت گرم شدن آن ثابت شود. پس H_T به صورت زیر خواهد بود [۷،۸]:

$$H_T = \int_0^T \left(\frac{dQ}{dt}\right)_T dt \quad (2)$$

در معادله های ۱ و ۲، $\left(\frac{dQ}{dt}\right)_T$ و $\left(\frac{dQ}{dt}\right)_U$ به ترتیب سرعت گرم شدن لحظه ای در پخت دینامیکی و همدم است. t_U و t_T نیز به ترتیب زمان لازم برای پخت رزین در حالت دینامیکی و همدم است. طبق تعریفهای بالا، H_U ثابت است ولی H_T با تغییر دما تغییر می کند [۷].

سرعت پخت، نسبت سرعت آزاد شدن گرما در دمای ثابت T به گرمای نهایی واکنش است و به صورت زیر تعریف می شود [۷،۸].

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H_U} \left(\frac{dQ}{dt}\right)_T \quad (3)$$

درجه پخت (α) در لحظه t نیز به صورت نسبت گرمای آزاد شده در دمای T از لحظه t=۰ تا لحظه t به گرمای نهایی واکنش تعریف می شود [۷].

$$\alpha = \frac{1}{H_U} \int_0^t \left(\frac{dQ}{dt}\right)_T dt \quad (4)$$

با توجه به تعریف α می توان گفت که اگر $\alpha=۰$ باشد، رزین کاملاً ناپخته است و اگر $\alpha=۱$ باشد، کاملاً پخته شده است [۷،۱۲].

با استفاده از تعریف H_U و آزمایشهای پخت دینامیکی، متوسط مقدار گرمای نهایی واکنش برای رزین آرالدیت LY-۵۵۶ به صورت زیر بدست می آید:

$$H_U = ۶۹/۱ \text{ cal/g یا } ۲۹۰/۵ \text{ J/g} \quad (5)$$

جدول ۲. مقادیر α و $d\alpha/dt$ در دماهای مختلف که به وسیله دستگاه DSC اندازه گیری شده است.

۴۱۳ K		۴۰۲ K		۳۹۳ K		۳۸۳ K		۳۷۳ K		۳۶۳ K	
$d\alpha/dt$	α (min^{-1})	$d\alpha/dt$	α (min^{-1})	$d\alpha/dt$	α (min^{-1})	$d\alpha/dt$	α (min^{-1})	$d\alpha/dt$	α (min^{-1})	$d\alpha/dt$	α (min^{-1})
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
۰/۱۴۳۹	۰/۰۴۸۰	۰/۰۶۸۲	۰/۰۴۴۹	۰/۰۳۸۴	۰/۰۲۵۳	۰/۰۱۸۹	۰/۰۱۶۹	۰/۰۰۸۸	۰/۰۱۱۶	۰/۰۰۴۲	۰/۰۰۹۰
۰/۱۴۶۴	۰/۰۲۴۵۵	۰/۰۷۵۵	۰/۰۲۳۶۲	۰/۰۴۲۹	۰/۰۱۳۱۸	۰/۰۲۲۲	۰/۰۸۹۷	۰/۰۱۰۸	۰/۰۵۹۲	۰/۰۰۵۳	۰/۰۵۰۵
۰/۱۳۰۵	۰/۰۴۲۲۲	۰/۰۶۵۵	۰/۰۴۲۴۶	۰/۰۴۴۸	۰/۰۲۴۸۴	۰/۰۲۴۵	۰/۰۱۷۳۷	۰/۰۱۱۵	۰/۰۱۱۱۱	۰/۰۰۵۹	۰/۰۶۵۷
۰/۱۰۱۸	۰/۰۵۸۸۱	۰/۰۵۰۰	۰/۰۵۷۸۴	۰/۰۴۱۶	۰/۰۳۶۲۹	۰/۰۲۴۰	۰/۰۲۶۰۵	۰/۰۱۱۵	۰/۰۱۶۹۴	۰/۰۰۶۰	۰/۰۱۴۴۴
۰/۰۷۴۸	۰/۰۷۰۶۴	۰/۰۳۶۴	۰/۰۶۹۲۶	۰/۰۳۶۵	۰/۰۴۶۶۵	۰/۰۲۲۳	۰/۰۳۴۲۳	۰/۰۱۱۳	۰/۰۲۲۹۵	۰/۰۰۶۱	۰/۰۱۹۶۴
۰/۰۵۴۱	۰/۰۷۹۱۸	۰/۰۲۴۵	۰/۰۷۷۳۳	۰/۰۳۰۷	۰/۰۵۵۴۵	۰/۰۲۰۱	۰/۰۴۱۹۴	۰/۰۱۰۸	۰/۰۲۸۸۰	۰/۰۰۵۹	۰/۰۲۴۹۱
۰/۰۳۶۶	۰/۰۸۵۲۸	۰/۰۱۷۳	۰/۰۸۲۸۴	۰/۰۲۵۰	۰/۰۶۲۸۲	۰/۰۱۷۶	۰/۰۴۸۶۸	۰/۰۱۰۱	۰/۰۳۴۳۲	۰/۰۰۵۷	۰/۰۲۹۹۶
۰/۰۲۷۵	۰/۰۸۹۵۴	۰/۰۱۱۸	۰/۰۸۶۵۴	۰/۰۱۹۸	۰/۰۶۸۷۱	۰/۰۱۵۱	۰/۰۵۴۵۴	۰/۰۰۹۲	۰/۰۳۹۳۸	۰/۰۰۵۳	۰/۰۳۴۶۸
۰/۰۱۹۱	۰/۰۹۲۵۸	۰/۰۰۸۲	۰/۰۸۹۰۶	۰/۰۱۵۷	۰/۰۷۳۴۰	۰/۰۱۳۱	۰/۰۵۹۵۹	۰/۰۰۸۱	۰/۰۴۳۹۴	۰/۰۰۴۶	۰/۰۳۸۹۹
۰/۰۱۳۵	۰/۰۹۴۷۲	۰/۰۰۵۵	۰/۰۹۰۸۱	۰/۰۱۱۸	۰/۰۷۶۹۸	۰/۰۱۰۹	۰/۰۶۳۸۴	۰/۰۰۷۳	۰/۰۴۸۰۲	۰/۰۰۴۲	۰/۰۴۲۷۸
۰/۰۰۹۵	۰/۰۹۶۲۹	۰/۰۰۴۴	۰/۰۹۲۰۹	۰/۰۰۹۳	۰/۰۷۹۷۶	۰/۰۰۸۹	۰/۰۶۷۳۷	۰/۰۰۶۳	۰/۰۵۱۵۷	۰/۰۰۳۶	۰/۰۴۶۱۵
۰/۰۰۷۱	۰/۰۹۷۴۳	۰/۰۰۲۷	۰/۰۹۳۰۴	۰/۰۰۶۷	۰/۰۸۱۹۱	۰/۰۰۷۴	۰/۰۷۰۲۹	۰/۰۰۵۴	۰/۰۵۴۶۷	۰/۰۰۳۰	۰/۰۴۹۰۳
۰/۰۰۵۶	۰/۰۹۸۲۸	۰/۰۰۱۸	۰/۰۹۲۶۴	۰/۰۰۵۱	۰/۰۸۳۴۹	۰/۰۰۵۹	۰/۰۷۲۶۵	۰/۰۰۴۷	۰/۰۵۷۳۳	۰/۰۰۲۷	۰/۰۵۱۵۵
۰/۰۰۳۷	۰/۰۹۸۹۰	۰/۰۰۱۴	۰/۰۹۴۰۷	۰/۰۰۳۸	۰/۰۸۴۶۷	۰/۰۰۴۶	۰/۰۷۴۵۳	۰/۰۰۳۹	۰/۰۵۹۵۸	۰/۰۰۲۳	۰/۰۵۳۷۳
۰/۰۰۲۹	۰/۰۹۹۳۳			۰/۰۰۲۶	۰/۰۸۵۵۱	۰/۰۰۳۶	۰/۰۷۵۹۷	۰/۰۰۳۲	۰/۰۶۱۴۴	۰/۰۰۱۹	۰/۰۵۵۵۶
		۰	۰/۰۹۵۳۰								
۰	۱			۰	۰/۰۸۷۳۸	۰	۰/۰۸۰۴۵	۰	۰/۰۶۸۲۰	۰	۰/۰۶۳۰۳

آزمایشگاهی عبور داده می شود و معادله زیر بدست می آید:

$$\frac{H_T}{H_U} = 0.00837T - 2/419 \quad T < 408 \text{ K} \quad (7)$$

$$\frac{H_T}{H_U} = 1 \quad T > 408 \text{ K} \quad (8)$$

همان گونه که در شکل ۱ دیده می شود، مقادیر تجربی و خطی با معادله بالا مطابقت خوبی با هم دارند. مقادیری که برای $\frac{d\alpha}{dt}$ و α به کمک DSC اندازه گیری شده است، در جدول ۲ آورده شده است. از این داده ها می توان در مدل سازی معادله سینتیک پخت استفاده کرد. اگرچه می توان این اعداد را در تحلیلهای عددی بکار برد، ولی این داده ها زمانی مفیدتر واقع خواهند شد که بوسیله تابعهای تحلیلی مدل سازی شوند، یعنی معادله ای پیدا شود که داده های بالا را با تقریب خوب ایجاد کند.

معادله ۳ را می توان به صورت زیر بازنویسی کرد [۲،۷]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{H_T}{H_U} \frac{1}{H_T} \left(\frac{dQ}{dt} \right)_T \quad (9)$$

مقادیر H_T را هم می توان با استفاده از آزمایشهای همدمای بدست آورد (طبق معادله ۲) و هم می توان با استفاده از نسبت $\frac{H_T}{H_U}$ حساب کرد. برای بدست آوردن $\frac{H_T}{H_U}$ می توان معادله های ۱ و ۴ را ترکیب کرد [۷]:

$$\frac{H_T}{H_U} = [\alpha]_{t=T} \quad (6)$$

یعنی زمانی که سرعت گرمادهی در دمای T ثابت شود، نسبت $\frac{H_T}{H_U}$ برابر درجه پخت در آن زمان خواهد بود. با استفاده از معادله ۳ می توان گفت که این نسبت برابر درجه پخت در لحظه ای خواهد بود که $\frac{d\alpha}{dt} = 0$ باشد. با این تعریف مقدار $\frac{H_T}{H_U}$ برابر آخرین عدد در هر ستون از جدول ۲ خواهد بود. از آنجا که H_T بر حسب دما تغییر می کند، بنابراین نسبت $\frac{H_T}{H_U}$ هم بر حسب دما تغییر خواهد کرد. همان ولی گزارش کرده اند که گرمای باقیمانده ($H_U - H_T$) به صورت خطی با افزایش دما کاهش می یابد [۱،۷]. پس می توان گفت که H_T و به پیروی از آن $\frac{H_T}{H_U}$ به صورت خطی با بالا رفتن افزایش دما افزایش می یابند.

با روش حداقل مجموع مربعات بهترین خط بر داده های

پارامترهای m و n ممکن است ثابت [۱.۷.۸] یا تابعی از دما باشند [۲]

$$m = C_1 \exp(C_2/T) \quad (15)$$

$$n = C_3 \exp(C_4/T) \quad (16)$$

پارامترهای k_1 و k_2 تابعی از دما و به صورت زیر خواهند بود [۱.۹-۱۸]

$$k_1 = A_1 \exp(-E_1/RT) \quad (17)$$

$$k_2 = A_2 \exp(-E_2/RT) \quad (18)$$

در معادله‌های بالا C_1 ، C_2 ، C_3 ، C_4 ، A_1 و A_2 ضریبهای دو تابع نمایی، C_5 و C_6 عددهای ثابت، E_1 و E_2 انرژی فعالسازای پخت رزین، R ثابت عمومی گازها و T دمای مطلق بر حسب کلونین خواهد بود.

درجه پخت همدمال β بر حسب $\frac{d\beta}{dt}$ به وسیله معادله زیر داده می‌شود:

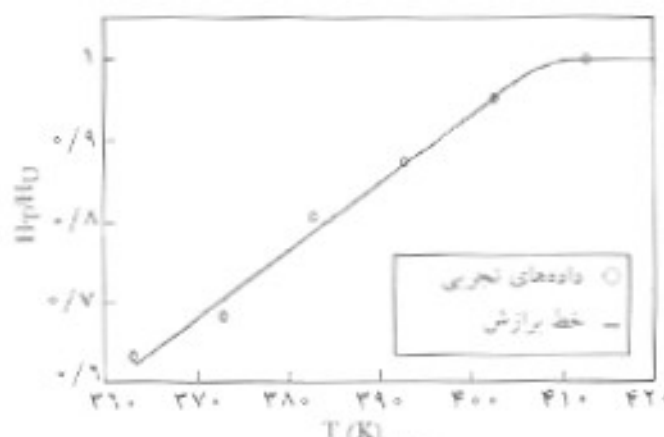
$$\beta = f \int \frac{d\beta}{dt} dt \quad (19)$$

مقادیر ثابتهای k_1 ، k_2 ، m و n به صورت زیر بدست می‌آید: ابتدا مقادیر $\frac{d\beta}{dt}$ به وسیله معادله ۱۰ و با استفاده از مقادیر تجربی برای $\frac{d\alpha}{dt}$ و $\frac{d\alpha}{H_U}$ برای دما و لحظه‌های مورد نظر بدست می‌آید. مقادیر ابراهام می‌توان با استقرائ گیری از مقادیر $\frac{d\beta}{dt}$ در معادله ۱۹ حساب کرد و هم می‌توان با استفاده از معادله ۱۳ بر حسب α و $\frac{H_T}{H_U}$ بدست آورد.

با روش حداقل مجموع مربعات غیرخطی و با الگوریتم لوئرنگ - مارکوآرت (Levenberg-Marquardt algorithm) بهترین منحنی به شکل معادله ۱۵ بر مقادیر $\frac{d\beta}{dt}$ بر حسب β منطبق می‌شود [۱.۹.۷.۸]. با این روش مقادیر ثابتهای پیش‌گفته بدست می‌آید (جدول ۳).

جدول ۳ - مقادیر ثابتهای موجود در معادله سینتیک در دماهای مختلف (روش همدمال).

α	m	$k_1(\text{min}^{-1})$	$k_2(\text{min}^{-1})$	دما (K)
۰/۸۷۳	۰/۳۵۱	۰/۰۲۰	۰/۰۰۰۲	۹۰
۰/۸۸۸	۰/۵۷۲	۰/۰۲۷۸	۰/۰۰۸۸	۱۰۰
۰/۸۹۷	۰/۴۷۶	۰/۰۴۳۰	۰/۰۱۷۰	۱۱۰
۰/۹۳۷	۰/۵۸۴	۰/۰۷۰۷	۰/۰۳۶۲	۱۲۰
۱/۱۲	۰/۶۹۶	۰/۱۲۸۶	۰/۰۶۰۲	۱۳۰
۱/۰۵	۰/۵۷۸	۰/۱۸۶۵	۰/۱۱۹۴	۱۴۰



شکل ۱ - نمایش مقدار $\frac{H_T}{H_U}$ بر حسب دما.

یا بدین ترتیب نوشت:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{H_T}{H_U} \frac{d\beta}{dt} \quad (10)$$

که در معادله فوق $\frac{d\beta}{dt}$ عبارت است از سرعت پخت همدمال که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{1}{H_T} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) T \quad (11)$$

مقادیر درجه پخت با استفاده از معادله ۱۰ استقرائ گیری از آن به صورت زیر خواهد بود [۲.۷]:

$$\alpha = \int \left(\frac{H_T}{H_U} \right) \frac{d\beta}{dt} dt \quad (12)$$

و اگر فرض شود که $\frac{H_T}{H_U}$ مستقل از زمان است و رزین در زمان $t=0$ کاملاً ناپخته است ($\alpha=\beta=0$) معادله ۱۲ را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\alpha = \frac{H_T}{H_U} \beta \quad (13)$$

که مقادیر $\frac{H_T}{H_U}$ از معادله‌های ۷ و ۸ بدست می‌آید پس، با استفاده از معادله‌های ۱۰ و ۱۳ می‌توان α و $\frac{d\alpha}{dt}$ را برای هر دما و هر لحظه بدست آورد، در صورتی که بتوان تابعی برای $\frac{d\beta}{dt}$ بر حسب β نوشت.

معادله‌ای که معمولاً برای رزینهای اپوکسی بکار می‌رود از این قرار است [۲.۳.۷]:

$$\frac{d\beta}{dt} = (k_1 + k_2 \beta^m) (1-\beta)^n \quad (14)$$

آمده از این تابع با مقادیر تجربی مقایسه شده است. همان گونه که دیده می شود، این مقادیر مطابقت خوبی با هم دارند و معادله سینتیک رزین به صورت زیر خواهد بود:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{H_T}{H_U} \frac{d\beta}{dt}, \quad \alpha = \frac{H_T}{H_U} \beta$$

$$\frac{d\beta}{dt} = (k_1 + k_2 \beta^m)(1 - \beta)^n$$

$$k_1 = 2/365 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{9815/5}{T}\right) \quad (20)$$

$$k_2 = 2/073 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{7637/4}{T}\right)$$

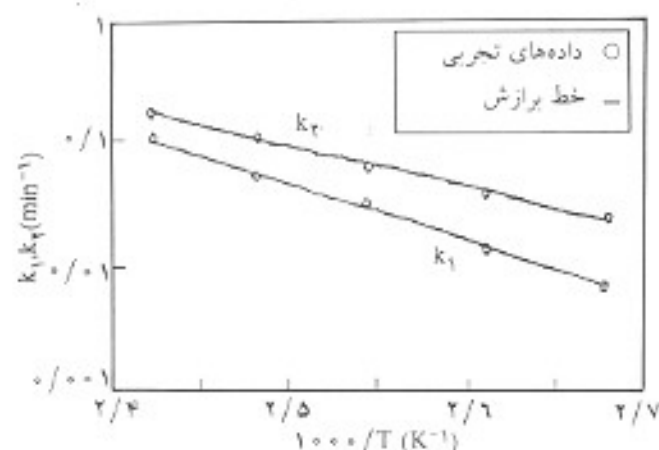
$$m = 0/00265 \exp(0/01381T)$$

$$n = 0/11285 \exp(0/005531T)$$

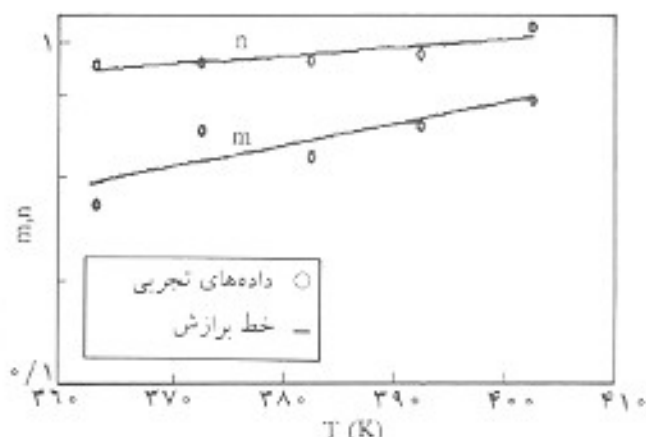
که در آن T برحسب کلون خواهد بود.

گرانروی رزین

به دلیل جامد یا زله‌ای نبودن رزین، بطور مستقیم نمی توان از آن در دستگاه DMA استفاده کرد. برای رفع این مشکل الیاف آغشته به رزین مصرف می شود. بدین ترتیب که الیاف آغشته به رزین را در نمونه‌هایی به ابعاد تقریبی ۳×۱ cm و ضخامت چند لایه آماده می کنند. برای جلوگیری از چسبیدن رزین به گیره‌های دستگاه، محل تماس را با ورقه‌های آلومینیومی می پوشانند. نمونه به گیره‌های دستگاه بسته می شود و دما با سرعت زیاد (حدود ۳۰ K/min) افزایش می یابد تا به دمای موردنظر برسد و سپس دما ثابت می شود. این آزمایش در دماهای ۳۲۳،



شکل ۳- نمایش مقادیر k_1 و k_2 برحسب دما.



شکل ۲- نمایش مقادیر m و n برحسب دما.

همان گونه که دیده می شود، مقادیر m و n با بالا رفتن دما افزایش می یابند و در نتیجه نمی توان آنها را ثابت در نظر گرفت. پس، برای آنها باید از شکل معادله‌های ۱۵ و ۱۶ استفاده کرد.

اگر مقادیر m و n برحسب دما در مقیاس لگاریتمی رسم شود و بهترین خط بر داده‌های موجود گذرانده شود (شکل ۲)، ثابتهای موجود در m و n به صورت زیر بدست خواهد آمد:

$$C_1 = 2/65 \cdot 10^{-2}$$

$$C_2 = 1/386 \cdot 10^{-2} (K^{-1})$$

$$C_3 = 0/11285$$

$$C_4 = 5/531 \cdot 10^{-3} (K^{-1})$$

همان گونه که در شکل ۲ دیده می شود، معادله‌های m و n مطابقت خوبی با مقادیر تجربی دارند.

برای k_1 و k_2 نیز به همین طریق عمل می شود و مقادیر آنها در مقیاس لگاریتمی برحسب عکس دما رسم می شود. مقادیر زیر برای ثابتها بدست می آید:

$$A_1 = 2/365 \cdot 10^9 (min^{-1})$$

$$A_2 = 2/073 \cdot 10^7 (min^{-1})$$

$$E_1 = 8/161 \cdot 10^4 (J/mol)$$

$$E_2 = 6/35 \cdot 10^4 (J/mol)$$

مقادیر k_1 و k_2 بدست آمده از اعداد بالا با مقادیر تجربی در شکل ۳ مقایسه شده است. بدین ترتیب، تابعی تحلیلی برای مدل سازی معادله سینتیک رزین حاصل می شود. در شکلهای ۴ الف تا و مقادیر بدست

جدول ۴ - مقادیر G' ، G'' و μ که به کمک دستگاه DMA اندازه گیری شده است.

۳۶۳ K				۳۴۳ K				۳۲۳ K			
μ (Pas)	G'' (Pa)	G' (Pa)	زمان (min)	μ (Pas)	G'' (Pa)	G' (Pa)	زمان (min)	μ (Pas)	G'' (Pa)	G' (Pa)	زمان (min)
۰/۵۲۵	۰/۳۸۸	۶/۴۰۳	۱	۰/۷۸۳	۲/۳۰۱	۹/۱۳۹	۱	۲/۸۰۳	۳/۱۹۶	۲۳/۹۳	۱
۰/۴۴۰	۰/۱۲۶	۵/۴۳۳	۲	۰/۳۷۰	۰/۹۵۳	۴/۳۴۱	۲	۲/۳۸۹	۲/۰۲۵	۲۸/۹۳	۲
۰/۴۰۶	۰/۰۸۸	۵/۰۴۷	۳	۰/۱۵۶	۰/۲۲۵	۱/۸۵۷	۳	۲/۴۵۸	۱/۳۶۳	۳۰/۱۳	۳
۰/۴۶۸	۰/۶۲۷	۵/۸۸۳	۴	۰/۸۰۷	۱/۷۲۷	۹/۵۹۳	۸	۲/۵۱۲	۰/۹۵۹	۳۰/۴۸	۴
۰/۸۵۷	۱/۵۷۵	۱۰/۸۵	۵	۱/۱۶۱	۳/۴۰۱	۱۳/۷۵	۹	۲/۵۴۲	۰/۱۲۳	۳۰/۸۸	۵
۱/۵۰۹	۳/۸۲۴	۱۹/۱۵	۶	۱/۲۸۵	۴/۸۵۸	۱۴/۹۲	۱۰	۲/۵۸۹	۰/۷۴۴	۳۱/۳۷	۶
۱/۸۸۷	۶/۲۵۶	۲۴/۱۵	۷	۱/۰۸۹	۴/۱۰۹	۱۲/۵۹	۱۲	۲/۶۰۸	۱/۳۹۱	۳۱/۶	۷
۲/۲۴۲	۸/۵۰۱	۲۹/۰۲	۸	۱/۳۹۶	۵/۵۸۱	۱۶/۱۸	۱۴	۲/۵۷۷	۳/۰۶۰	۳۱/۱۲	۸
۲/۴۵۹	۱۰/۵۳	۳۳/۳۱	۹	۲/۴۰۷	۱۱/۵۷	۲۷/۸۹	۱۷	۲/۸۲۱	۲/۷۰۱	۳۴/۲۱	۱۰
۲/۸۴۵	۱۲/۵۹	۳۷/۵۷	۱۰	۳/۰۲۲	۱۵/۰۵	۳۵/۴	۱۹	۳/۱۲۸	۶/۶۶۴	۳۷/۱۷	۱۴
۳/۳۳۷	۱۵/۹۹	۴۵	۱۱	۴/۹۶۶	۲۷/۹۹	۳۰/۲۳	۲۳	۳/۷۳۵	۶/۳۴۱	۴۵/۰۶	۱۸
۴/۱۶۳	۲۲/۲۶	۵۸/۱۹	۱۲	۷/۴۸۹	۴۷/۸۷	۹۴/۰۷	۲۶	۳/۵۱۵	۶/۵۸۴	۴۲/۵۳	۲۴
۶/۶۵۹	۴۵/۵۷	۱۱۱/۹	۱۴	۹/۹۲۷	۷۰/۴۰	۱۲۹/۲	۲۸	۳/۹۹۲	۱۲/۵۱	۴۷/۴۴	۳۱
۹/۱۰۷	۶۹/۵۱	۱۶۲/۱	۱۵	۱۳/۱	۹۶/۱	۱۸۶/۵	۳۰	۴/۸۸۸	۱۶/۹۸	۵۸/۱۳	۳۷
۱۱/۸۰	۱۰۴/۴	۲۳۹	۱۶	۱۷/۰۴	۱۳۵	۲۶۴/۱	۳۲	۵/۳۶۱	۲۰/۴۰	۶۳/۵۲	۴۰
۱۴/۸۰	۱۴۲/۴	۳۴۵/۲	۱۷	۲۱/۹۹	۲۱۰/۹	۳۷۱/۷	۳۴	۶/۲۲۶	۲۶/۷۳	۷۳/۳۴	۴۵
۱۷/۵۶	۱۶۶/۱	۴۷۴/۲	۱۸	۲۹/۲۷	۳۳۴/۴	۵۴۴/۶	۳۶	۶/۶۲۲	۳۹/۱۲	۷۲/۸	۵۰
۱۶/۵۶	۱۶۹/۱	۵۹۴/۷	۱۹	۴۰/۳۵	۵۸۲/۷	۸۸۹/۱	۳۸	۸/۶۹۲	۴۳/۷۷	۱۰۲/۳	۵۵
۲۱/۱۳	۱۶۰/۹	۶۹۰/۱	۲۰	۵۳/۸۱	۸۶۶/۴	۱۵۵۸	۴۰	۱۰/۳۴	۵۵/۰۸	۱۲۲/۴	۶۰
								۱۲/۶۸	۷۲/۸۱	۱۵۱/۵	۶۵
								۱۴/۵۳	۸۸/۴۷	۱۷۴/۳	۷۰
								۱۷/۳۹	۱۱۴	۲۱۰/۵	۷۵
								۲۱/۲۹	۱۵۶/۱	۲۵۸/۲	۸۰
								۲۵/۹۹	۲۱۰/۳	۳۱۷	۸۵
								۳۲/۱۱	۲۸۰/۵	۴۰۵/۹	۹۰

{۱،۱۵}

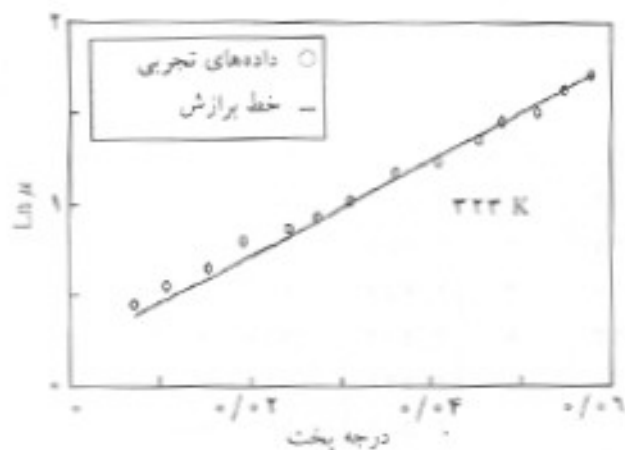
۳۴۳ K و ۳۶۳ K انجام می‌گیرد. دستگاه مدول برشی ذخیره (G') و مدول برشی اتلاف (G'') یا مدول برشی ذخیره و ضریب اتلاف ($\tan \delta$) را بر حسب زمان اندازه گیری می‌کند. طبق تعریف، ضریب اتلاف عبارت از نسبت مدول اتلاف به مدول ذخیره است. پس می‌توان نوشت {۱،۱۵}

$$\eta^* = (G'' + G' \tan \delta) / \omega \quad (۲۲)$$

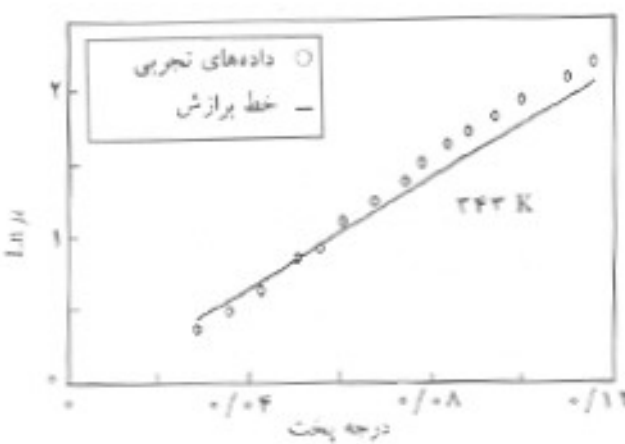
که در آن ω عبارت از فرکانس دستگاه هنگام آزمایش است و در آزمایشها متغیر در نظر گرفته می‌شود. این معادله‌ها تا لحظه‌ای معتبر خواهد بود که رزین به نقطه زل شدن نرسد. در این نقطه مدولهای ذخیره و اتلاف برابر می‌شوند {۱۵}

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (۲۱)$$

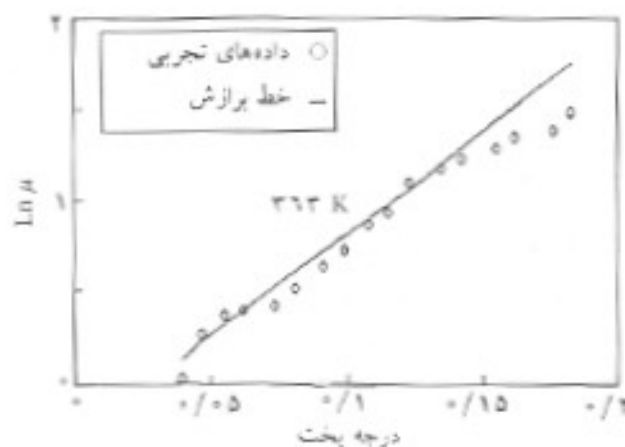
و گرانیوی دینامیکی (مرکب) به صورت زیر تعریف می‌شود



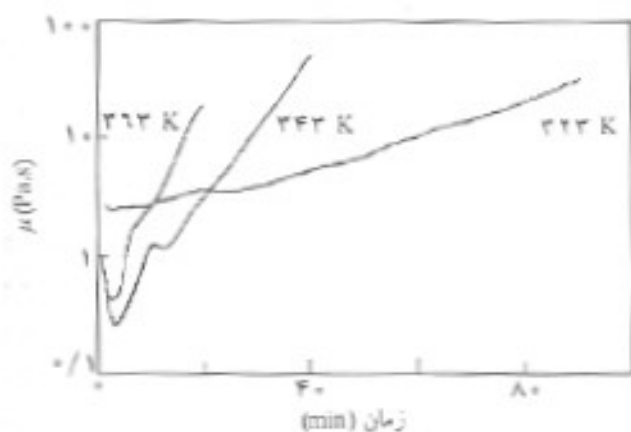
(الف)



(ب)



(ج)



شکل ۵- نمایش مقادیر گرانروی بر حسب زمان در دماهای مختلف.

$$G' = G'' \quad (23)$$

(در نقطه ژل شدن) $\tan \delta = 1/0.0$

مقادیری که برای گرانروی دینامیکی بدست می آید با تقریب خوبی برابر گرانروی برشی رزین خواهد بود [۱۷،۸]

$$\mu = \eta' \quad (24)$$

مقادیر G' ، G'' و μ (گرانروی برشی) در جدول ۴ برای دماهای پیاپی شده آورده شده و در شکل ۵ مقادیر μ بر حسب زمان رسم شده است. در قسمت قبل دیده شد که درجه پخت تابعی از دما و زمان است. پس می توان بین گرانروی و درجه پخت در یک دمای ثابت زمان را حذف کرد، یعنی می توان در دمای ثابت گرانروی را بر حسب درجه پخت رسم کرد (شکلهای ۶ الف تا ج).

برای استفاده بهتر از نمودارها، مانند قسمت قبل می توان تابعی بر آنها مطابق کرد تا در مدل های تحلیلی براحتی قابل استفاده باشد. عبارتی که برای رزین های گرماسخت از نوع اپوکسی در نظر گرفته می شود به صورت زیر است [۱۹،۷،۸،۱۲]

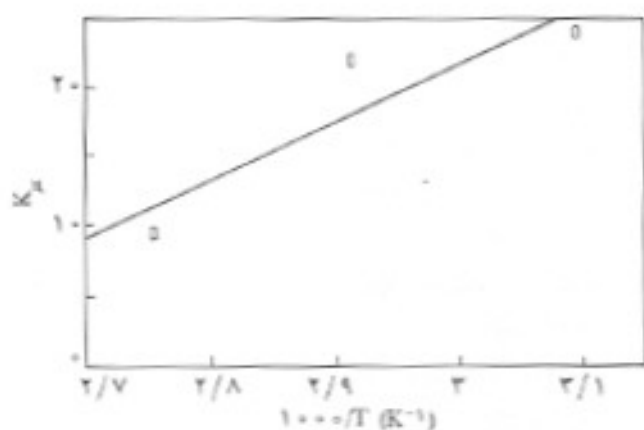
$$\mu = \mu_{\infty} \exp\left(\frac{U}{RT} + k_p \alpha\right) \quad (25)$$

که در آن μ_{∞} عدد ثابت، k_p تابع دما، U انرژی فعال سازی گرانروی، R ثابت عمومی گازها و T دمای مطلق است. ثابتهای μ_{∞} و k_p به صورت زیر معین می شود. اگر از معادله ۲۵ لگاریتم طبیعی گرفته شود، می توان نوشت:

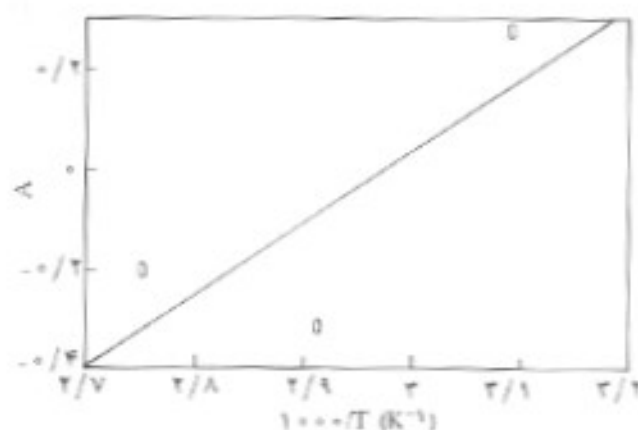
$$\ln \mu = A + K_p \alpha \quad (26)$$

$$A = \ln \mu_{\infty} + \frac{U}{RT}$$

شکل ۶- نمایش گرانروی بر حسب درجه پخت در دماهای: (الف) ۳۲۳ K، (ب) ۳۴۳ K و (ج) ۳۶۳ K.



شکل ۸- نمایش مقادیر K_r بر حسب عکس دما.



شکل ۷- نمایش مقادیر K بر حسب عکس دما.

نتیجه گیری

معادله سبیتیک رزین آرنالدیت ۱.۷-۵۵۶ با استفاده از روشهای گرماسنجی بدست آمد. گرمای نهایی واکنش با استفاده از دستگاه DSC و در حالت پخت دینامیکی معلوم شد. این کار با سه سرعت گرمادهی ۵، ۱۰ و ۱۵ K/min انجام شد. سایر ثابتهای معادله با همان دستگاه و به روش همدمای بدست آمد. آزمایش در دماهای ۳۶۳، ۳۷۳، ۳۸۳، ۳۹۲، ۴۰۲ و ۴۱۳ K انجام گرفت. برای بدست آوردن ثابتها از روشهای برازش منحنی استفاده شد. معادله کلی سبیتیک معادله ۱۹ است. معادله گرانروی رزین با دستگاه DMA بررسی شد. آزمایش در دماهای ۳۲۳، ۳۴۳ و ۳۶۳ K انجام گرفت. با استفاده از خروجی این آزمایشها و روشهای عددی برازش منحنی مقادیر ثابت معادله بدست آمد. معادله ۳۱ صورت کامل این معادله است. پس در مدلسازی ساخت کامپوزیتهای گرماسخت، با استفاده از رزین آرنالدیت ۱.۷-۵۵۶ می توان بطور سودمندی از معادله ۲۰ به عنوان معادله سبیتیک و معادله ۳۱ به عنوان معادله گرانروی استفاده کرد.

تشکر و قدر دانی

بدین وسیله از حمایت مالی پژوهشگاه علوم و صنایع دفاعی و از همکاری مدیریت محترم گروه کامپوزیت و رنگ پژوهشگاه پلیمر ایران قدردانی می شود.

مراجع

- 1 Adams D. C.; *Cure Behavior of Unsaturated Polyester Resin Composites*; B.S. Thesis, University of Delaware, May 1988.
- 2 Kim J.S. and Lee D.G.; *J. Compos. Mater.*; **30**, 1436-57, 1996.

در دمای ثابت، K مقدار ثابتی خواهد داشت و در نتیجه، در دمای ثابت گرانروی بر حسب درجه پخت خطی خواهد بود. پس اگر بر نمودارهای گرانروی بر حسب درجه پخت با روش حداقل مجموع مربعات بهترین خط عبور داده شود و معادله خط بدست آید، مقادیر K و K_r در هر دما مشخص خواهند شد.

مقادیر به دست آمده K بر حسب $1/T$ رسم می شود (K بر حسب $1/T$ خطی است). بهترین خط از میان این نقاط عبور داده می شود. با مشخص شدن معادله خط مقادیر زیر بدست می آید (شکل ۷):

$$\frac{U}{R} = 1575/1 \text{ (K)} \quad (27)$$

$$\mu_{\infty} = 9/413 \cdot 10^{-3} \text{ (Pas)} \quad (28)$$

برای ثابت K_r مانند K عمل می شود (شکل ۸):

$$K_r = a + \frac{b}{T} = 0.103/277 + \frac{41686/93}{T} \quad (29)$$

همان گونه که در شکل ۶ دیده می شود، تا نقطه ای در حدود $\alpha = 0/15$ مقادیر تجربی و مقادیر معادله ۲۹ مطابقت خوبی با هم دارند و در نتیجه، این مقادیر تا آن لحظه اعتبار خواهد داشت. پس معادله کلی گرانروی رزین به صورت زیر خواهد بود:

$$\mu = 9/413 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{1575/1 + 41686/93\alpha}{T}\right) \cdot \left(\frac{0.103/277\alpha}{1}\right) \quad (30)$$

که در آن T بر حسب کلون و μ بر حسب Pas است.

- 11 Buckmaster J. and Vedarajan T.G.; *J. Compos. Mater.*; **31**, 2-21, 1997.
- 12 Hojjati M. and S.V. Hox; *J. Compos. Manuf.*; **5**, 3, 159-169, 1994.
- 13 Sichina W.J.; *Thermal Analysis*; TA Instrument, Dupont Company, No. TA-98.
- 14 DSC 2910, TA Instrument, Dupont Company.
- 15 DMA 983, TA Instrument, Dupont Company.
- 16 Hahn, H.T, Kempner E.A. and Lee S.S.; *Compos. Manuf.*; **4**, 3, 147-56, 1993.
- 17 Frank-Susich D.; Launanen D.H and Ruffer D.; *Compos. Manuf.*; **4**, 3, 139-46, 1993.
- 18 Tzeng J.T. and Loos A.C.; *Compos. Manuf.*; **4**, 3, 157-65, 1993.
- 3 Lee S.Y. and Springer G. S.; *J. Compos. Mater.*; **24**, 1270-98, 1990.
- 4 Callus E.P., Lee S.Y. and Springer G.S.; *J. Compos. Mater.*; **24**, 12, 1299-1343, 1980.
- 5 Lee S.Y. and Springer G.S.; *J. Compos. Mater.*; **24**, 12 1344-66, 1990.
- 6 Bogetti T.A. and Gillespie J.W.; *J. Compos. Mater.*; **25**, 239-71, 1991.
- 7 Dusi M.R., Lee W.I, Ciriscioli P.R. and Springer G.S.; *J. Compos. Mater.*; **21**, 234-61, 1987.
- 8 Lee W.I., Loos A.C. and Springer G.S.; *J. Compos. Mater.*; **15**, 510-20, 1992.
- 9 Matrix Systems, Araldite LY-556, Ciba-Geigy Company.
- 10 Judd M.D. and Bryant D.; *ESA J*; **VII**, 1987.