

## Effect of Initiator on Thermal Curing of Unsaturated Polyester Resins

N. Naderi<sup>1</sup>, M.H. Beheshty<sup>2\*</sup>, and S. Mazinani<sup>3</sup>

1. South Tehran Branch, Islamic Azad University, Postal Code: 141876-1135, Tehran, Iran

2. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

3. Faculty of Nanotechnology, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413,  
Tehran, Iran

Received 15 September 2010, accepted 9 January 2011

### ABSTRACT

One of the common methods to cure unsaturated polyester resins is to use dual initiators. In order to produce an appropriate composite, it is necessary to know the effect of dual initiators on curing behavior. In this paper the effect of benzoyl peroxide, BPO, and tertiary butyl perbenzoate, TBPB, and their mixtures on thermal curing of an unsaturated polyester resin have been investigated. BPO and TBPB are medium and high temperature initiators, respectively. SPI and DSC tests have been used for this evaluation. SPI test results show that in curing system containing TBPB/BPO, higher gel time, lower curing peak temperature and lower release heat have been achieved by using higher amount of TBPB. DSC results show that a suitable curing system can be achieved by using a dual initiator system.

#### Key Words:

unsaturated polyester resin,  
thermal curing,  
mixture of initiators,  
SPI, DSC

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.beheshty@ippi.ac.ir

## اثر نوع آغازگر بر پخت گرمایی رزین‌های پلی‌استر سیرنشده

نفیسه نادری<sup>۱</sup>، محمدحسین بهشتی<sup>۲\*</sup>، سعیده مزینانی<sup>۳</sup>

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، کدپستی ۱۴۱۸۷۶۱۱۳۵

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵-۱۱۵

۳- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، پژوهشکده نانوفناوری، صندوق پستی ۱۵۸۱۷۵-۴۴۱۳

دریافت: ۸۹/۶/۲۴، پذیرش: ۸۹/۱۰/۱۹

### چکیده

استفاده از مخلوط چند آغازگر از روش‌های معمول در فرایند پخت گرمایی رزین‌های پلی‌استر سیرنشده است. شناخت اثر آغازگرهای مختلف بر رفتار پخت رزین برای تولید کامپوزیتی کارآمد ضروری است. در این مطالعه، اثر مخلوط دو آغازگر بنزوییل پروکسید (BPO) و tert- بوتیل پربنزوات (TBPB) که به ترتیب آغازگرهای قابل تجزیه در دمای متوسط و دمای بالا هستند، در پخت گرمایی رزین پلی‌استر سیرنشده بررسی شده است. رفتار پخت با استفاده از آزمون‌های SPI و گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) مطالعه شد. نتایج آزمون SPI نشان می‌دهد، در سامانه پخت شامل مخلوط TBPB/BPO استفاده از مقدار بیشتر TBPB، زمان ژل طولانی‌تر و حداکثر دمای گرمایی کمتری می‌دهد و باعث کاهش مقدار گرمای آزاد شده می‌شود. در تولید محصول کامپوزیتی کارآمد باید از افزایش بیش از حد دما جلوگیری کرد. زیرا، افزایش بیش از حد دما سبب صدمه به محصول نهایی مانند ترک خوردگی یا تاول زدگی می‌شود. نتایج بیانگر آن است که با استفاده از مخلوط آغازگرها می‌توان به این مهم دست یافت. نتایج DSC در سامانه دوجزیی شامل مخلوط BPO/TBPB نشان می‌دهد، تلفیق این دو پروکسید با مقدار بیشتر TBPB شرایط مطلوب را برای پخت مناسب فراهم می‌کند.

### واژه‌های کلیدی

رزین پلی‌استر سیرنشده،

پخت گرمایی،

مخلوط آغازگرها،

DSC، SPI

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

## مقدمه

مطالعاتی در داخل کشور در زمینه کاهش جمع‌شدگی رزین‌های پلی‌استر سیرنشده [۱۴] هم‌چنین در زمینه تقویت آنها با الیاف طبیعی [۱۵] انجام شده است. در زمینه استفاده از مخلوط آغازگرها (مانند متیل‌اتیل‌کتون و استیل‌استون پروکسید) در دمای محیط نیز بررسی‌هایی انجام شده است [۹،۱۶]. ولی، در زمینه پخت گرمایی آنها کاری انجام نشده است.

نظر به اهمیت موضوع، در این پژوهش اثر دو آغازگر بنزوییل پروکسید (BPO) و tert-بوتیل پربنزوات (TBPB) بر رفتار پخت سامانه پخت گرمایی یک جزیی و دو جزیی رزین پلی‌استر سیرنشده به کمک آزمون SPI با اندازه‌گیری زمان ژل و حداکثر دمای گرمایی و با آزمون DSC ارزیابی و بررسی شده است.

## تجربی

## مواد

در این پژوهش، از رزین پلی‌استر سیرنشده (فراپل ۱۰۱) محصول شرکت شیمیایی فراپایه استفاده شده است. فراپل ۱۰۱ نوعی رزین پلی‌استر سیرنشده ارتو با گرانیروی cP ۳۸۰ در دمای ۲۵°C است. از مقادیر مختلف آغازگر دما متوسط بنزوییل پروکسید (BPO) محصول شرکت Pamukale و آغازگر دما بالای tert-بوتیل پربنزوات (TBPB) با نام تجاری Trigonox C محصول شرکت Akzo Nobel برای ارزیابی و عملکرد آنها استفاده شده است. مشخصات این دو آغازگر در جدول ۱ آمده است.

## دستگاه‌ها

دستگاه SPI برای اندازه‌گیری زمان ژل شدن، حداکثر دمای گرمایی و سرعت پخت طبق استاندارد ISO 584 به کار گرفته شده است. برای بررسی رفتار پخت، دما و زمان شروع و حداکثر گرمایی از گرماسنج

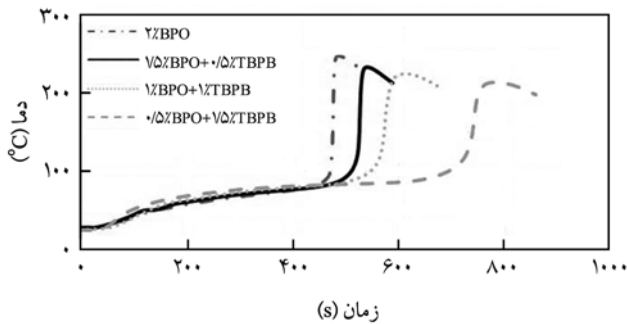
جدول ۱ - مشخصات آغازگرها.

نام شیمیایی	اکسیژن فعال (%)	دمای بحرانی (°C)	زمان نیمه عمر در ۸۰°C (h)
پروکسید اولیه BPO (پودر)	۶/۶	۷۰	۱
پروکسید تکمیلی TBPB (مایع)	۸/۲	۹۰	۷۵

انواع رزین‌های پلی‌استر سیرنشده به دلیل خواص مطلوب و قیمت نسبتاً کم، پرمصرف‌ترین رزین مورد استفاده در صنعت کامپوزیت به شمار می‌آیند [۱،۲]. در تولید محصول کامپوزیتی از رزین پلی‌استر سیرنشده، فرایند پخت یکی از مهم‌ترین مراحل است و برای تولید محصول با کیفیت باید واکنش پخت در شرایط کنترل شده انجام شود [۳،۴]. پخت رزین‌های پلی‌استر سیرنشده از راه واکنش‌های رادیکالی انجام می‌شود. برای ایجاد رادیکال آزاد از یک نوع آغازگر استفاده می‌شود. آغازگر در اثر عواملی چون شتاب‌دهنده، گرما یا پرتو شکسته می‌شود و رادیکال‌های آزاد تولید می‌کند که این رادیکال‌های آزاد واکنش زنجیری پخت را شروع می‌کنند. واکنش پخت رزین پلی‌استر سیرنشده گرماسنج است، حتی زمانی که رزین به تنهایی و با اعمال گرما پخت شود [۵-۷].

مقدار و نوع آغازگر در پخت رزین پلی‌استر سیرنشده بسیار مؤثر است و بر متغیرهای فرایند پخت اثر می‌گذارد. در بررسی اثر آغازگر بر واکنش پخت، معمولاً زمان ژل شدن و منحنی گرمایی اندازه‌گیری می‌شود [۸،۹]. در فرایند پخت رزین پلی‌استر سیرنشده استفاده از مخلوط دو آغازگر از روش‌های مرسوم صنعتی است که یکی از آنها آغازگر دما پایین و دیگری دما بالاست. واکنش پخت فوراً با کمک آغازگر دما پایین شروع و سپس با کمک آغازگر دما بالا تکمیل می‌شود. بدین ترتیب، آغازگرها یکی پس از دیگری عمل می‌کنند. با این روش می‌توان از گرمای بیش از حد واکنش‌های پخت ممانعت کرد و تنش‌های پس‌ماند را در قطعات کاهش داد [۱۰]. یک کامپوزیت با زمینه نیم‌پخت خواص مکانیکی ضعیفی نشان می‌دهد. چند عامل می‌تواند در پخت رزین اثر داشته باشد، مانند نوع و مقدار آغازگر، زمان پخت، دمای پخت، مقدار مونومر و سایر افزودنی‌ها که می‌تواند در سینتیک پخت اثر داشته باشد [۱۱].

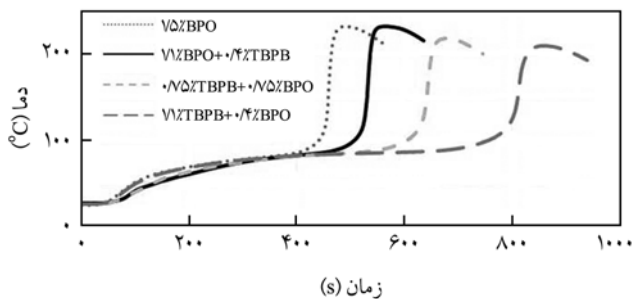
در زمینه اثر نوع و مقدار آغازگر روی پخت گرمایی رزین‌های پلی‌استر سیرنشده مطالعات زیادی انجام نشده است. جزییات کمی از تجزیه و تحلیل اثر غلظت آغازگرها بر رفتار پخت و مقدار گرمایی ناشی از پخت گرمایی رزین‌های پلی‌استر سیرنشده وجود دارد. Yang و Suspen در پخت محیطی دمای ژل شدن را اندازه گرفتند و ارتباط آن را با غلظت آغازگر و دمای پخت بررسی کرده‌اند [۱۲]. Cook و همکاران کنترل گرمایی واکنش را در پلیمرشدن گرمایی برای نونا اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات (NEGDM) با استفاده از مخلوط دو آغازگر و با توجه به دماهای نیمه عمر متفاوت آنها بررسی کرده‌اند [۱۳]. نتایج حاصل نشان می‌دهد، تغییر در مقدار و نوع آغازگر اثر مهمی روی سرعت تولید و کارآمدی کامپوزیت دارد.



شکل ۱ - منحنی گرمایی برای سامانه پخت شامل ۲ درصد وزنی آغازگر TBPB و BPO.

درصد وزنی آغازگر استفاده می‌شود [۱۰]. در جدول ۲ آمیزه‌های استفاده شده با آزمون SPI شامل یک یا مخلوط دو آغازگر با مجموع ۷۵ و ۲ درصد وزنی نشان داده شده است. در شکل‌های ۱ و ۲ منحنی گرمایی به دست آمده از آزمون SPI برای سامانه پخت یک و دو جزیی رزین پلی‌استر سیرنشده به ترتیب شامل ۷۵ و ۲ درصد وزنی از آغازگرهای TBPB و BPO نشان داده شده است. با استفاده از این شکل‌ها می‌توان زمان ژل شدن و حداقل زمان پخت، حداکثر دمای گرمایی و سرعت پخت را مشخص کرد. شکل‌های ۱ و ۲ نشان می‌دهند، دمای آمیزه پس از اختلاط در دمای محیط (۲۵°C) و قرار گرفتن در دمای ۸۰°C به تدریج افزایش یافته و پس از حدود ۵ min به این دما رسیده است. سپس، دمای نمونه ثابت مانده است و پس از مدتی بسته به محتوای آغازگر آن، دما به طور ناگهانی افزایش یافته است. زمان معادل با حداکثر دما متناظر با پایان پخت آمیزه است و پس از آن دمای نمونه کاهش می‌یابد.

دمای جوش استیرن ۱۴۵°C است. ممکن است، این شبهه ایجاد شود که در بالای این دما حباب به وجود می‌آید. اما زمانی که سامانه به این دما می‌رسد، آمیزه از مرحله ژل گذشته است. بنابراین، استیرنی تبخیر نشده و حبابی ایجاد نمی‌شود.



شکل ۲ - منحنی گرمایی برای سامانه پخت شامل ۷۵ درصد وزنی آغازگر TBPB و BPO.

پوشی تفاضلی با مشخصات NETZSCH DSC 200 F3 استفاده شده است.

## روش‌ها

برای اندازه‌گیری زمان ژل شدن و حداکثر دمای گرمایی به وسیله دستگاه SPI طبق استاندارد انتخاب شده استفاده از آغازگر BPO ضروری است. مقدار لازم از BPO به رزین اضافه و به مدت ۳ min با هم زن مخلوط شد. سپس، مقدار ۱۰ g از رزین شامل ۷۵ و ۲ درصد وزنی از یک یا مخلوطی از آغازگرها (BPO، TBPB) مطابق با جدول ۲ درون لوله آزمایش به ارتفاع ۲۱ cm و قطر ۷/۸ cm ریخته شد، طوری که ارتفاع رزین در لوله به ۸ cm برسد. از دماسنج رقمی برای اندازه‌گیری دما استفاده شد. میله دماسنج باید دقیقاً در وسط لوله آزمایش و به ارتفاع برابر از بالا و پایین لوله قرار گیرد. دستگاه SPI ابتدا روی ۸۰°C تنظیم و پس از این که دما ثابت شد، لوله آزمایش محتوی نمونه داخل دستگاه قرار گرفت و تغییرات دما و زمان ثبت شد. به کمک نرم‌افزار X35 Testo Comfort-Software نتایج به شکل منحنی گرمایی رسم شد. اندازه‌گیری مشخصات گرمایی با توجه به عملکرد دستگاه SPI در شرایط بی‌دررو انجام شد. دمای حداکثر گرمایی و زمان ژل شدن از روی منحنی گرمایی به دست می‌آید. سرعت انجام واکنش (dT/dt) نیز با محاسبه شیب خط مماس بر منحنی گرمایی در بخشی از نمودار که دما به سرعت افزایش می‌یابد، به دست می‌آید. زمان ژل شدن نیز از محل برخورد این خط مماس با خط پایه (base line) منحنی گرمایی حاصل می‌شود [۲]. آزمون DSC نمونه‌ها در شرایط پویا با سرعت گرمادهی ثابت ۱۰°C/min از دمای ۲۵ تا ۲۵۰°C انجام شده است.

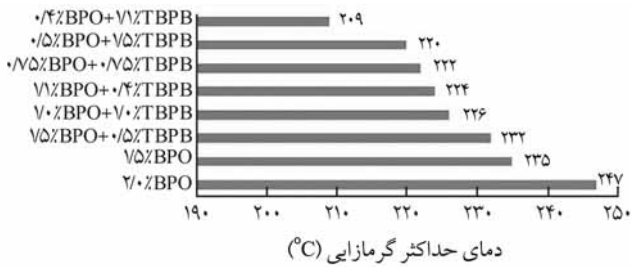
## نتایج و بحث

### بررسی رفتار پخت آمیزه‌های یک یا دو جزیی با آزمون SPI

در پخت گرمایی رزین‌های پلی‌استر سیرنشده معمولاً از مقدار ۷۵ تا ۲

جدول ۲ - ترکیب آغازگرهای استفاده شده در این پژوهش.

ردیف	BPO+TBPB	
	۱ w/w	۲ w/w
۱	۷۵+۰/۰	۲/۰+۰/۰
۲	۷۱+۰/۴	۷۵+۰/۵
۳	۰/۷۵+۰/۷۵	۷۰+۷۰
۴	۷۱+۰/۴	۰/۵+۷۵

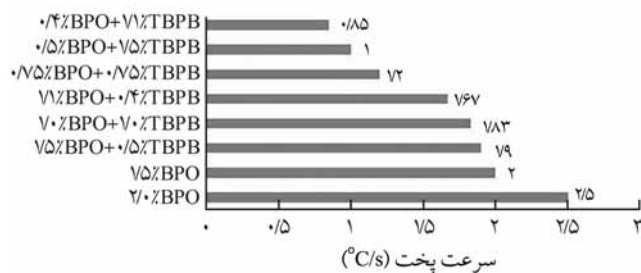


شکل ۴ - مقایسه حداکثر دمای گرمایی در سامانه پخت یک و دو جزئی TBPB/BPO در دمای ۸۰°C

می دهد. در نهایت آغازگر TBPB که در دمای بالا عمل می کند و آغازگر تکمیلی یا پایانی نامیده می شود، باعث کامل شدن پخت، کاهش مونومر باقی مانده و ایجاد خواص مطلوب نهایی می شود. بنابراین، هنگام استفاده از مخلوط پروکسیدها، این آغازگرها یکی پس از دیگری عمل می کنند و تا حد زیادی از حداکثر دمای گرمایی کاسته می شود و تنش های پس ماند قطعه نهایی کاهش می یابد [۱۸].

در شکل ۵ سرعت پخت حاصل از سامانه پخت یک جزئی و دو جزئی مخلوط این دو آغازگر نشان داده شده است. کاملاً مشخص است، BPO به تنهایی سرعت پخت زیادی دارد و با توجه به سرعت پخت کم TBPB برای سرعت زیاد تولید باید از مخلوط این دو آغازگر استفاده کرد. برای به دست آوردن چرخه پخت مناسب برای پخت گرمایی رزین پلی استر سیرنشده باید در انتخاب نوع و مقدار آغازگر دقت فراوانی کرد. با توجه به شکل های ۴ و ۵ مشاهده می شود، افزایش گرمایی واکنش با وجود این که باعث بهبود و سرعت فرایند پخت رزین می شود. اما همان طور که قبلاً توضیح داده شد، این افزایش گرمایی باعث ایجاد مشکلاتی نیز می شود.

هنگام استفاده از مخلوط دو آغازگر با مجموع ۷۵ درصد وزنی در مقایسه با ۲ درصد وزنی، سرعت واکنش پخت با کاهش مقدار آغازگر

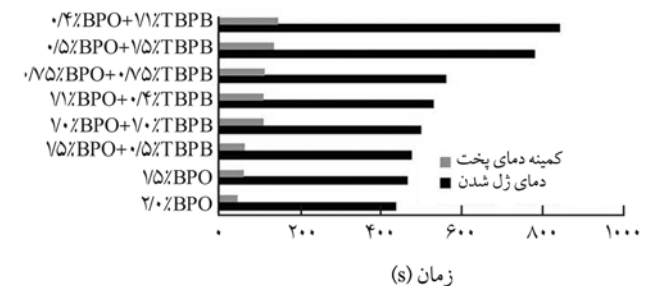


شکل ۵ - مقایسه سرعت پخت سامانه پخت یک و دو جزئی شامل TBPB/BPO در دمای ۸۰°C

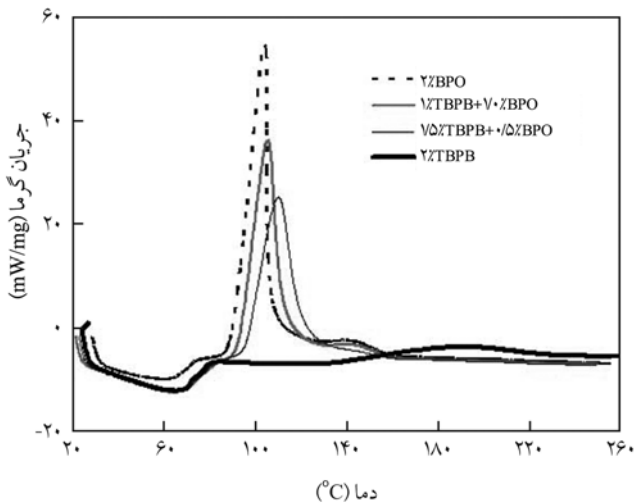
در شکل ۳ زمان ژل و کمترین زمان پخت برای ۷۵ و ۲ درصد وزنی آغازگرها نشان داده شده است. با توجه به دمای بحرانی و زمان نیمه عمر TBPB از این آغازگر به تنهایی در این سامانه پخت استفاده نشده است. در این شکل مشاهده می شود، استفاده از BPO تنها در یک سامانه پخت زمان ژل کوتاه و کمترین زمان پخت را دارد که این امر می تواند باعث شود، اتصالات عرضی لازم تشکیل نشود و مونومر عمل نکرده بیشتری باقی بماند. در نتیجه، باعث پخت ناقص محصول نهایی شود. کاملاً مشخص است، با افزایش مقدار TBPB زمان ژل و زمان پخت افزایش یافته است و با تلفیق این دو آغازگر می توان زمان ژل و زمان پخت را کنترل کرد. شکل ۳ نشان می دهد تا وقتی که مقدار BPO بیشتر یا حداقل برابر با مقدار TBPB است، تغییرات زمان ژل شدن و زمان پخت به شکل خطی است، ولی در دو آمیزه که مقدار TBPB غلبه پیدا کرده، این رفتار از حالت خطی خارج شده و بسیار طولانی شده است.

در شکل ۴ حداکثر دمای گرمایی به دست آمده از شکل های ۱ و ۲ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، استفاده از سامانه پخت یک جزئی BPO دمای گرمایی زیاد دارد، ولی با افزودن TBPB به آن و افزایش مقدار آن این دما کاهش می یابد. افزایش بیش از حد دما ممکن است، سبب تخریب رزین و ایجاد ترک های ریز در محصول شود. یکی از راه های جلوگیری از افزایش بیش از حد دما استفاده از سامانه چندجزئی یا مخلوط آغازگرهاست.

آغازگر BPO جزء آغازگرهای دما متوسط است و از آغازگرهای اولیه به شمار می آید. این آغازگر واکنش پخت را در دمای پایین شروع می کند و سبب می شود رزین ژل شده و قطعه ای نیم پخت ایجاد شود. این واکنش گرمایی لازم برای شروع واکنش آغازگر تکمیلی را فراهم می کند. در ضمن با این شیوه، از افزایش دمای رزین در مرحله اول پخت ممانعت به عمل می آید. با شروع پخت در دمای پایین، ناحیه گرمایی گسترده شده و از تمرکز گرما و آسیب های احتمالی ناشی از آن جلوگیری می شود [۱۷]. این آغازگر پخت و توزیع گرما را به آرامی ادامه



شکل ۳ - نمودار مقایسه ای از زمان ژل و حداقل زمان پخت برای سامانه پخت یک و دو جزئی شامل TBPB/BPO در دمای ۸۰°C



شکل ۶- گرمانگاشت DSC رزین‌های حاوی ۲ درصد وزنی از BPO و TBPB در سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

سامانه پخت مشکل ساز خواهد بود. با توجه به شکل ۶ در نمودار گرمانگاشت برای سامانه پخت شامل فقط BPO مشاهده می‌شود، رزین مدت کوتاهی به شکل مایع باقی می‌ماند و زمان کمتری برای ژل شدن رزین مورد نیاز است. بنابراین، محتمل‌ترین نتیجه حاصل آن است که گرمایی سریع برای مدت خیلی کوتاه رخ داده که این وضعیت کاملاً مساعد برای ترک خوردن و تاول زدگی محصول نهایی است.

نتایج مربوط به رزین حاوی ۲ درصد وزنی TBPB در جدول ۴ نشان می‌دهد، این سامانه پخت، دمای شروع گرمایی (TO) و دمای حداکثر گرمایی (TP) بالایی دارد. بدین معنی که این آغازگر نیاز به گرمای زیاد برای شروع و نیز تکمیل پخت دارد. بنابراین، رزین مدت بیشتری به شکل مایع باقی خواهد ماند و گرمای زیاد برای ژل شدن رزین مورد نیاز است. همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، این آغازگر گرمایی واکنش (HT) بسیار کمی دارد و ممکن است، اتصالات عرضی ناچیزی

جدول ۴- نتایج گرمانگاشت DSC در سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

کد	رزین	BPO	TBPB	$T_O$	$T_p$	$T_f$	$H_T$
۱	۱۰۰	۲/۰	-	۸۰	۱۴۰	۱۱۳	۱۴۶
۲	۱۰۰	۷۰	۷۰	۹۲	۱۰۶	۱۱۴	۱۵۴
۳	۱۰۰	۰/۵	۷۵	۹۶	۱۱۰	۱۲۲	۱۴۶
۴	۱۰۰	-	۲/۰	۱۲۵	۱۹۳	۲۱۴	۳۷

\*  $T_f$  و  $T_p$  به ترتیب بیانگر دمای شروع، دمای بیشینه و دمای نهایی پخت و  $H_T$  بیانگر کل گرمایی واکنش است.

کاهش می‌یابد. بنابراین، در انتخاب نوع و مقدار آغازگر باید به حداکثر گرمایی، سرعت پخت و زمان ژل شدن توجه داشت و یک حالت بهینه را انتخاب کرد. در نتیجه انتخاب سامانه پخت دو جزئی با مجموع ۲ درصد وزنی از این دو آغازگر با درصد وزنی بیشتری از TBPB سامانه پخت مناسب‌تری ایجاد می‌کند.

### بررسی سامانه پخت آمیزه‌های یک یا دو جزئی با آزمون DSC

آزمون DSC اطلاعاتی مانند دمای شروع پخت (onset temperature, TO)، دمای بیشینه پخت (peak temperature, TP)، کل گرمایی واکنش (total heat flow, HT) و دمای پایانی پخت (final temperature, Tf) را نشان می‌دهد. در جدول ۳، آمیزه‌های استفاده شده برای آزمون DSC شامل یک یا مخلوط دو آغازگر با مجموع ۷/۵ و ۲ درصد وزنی نشان داده شده است.

در شکل ۶، گرمانگاشت‌های DSC به ترتیب برای سامانه پخت رزین حاوی مخلوط ۲ درصد وزنی از BPO و TBPB نشان داده شده است. در این شکل، تغییرات جریان گرما با دما رسم شده است. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، در سامانه یک جزئی شامل BPO و TBPB جدایی کامل دو نقطه قله منحنی مربوط برای این دو آغازگر بدین معناست که گرمایی ناشی از بنزوییل پروکسید انرژی لازم برای تجزیه tert- بوتیل پربنزوات را فراهم می‌کند تا پخت کامل بدون نیاز به گرمای خارجی انجام شود [۱۸]. بنابراین، استفاده از ترکیب این دو نوع آغازگر برای یک سامانه پخت چند جزئی مناسب است.

نتایج حاصل از گرمانگاشت‌های DSC برای سامانه پخت دو جزئی رزین پلی‌استر سیرنشده حاوی مجموع ۲ درصد وزنی آغازگر در جدول ۴ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، دمای شروع گرمایی (TO) و دمای حداکثر گرمایی (TP) برای سامانه پخت با BPO بسیار کمتر از سامانه پخت شامل TBPB است. به‌طور واضح مشخص است، آغازگر BPO به تنهایی برای سرعت زیاد تولید یا قطعات نازک انتخاب خوبی است. ولی، با توجه به نتایج حاصل، انتخاب این آغازگر به تنهایی در یک

جدول ۳- آمیزه‌های استفاده شده برای آزمون DSC.

ردیف	رزین پلی‌استر سیرنشده	بنزوییل پروکسید (BPO)	tert-بوتیل پربنزوات (TBPB)
۱	۱۰۰	۲/۰	-
۲	۱۰۰	-	۲/۰
۳	۱۰۰	۷۰	۷۰
۴	۱۰۰	۰/۵	۷۵

کوتاه رخ می‌دهد که باعث افزایش مونومر عمل نکرده در سامانه پخت نهایی و در نتیجه پخت ناقص و ناکافی می‌شود. در شکل ۶ نیز مشاهده می‌شود، منحنی مربوط به ۲ درصد وزنی BPO منحنی پخت باریکی دارد و پس از آن یک پیک کوچک مشاهده می‌شود. به عبارت دیگر، مقداری از پخت در دمای بالاتر انجام شده است، ولی ترکیب شامل ۷۵ و ۰/۵ درصد وزنی از TBPB و BPO منحنی پهن تر و به عبارتی رفتار پخت را در محدوده گسترده تری از دما نشان می‌دهد و پس از منحنی اصلی پخت، پیکی مشاهده می‌شود و انتهای صافی دارد. بنابراین، استفاده از مخلوط این دو نوع آغازگر سامانه پخت مناسب تری است.

### نتیجه گیری

در این پژوهش، پخت گرمایی رزین پلی‌استر سیرنشده با مخلوط دو آغازگر دما متوسط و دما بالا بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد، استفاده از مخلوط دو آغازگر BPO و TBPB اثر مضاعفی روی سامانه پخت دارد. نتایج آزمون SPI نشان می‌دهد، در پخت گرمایی رزین پلی‌استر سیرنشده در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  استفاده از مقدار بیشتر از TBPB در سامانه پخت دو جزئی به همراه BPO در مجموع ۲ درصد وزنی آغازگر باعث کاهش گرمایی واکنش پخت می‌شود. نتایج آزمون DSC نشان می‌دهد، استفاده از TBPB به تنهایی در یک سامانه پخت یک جزئی نیاز به گرمای زیاد نسبت به استفاده از BPO به تنهایی برای سامانه پخت دارد که این مسئله در پخت گرمایی باعث ایجاد نقص در محصول نهایی می‌شود. استفاده از آغازگر دمای بالا TBPB در سامانه پخت به تنهایی به دلیل HT کم در کنار دمای شروع و بیشینه پخت بالا برای پخت مناسب نیست. زیرا، دمای پخت بالا باعث مشکلاتی در محصول می‌شود. استفاده از آغازگر BPO به تنهایی در سامانه پخت HT مناسبی دارد، ولی به دلیل دمای شروع پایین و حداکثر گرمایی زیاد باعث پخت سریع محصول می‌شود که این امر در بسیاری از موارد مطلوب نیست. نتایج DSC سامانه دو جزئی شامل مخلوط BPO/TBPB نشان می‌دهد، تلفیق این دو پروکسید با مقدار بیشتر TBPB شرایط مطلوب را برای پخت مناسب رزین فراهم می‌کند. نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد، آزمون SPI اگرچه آزمون ساده‌ای است و نیاز به تجهیزات گران قیمت ندارد، ولی اطلاعات مناسب را در زمینه بررسی رفتار پخت رزین‌های پلی‌استر سیرنشده فراهم می‌کند.

ایجاد کند. بنابراین، نیاز به استفاده از آغازگر کمکی دارد. برای این سامانه پخت، گرمای بیشتری مورد نیاز است تا پخت کامل شود. سرعت کم پخت در فرایند نظیر پولتروژن می‌تواند به شکل سرعت کم خط ظهور کند و ممکن است سبب پخت ناقص و بروز مشکلات ناشی از آن مانند مقاومت کم خوردگی شود [۱۵]. با توجه به نتایج حاصل ضروری به نظر می‌رسد، از مخلوط این دو آغازگر در یک سامانه پخت دو جزئی استفاده شود.

یاد آور می‌شود، گرمای آزاد شده حین پخت رزین‌های گرماسخت شاخصی از پخت آنهاست. کاهش کلی گرمای آزاد شده ناشی از افزایش TBPB نشان دهنده پخت کمتر در محدوده زمان اندازه گیری است و گرمای آزاد شده در زمان بسیار طولانی تر و با سرعت کمتر آزاد می‌شود. پخت پلی‌استرهای سیرنشده، پختی کند است و معمولاً ماه‌ها و حتی سال‌ها به طول می‌انجامد. برای مثال، در پخت محیطی که در دمای محیط زمان ژل شدن ۲۰ min و زمان پخت هم همین حدود است، برای رسیدن به یک پخت مطلوب معمولاً ۲۴ h زمان نیاز است و حتی به ۳ h پس پخت در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  نیاز است تا بتوان به دمای انتقال شیشه‌ای بالا (حدود  $80^{\circ}\text{C}$ ) دست یافت. بنابراین، در محدوده زمان کوتاه اندازه گیری در DSC چنین گرمای آزاد شده‌ای به دست می‌آید.

با توجه به نتایج جدول ۴ مشاهده می‌شود، در دو فرمول بندی مربوط به ترکیب ۲ درصد وزنی از مخلوط دو آغازگر، با افزایش مقدار BPO دمای شروع گرمایی (TO) و دمای حداکثر گرمایی (TP) کاهش و کل گرمایی واکنش (HT) افزایش یافته است. افزون بر این، افزایش مقدار TBPB در مخلوط آغازگرها سبب کاهش کل گرمایی واکنش (HT) می‌شود که به دلیل تجمع کمتر گرما در دوره پخت است.

همان طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، در ترکیب‌های شامل مقدار بیشتر از BPO، به دلیل سرعت پخت زیاد در سمت راست منحنی پس از قله اصلی یک پیک کوچک مشاهده می‌شود، این امر بیانگر پخت کامل تر نمونه در دمای بالاست. ولی، در ترکیب مجموع ۲ درصد وزنی از مخلوط دو آغازگر شامل ۷۵ و ۰/۵ درصد وزنی از TBPB و BPO، سمت راست منحنی کاملاً صاف است. هم چنین، کمترین مقدار HT در بین دو ترکیب انتخابی از مخلوط آغازگرها را دارد که این موضوع نشان دهنده تجمع گرمای کمتر است. در ترکیب یک جزئی شامل ۲ درصد وزنی BPO مقدار HT برابر با HT به دست آمده از ترکیب ۷۵ و ۰/۵ درصد وزنی از TBPB و BPO است، اما این امر دلیل بر عملکرد یکسان این دو سامانه پخت نیست. زیرا، در ترکیب ۲ درصد وزنی از BPO سرعت پخت زیاد است و مقدار گرمای آزاد شده در فاصله زمانی

## مراجع

1. Ratna D., *Handbook of Thermoset Resins*, Smithers Rapra, 2009.
2. Beheshty M.H., Vafayan M., and Poorabdollah M., Low Profile Unsaturated Polyester Resin-Clay Nanocomposite Properties, *Polym. Compos.*, **30**, 629-638, 2009.
3. Li L., Cao X., and Lee L.J., Effect of Dual-initiator on Low Temperature Curing of Unsaturated Polyester Resins, *Polymer*, **45**, 6601-6612, 2004.
4. Hung Y.J. and Leu J.S., Curing of Unsaturated Polyester Resins, Effect of Temperature and Initiators: 1. Low Temperature Reactions, *Polymer*, **34**, 295-304, 1993.
5. Ramis X. and Salla J.M., Effect of the Initiator Content and Temperature on the Curing of an Unsaturated Polyester Resin, *J. Polym. Sci. Phys.*, **37**, 751-768, 1999.
6. Horie K., Mita I., and Kambe H., Calorimetric Investigation of Polymerization Reaction, IV. Curing Reaction of Polyester Fumarate with Styrene, *J. Polym. Sci. (A-1)*, **8**, 2839-2852, 1970.
7. Updegraff I.H., *Handbook of Composites*, Lubin G. (Ed.), Van Nostrand Reinhold, New York, 1982.
8. Weatherhead R.G., *FRP Technology*, Applied Science, London, 1980.
9. Vafayan M., Beheshty M.H., and Nasiri H., Developing a Kinetic Model for Low Temperature Curing of Unsaturated Polyester Resin by Using Single and Dual Initiators, *Polym. Polym. Compos.*, **15**, 83-190, 2007.
10. Beheshty M.H. and Rezadoust A.M., *Reinforced Plastics (Polymer Composites) (In Persian)*, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, 2005.
11. Assafi. S., Thermal Analysis of Initiator Systems for High-temperature-cure Composites, *Composites, Part A*, **35**, 1027-1031, 2004.
12. Yang Y.S. and Suspen L., Curing of Unsaturated Polyester Resins: Viscosity Studies and Simulations in Pre-gel State, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 321-332, 1991.
13. Cook W.D. and Xia Z.W., Exotherm Control in the Thermal Polymerization of Nona-ethylene Glycol Dimethacrylate (NEGDM) Using a Dual Radical Initiator System, *Polymer*, **44**, 79-88, 2003.
14. Mozaffari S.M., Beheshty M.H., and Vafayan M., Effect of Molecular Weight of Polyvinyl Acetate on Volume Shrinkage of an Unsaturated Polyester Resin, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **19**, 101-109, 2006.
15. Shakeri A.R., Tabarsa T., and Tabari A., Investigation of Mechanical Properties of Polyester-Rice Straw Composites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **18**, 377-382, 2005.
16. Beheshty M.H., Nasiri H., and Vafayan M., Gel Time and Exotherm Behavior Studies of an Unsaturated Polyester Resin Initiated and Promoted with Dual Systems, *Iran. Polym. J.*, **14**, 990-999, 2005.
17. Trevor S., *Pultrusion for Engineers*, Woodhead, England, 2000.
18. Pultrusion, Akzo Nobel Application Guide, Jan 2007.