

بررسی ویژگی‌های پلیمر شدن، پخت و رفتار مکانیکی نانوکامپوزیت پلی استری غیر اشباع: اثر نسبت مونومرها و غلظت نانوسیلیکات

سمیه محمدیان گزاز*⁺، حامد حیدریان

گروه پلیمر، بخش فنی مهندسی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

محمد برغمندی

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، پس از تهیه پلی استر غیر اشباع با نسبت‌های گوناگون مونومرهای انیدریدی، مقدارهای گوناگون نانوسیلیکات به پلیمر افزوده شد و رفتار پخت و ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت بررسی شد. طی واکنش استری شدن، رزین پلی استر غیر اشباع با استفاده از نسبت‌های مولی گوناگون مونومرهای انیدریدی (مالثیک بر فتالیک به نسبت‌های ۱۰ تا ۹۰ درصد) با پروپیلن گلیکول سنتز شد. برای بررسی پیشرفت پلیمریزاسیون از روش اندازه‌گیری عدد اسیدی استفاده شد. با افزایش درصد مولی مالثیک انیدرید، زمان واکنش پلیمریزاسیون و رسیدن به عدد اسیدی دلخواه افزایش یافت. در مرحله بعد، پخت رزین انجام شد. رفتار پخت با استفاده از نمودار پخت و اندازه‌گیری زمان ژل شدن تعیین شد. نمودار پخت نشان داد که با افزایش نسبت مونومر مالثیک از ۱۰ تا ۹۰ درصد، زمان پخت ۷۷٪ کاهش و دمای بیشینه گرمایی ۲۴٪ افزایش یافت. افزایش مقدار مالثیک انیدرید از ۱۰ تا ۹۰ درصد، سبب تغییر استحکام کششی از ۱۱ به ۷۰ مگاپاسکال و مدول کششی از ۶۰ به ۳۵۹ مگاپاسکال شد. استحکام ضربه و دمای خمش گرمایی نیز روند افزایشی نشان داد و در درصد‌های بالای مالثیک ثابت شد. در ادامه، نانوکامپوزیت‌ها در مقدار مالثیک انیدرید ۵۰٪ مولی، دارای ۲، ۴، ۶ و ۸ درصد وزنی از نانوسیلیکات تهیه شدند. با افزایش مقدار ذره‌های نانو سیلیکات، زمان پخت پلی استر غیر اشباع کاهش و دمای بیشینه گرمایی افزایش یافت. بررسی ویژگی‌های مکانیکی با استفاده از آزمون‌های دمای خمش گرمایی، ویژگی‌های کششی، مقاومت ضربه و سختی سطحی انجام شد. افزایش نانوذره‌ها بهبود ویژگی‌های کششی را در پی داشت. ویژگی‌های استحکام ضربه و دمای خمش گرمایی نیز با افزایش مقدار نانو حتی در مقدارهای کم، روند افزایشی نشان داد. به طوری که با افزودن ۸ درصد نانورس به زمینه، استحکام ضربه و دمای خمش گرمایی به ترتیب به میزان ۱۱ درصد و ۱۳ درصد افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: استری شدن، نسبت انیدریدها، نانو سیلیکات، پخت، ویژگی‌های مکانیکی.

KEYWORDS: Esterification, Anhydrides ratio, Nanosilicate, Curing, Mechanical properties.

مقدمه

پلیمرها به طور کلی به دو گروه اصلی گرمانرمها (ترموپلاستیکها) و گرماسختها (ترموستها) دسته‌بندی می‌شوند [۱]. پلیمرهای گرماسخت نسبت به پلیمرهای گرمانرم، دارای تحمل بار بیش‌تر، پایداری گرمایی مناسب‌تر، مقاومت شیمیایی بهتر و عملکرد مناسب‌تری در برابر خزش و آسودگی تنش می‌باشند [۲]. پخت پلیمرهای ترموست موجب بهبود چشمگیر ویژگی‌های برگشت پذیری و استحکام آن‌ها می‌شود [۳]. یکی از پرمصرف‌ترین رزین‌های گرماسخت در صنعت کامپوزیت‌ها، رزین‌های پلی‌استر غیراشباع می‌باشند [۴]. در ساخت این رزین، به‌طورعموم از ترکیب اسیدهای اشباع فتالیک اسید و غیراشباع مالئیک انیدرید یا فوماریک اسید، به همراه ۲-۱ پروپیلن گلیکول استفاده می‌شود. با توجه به این‌که گرانیوی این رزین‌ها بالا بوده و کار با آن‌ها دشوار است، بنابراین آن را در یک رقیق‌کننده فعال (به‌طورعموم استایرن) حل می‌کنند تا گرانیوی آن کاهش یابد [۵-۶]. این حلال افزون بر این‌که گرانیوی رزین را کاهش می‌دهد، به‌دلیل دارا بودن پیوند دوگانه کربن - کربن، به‌عنوان عامل شبکه‌ساز عمل کرده و با اتصال به مولکول‌های پلی‌استر، رزین را به یک شبکه سه بعدی گرماسخت تبدیل می‌کند [۷]. فوماریک اسید به خوبی با استایرن کوپلیمریزه می‌شود، ولی از مالئیک انیدرید بسیار گران‌تر است. از سوی دیگر، مالئیک انیدرید واکنش پذیری بالاتری نسبت به سایر اسیدهای متناظر دارد. به‌طوری‌که در خلال سنتز رزین و در دمای بالا، بیش‌تر باند‌های دوگانه مالئات به حالت پایدارتر فومارات ایزومریزه می‌شوند. بنابراین در میان انیدریدهای گوناگون، از مالئیک انیدرید به‌عنوان اسید غیراشباع برای سنتز رزین‌های پلی‌استر استفاده می‌شود [۸]. استفاده از مالئیک انیدرید به تنهایی، منجر به تهیه پلی‌استری شکننده می‌شود که تراکم بالایی از پیوند دوگانه در زنجیر دارد. از این رو همیشه ترکیب اسیدی غیراشباع با اسیدی که باند دوگانه قابل پلیمری شدن ندارد، برای تولید پلی‌استر به‌کار می‌رود [۹]. پلی‌استر غیراشباع صنعت از انیدرید فتالیک، مالئیک انیدرید و ۲-۱ پروپیلن گلاکول ساخته می‌شود و رایج‌ترین مونومر وینیلی مورد استفاده در آن استایرن است [۱۰].

برای تولید پلی‌استر غیراشباع، از واکنش هم‌تراکمی^۱ به نام پلی‌استریفیکاسیون استفاده می‌شود. این واکنش ممکن است به دو روش استری شدن مستقیم یا استری شدن تبادلی^۲ انجام گیرد که اختلاف میان این دو روش بستگی به طبیعت، میزان، توزیع و تعداد عامل‌های مواد اولیه دارد [۱۱]. واکنش در دو مرحله کلی انجام می‌شود که نخست

و دردمای پایین، مونواستر^۳ تشکیل شده و به دنبال آن واکنش هم‌تراکمی در دماهای بالاتر اتفاق می‌افتد. این واکنش، یک واکنش برگشت پذیر بوده و آب به‌عنوان فرآورده جانبی تولید می‌شود. از این رو لازم است که آب از محیط واکنش خارج شده تا واکنش به سمت کامل شدن پیش برود [۱۲]. البته واکنش‌های جانبی مرحله‌های پایانی واکنش پلی‌استریفیکاسیون، ممکن است مانع رسیدن به درجه‌های بالای پلیمریزاسیون شود. این واکنش‌ها به تبدیل ایزومریزاسیون سیس - مالئات به ترانس - فومارات، اشباع شدن پیوندهای دوگانه توسط گروه‌های هیدروکسیل (واکنش اوردلت^۴)، استری شدن تبادلی، آب‌گیری از α -دی‌ال‌ها و تشکیل ساختارهای حلقوی مربوط می‌باشند. کنترل این واکنش‌ها، می‌تواند به تولید فرآورده‌هایی با ویژگی‌های مکانیکی (مقاومت کششی، مدول و سختی) بیش‌تر، ویژگی‌های گرمایی (دمای خمش گرمایی (HDT)^۵) بالاتر، زمان ژل شدن کم‌تر و گرمایی بالاتر و مقاومت شیمیایی بهتر منجر شود [۱۳، ۱۴].

در میان متداول‌ترین فرایندهای مورد استفاده در صنعت به‌منظور تولید پلی‌استر غیراشباع، روش حلال آرتوتروپی نسبت به سایر روش‌ها مانند روش‌های ذوب، انتقال گاز بی اثر و خلأ، بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته است [۱۵]. در این فرایند، یک حلال آروماتیک مانند زایلن، در زمان پلیمریزاسیون به مخلوط واکنش افزوده شده تا با افزایش فشار بخار مواد فرار، نرخ جداکردن آب (فرآورده جانبی واکنش) افزایش یابد. افزون بر این، باعث کاهش انحلال‌پذیری آب در سامانه و تا حدودی کاهش گرانیوی کلی می‌شود. از آن‌جا که هیدروکربن‌های آروماتیک در آب انحلال‌پذیر نیستند، بنابراین جدا شدن فاز آبی از فاز آلی در این روش به سرعت اتفاق افتاده و فاز آلی بی‌درنگ به درون راکتور بازگردانده می‌شود. برتری اصلی فرایند حلال آرتوتروپی، کاهش ۵۰-۳۰ درصدی زمان پلی‌استریفیکاسیون و تولید پلی‌استرهایی با رنگ بهتر و در برخی موردها با توزیع وزن مولکولی^۶ باریک‌تر می‌باشد [۱۶].

پخت رزین‌های پلی‌استر غیراشباع به کمک پلیمریزاسیون رادیکال آزاد رزین غیراشباع و مونومر انجام می‌شود. بیش‌تر از پراکسیدهای آلی مانند متیل اتیل کتون پراکسید (MEKP) برای ایجاد رادیکال‌های آزاد استفاده می‌شود [۱۷]. واکنش پخت در مکان‌های غیراشباع پلی‌استر و مونومر پیش می‌رود که رادیکال‌های آزاد، شروع‌کننده واکنش زنجیره هستند. این روند باعث به وجود آمدن ساختار شبکه‌ای انحلال‌ناپذیر و غیرقابل نفوذ می‌شود [۱۸].

(۱) Polycondensation

(۳) Monoester

(۵) Heat deflection temperature

(۲) Trans-sterification

(۴) Ordelt

(۶) Molecular weight distribution

شامل دو نوع اسید اشباع و غیر اشباع با نام‌های فتالیک انیدرید و مالتیک انیدرید، پروپیلن گلیکول به‌عنوان دی‌ال، اجزای سامانه پخت و نانوذره استفاده شده برای تولید نانوکامپوزیت، نانوذره‌های صفحه‌ای سیلیکا می‌باشد که عملکرد، ساختار و شرکت سازنده هر یک از مواد در جدول ۱ آورده شده است.

آماده سازی نمونه

آماده‌سازی نمونه‌ها شامل دو مرحله بود. در مرحله اول، به‌منظور تهیه نمونه‌ها از فرایند حلال آزنوتروپ استفاده شد. نخست ۱/۱ مول پروپیلن گلیکول با ۱ مول انیدرید شامل فتالیک انیدرید و مالتیک انیدرید با ترکیب درصد مولی مشخص (نسبت مولی مالتیک انیدرید / انیدرید فتالیک، ۹۰/۱۰، ۷۰/۳۰، ۵۰/۵۰ و ۳۰/۷۰ و ۱۰/۹۰) و در یک مرحله به راکتور آزمایشگاهی شرکت درین با دور همزن ۱۳۰۰ rpm وارد شدند. برای جبران اتلاف گلیکول طی فرایند، از ۱۰٪ مولی پروپیلن گلیکول بیش‌تر، از حلال زایلن به‌منظور ایجاد آزنوتروپ و از مونومر استایرن برای رقیق کردن رزین‌های سنتز شده استفاده شد. همچنین برای تنظیم زمان ژل شدن رزین، افزایش طول عمر و جلوگیری از احتمال ژل شدن موضعی، به همه نمونه‌ها مقدار ۰/۰۲ درصد وزنی بازدارنده هیدروکینون افزوده شد. مونواستر به همراه فراورده جانبی (آب) طی یک واکنش برگشت‌پذیر در فشار اتمسفر تولید و به دنبال آن واکنش هم‌تراکی در دمای بالاتر انجام شد. نخست واکنش در دمای ۹۰ درجه سلسیوس تنظیم شد. در این دما که با واکنش گرم‌زای انیدریدها با گلیکول همراه است، دمای راکتور بالا می‌رود. در این مرحله از واکنش تولید پلی‌استر، حلقه‌های انیدریدی باز شده و مونواستر تشکیل می‌شود. برای سنتز پلی‌استر غیراشباع، دما با دقت و به‌صورت کنترل شده تا ۲۱۰ درجه سلسیوس بالا برده شد. با توجه به این‌که در مراحل پایانی، پیشرفت واکنش هم‌تراکی از طریق کنترل مقدار آب خروجی از دقت کافی برخوردار نیست، این کار از طریق اندازه‌گیری عدد اسیدی کنترل شد. پس از رسیدن عدد اسیدی نمونه به ۴۰ mg KOH/g، راکتور در وضعیت سرد شدن قرار داده شد و رزین‌های سنتز شده با مونومر استایرن تا درصد جامد ۶۵ درصد وزنی رقیق شدند. در مرحله دوم، رزین‌های سنتز شده، با ۱ درصد وزنی اوکتانات کبالت (شتاب‌دهنده) و ۲ درصد وزنی متیل اتیل کتون پراکسید (آغازگر) مخلوط و در دمای اتاق طی واکنش رادیکال آزاد، ساختار شبکه‌ای به خود گرفته و پخت شدند. سپس نمونه‌ها برای پخت تکمیلی به مدت ۳ ساعت در آون با دمای ۸۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند. سرانجام، نمونه‌ها به‌منظور انجام آزمون‌های فیزیکی و مکانیکی به شکل‌های

رزین‌های پلی‌استر غیراشباع به دلیل دارا بودن ویژگی‌هایی مانند بهای پایین، قابلیت فرآورش راحت و ضدآب بودن، در کاربردهای گوناگون صنایع خودروسازی، ساختمان سازی، لوازم منزل، وسیله‌های برقی، صنایع نظامی و هوا فضا به کار می‌رود. کاربرد اصلی این رزین، استفاده از آن به عنوان زمینه برای کامپوزیت‌های تقویت شده می‌باشد که به‌طور گسترده در ساخت قابیق، چوب اسکی، تانکرهای حمل سوخت و رادارها استفاده می‌شوند [۲۰، ۱۹]. در سال‌های اخیر از نانوکامپوزیت‌های پلیمری تقویت شده با نانوسیلیکات‌های صفحه‌ای به‌منظور بهبود ویژگی‌های مکانیکی، دینامیکی و گرمایی استفاده شده است [۲۶-۲۱]. اولیور^۱ و همکاران [۲۴] که بر روی ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر غیراشباع تقویت شده با نانوبتونتیت مطالعه می‌کردند، به این نتیجه رسیدند که افزودن ۵ درصد وزنی نانوبتونتیت به زمینه موجب بهبود ۲۱٪ در مدول خمشی شد. مطالعه‌ای که پریر^۲ و همکاران [۲۵] بر روی عامل‌های سطحی موجود بر روی نانورس برای تقویت زمینه پلی‌استر غیراشباع انجام دادند، بیانگر این بوده که در صورت اصلاح سطحی نامناسب نانورس، امکان افت در ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت وجود دارد. در بیش‌تر پژوهش‌های انجام شده در این زمینه، بیش‌تر مقاله‌ها، تمرکز بر روی بررسی تنها یک عامل بوده است که شامل عامل ساختاری مانند نوع مونومر؛ یا عامل اصلاحی بوده است. همچنین در این فعالیت‌ها، تنها یکی از جنبه‌های کمیت‌های واکنشی یا ویژگی‌های مکانیکی را مدنظر قرار داده‌اند و این موردها به‌طور هم‌زمان با هم بررسی نشده است. بر خلاف فعالیت‌های دیگر که پارامترهای محدودی بررسی شده است، در این پژوهش به‌طور منسجم و متمرکز، همه موردها شامل پیشرفت واکنش پلیمر شدن، ویژگی‌های پخت و ویژگی‌های مکانیکی گوناگون رزین پلی‌استر شبکه‌ای در نظر گرفته شد و تغییرهای این‌ها با تغییر در ترکیب درصد‌های گوناگون مونومرهای انیدریدی و همچنین اثر افزودن ماده نانو ابعاد بر موردهای بالا، بررسی شده است. رزین پلی‌استر با نسبت‌های گوناگون از مونومرهای انیدریدی (فتالیک انیدرید و مالتیک انیدرید) در حضور ۲- پروپیلن گلیکول تهیه شد و واکنش پلیمر شدن، ویژگی‌های پخت و ویژگی‌های مکانیکی شامل رفتار کششی، ضربه و خمشی مطالعه شد. سپس تغییرهای همین ویژگی‌ها، در نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی‌استر غیراشباع دارای مقادیرهای گوناگون نانوذره‌های سیلیکات مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

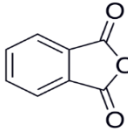
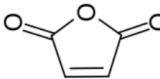
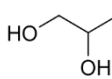
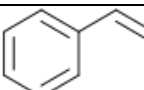
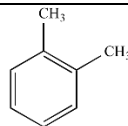
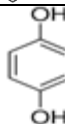
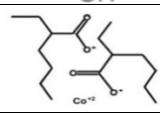
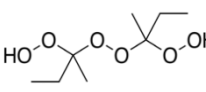

مواد

در این پژوهش، مواد استفاده شده برای تولید پلی‌استر غیراشباع،

(۱) Ollier

(۲) Pereira

جدول ۱- اطلاعات مواد استفاده شده.

ماده	مورد استفاده	ساختار شیمیایی	توضیحات	شرکت تولید کننده
انیدرید فتالیک ^۱	مونومر		خلوص: ۹۹/۸٪ دمای جوش: ۲۹۵ °C دمای ذوب: ۱۳۳ °C	پتروشیمی فارابی
مالئیک انیدرید ^۲	مونومر		خلوص: ۹۹/۸٪ نقطه انجماد: ۵۲/۵ °C خاکستر: > ۰/۰۰۴٪	صدرشیمی گستران یزد
پروپیلن گلیکول	مونومر		خلوص: < ۹۹٪ چگالی: ۲۰ °C: ۱/۰۴ g/cm ^۳	کیمیگران امروز
استایرن	مونومر		نقطه اشتعال: ۳۱ °C چگالی: ۰/۹ g/cm ^۳	پتروشیمی پارس
زایلن	حلال آزوتروپ		خلوص: < ۹۸٪ چگالی: ۰/۸۸ g/cm ^۳	پتروشیمی نوری
هیدروکینون ^۳	بازدارنده		جرم مولکولی: ۱۱۰/۱ g/mol چگالی: ۱/۳۳ g/cm ^۳	Akzo Nobel
اوکتائات کبالت ^۴	شتاب دهنده		درصد فلز: ۱۰٪	صنایع شیمیایی ساوه
متیل اتیل کتون پراکسید ^۵	آغازگر		مایع شفاف و بی‌رنگ چگالی: ۲۰ °C: ۱/۱۸ g/cm ^۳	Akzo Nobel
محلول پتاس ^۶	تیترازول		محلول ۰/۵ نرمال پتاس در اتانول	Merck
نانوسیلیکات صفحه‌ای ^۷	تقویت کننده نانوابعاد	نانو رس مونت موریلونیت اصلاح سطحی شده شامل ۲۵- ۳۰٪ متیل دی هیدروکسی اتیل هیدروژنه شده با آمونیوم تالو ^۸ نام تجاری: MDH 682640 Nanoclay	بعد جانی ۳۰۰ nm ضخامت ۱ nm سطح ویژه ۷۱۰ m ² /g	Sigma Aldrich

با مونومرها مخلوط شده و به راکتور آزمایشگاهی خورنده شده و مرحله‌های پلیمریزاسیون و پخت، مانند قبل انجام شد.

آزمون‌ها

اندازه‌گیری عدد اسیدی

اندازه‌گیری عدد اسیدی به منظور بررسی و کنترل پیشرفت

مورد نظر و با اندازه‌های مناسب برش داده شدند. در این پژوهش، پس از مطالعه اثر تغییر ترکیب درصد مولیمونومرهای اسیدی، برای تولید نانو کامپوزیت‌ها از نمونه با نسبت ترکیب درصد مالئیک انیدرید به انیدرید فتالیک برابر با ۵۰/۵۰ استفاده شد. پیش از اختلاط در راکتور، به‌منظور حذف رطوبت، نانوذره‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای ۹۰ درجه سلسیوس درون خشک‌کن خلا قرار داده شدند [۲۷]. سپس در درصدهای ۲، ۴، ۶ و ۸

(۱) Phthalic anhydride

(۳) Hydroquinone

(۵) Methyl ethyl ketone peroxide

(۷) Nanosilicate platelet

(۲) Maleic anhydride

(۴) Cobalt octoate

(۶) Potas

(۸) Methyl dihydroxyethyl hydrogenated tallow ammonium

در مخزن دستگاه، زیر بار ۱۸۰ گرم قرار گرفت. سپس نمونه با سرعت $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ گرم شد و هنگامی که خمش آن به مقدار 0.36 میلی‌متر رسید، دمای خمش گرمایی از دستگاه خوانده شد.

اندازه‌گیری ویژگی‌های کششی

اندازه‌گیری ویژگی‌های کششی شامل مقاومت کششی، مدول کششی و ازدیاد طول نمونه‌ها، با دستگاه کشش مدل AL-7000M ساخت شرکت Gotech تایوان بر اساس استاندارد ASTM D638 انجام شد. نمونه دمبلی شکل با سرعت ثابت $5\text{ mm}/\text{min}$ کشیده شد.

اندازه‌گیری مقاومت ضربه

برای اندازه‌گیری مقاومت ضربه به روش آیزود^۲، از دستگاه مدل ۹۰۵۰ شرکت Ceast ایتالیا براساس استاندارد ASTM D256 استفاده شد. در این آزمون، در نمونه‌ای با ضخامت $3/8$ میلی‌متر، شکافی با زاویه 45° در قطعه ایجاد شد. نتیجه آزمون به صورت انرژی مصرف شده به ازای مساحت ناحیه شکاف (J/mm^2) گزارش شد.

اندازه‌گیری سختی سطحی

در این آزمون، میزان سختی بارکول^۳ با دستگاه سختی‌سنج مدل GYZJ 934-1، ساخت شرکت Baber-Colman آمریکا بر اساس استاندارد ASTM D2583 انجام شد. نخست دستگاه روی نمونه پخت شده قرار گرفت، سپس با اعمال نیروی یکنواخت، سوزن دستگاه وارد نمونه شد. میزان سختی از روی عقربه دستگاه تعیین شد.

نتیجه‌ها و بحث

پیش‌زمینه‌ای از واکنش‌های شیمیایی

واکنش پلی‌استرینیکاسیون

پلی‌استرهای غیراشباع از واکنش هم‌تراکی اسیدهای اشباع و غیر اشباع با الکل دوعاملی تهیه می‌شوند که در این پژوهش از مالئیک انیدرید، فتالیک انیدرید و پروپیلن گلیکول استفاده شد. نخست از واکنش انیدریدها و گلیکول، مونواستری با گروه‌های انتهایی اسیدی و الکلی (OH و COOH) بدون تولید آب ساخته شود که در شمای ۱ طرحی از این واکنش آورده شده است.

در ادامه طی واکنش پلی‌استرینیکاسیون، گروه‌های انتهایی هیدروکسیل یک مولکول با گروه‌های انتهایی کربوکسیلیک اسید مولکولی دیگر به‌طور زنجیروار واکنش داده و منجر به تولید پلی‌استر به همراه آب

واکنش پلیمریزاسیون و همچنین کنترل کیفیت رزین پلی‌استر غیراشباع طبق استاندارد ISO 2114 انجام شد. حدود ۱ الی ۲ گرم نمونه در ارلن 250 میلی‌لیتر ریخته شد و 50 سی سی محلول شامل دو قسمت حجمی زایلن و یک قسمت اتانول 96% به آن افزوده شد تا نمونه به طور کامل در محلول حل شود. سپس چند قطره شناساگر فنل فتالئین به ارلن افزوده شده و با محلول 0.5 نرمال پتاس در اتانول تیترا شد تا تغییر رنگ از بی‌رنگ به ارغوانی صورت گیرد. برای محاسبه عدد اسیدی از معادله (۱) استفاده شد.

$$AN = \frac{56.1 \times V \times C}{M} \quad (1)$$

که V ، C و M به ترتیب حجم پتاس مصرفی برای خنثی کردن محلول (mL)، غلظت محلول پتاس (mol/L) و وزن نمونه رزین می‌باشد.

مشخصات پخت و اندازه‌گیری زمان ژل شدن

به منظور اندازه‌گیری دمای بیشینه گرمایی هنگام پخت و زمان استفاده از رزین در دمای اتاق پس از افزودن شتاب‌دهنده و آغازگر از دماسنج مدل HH306A، ساخت شرکت Omega تایوان بر اساس استاندارد ISO 2535 استفاده شد. این دستگاه همچنین نمودار تغییرهای دمای پخت بر حسب زمان را می‌دهد. حسگر ترمومتر در مرکز رزین و به صورت عمود قرار داده شد. پس از رسیدن دما به مقدار بیشینه (دمای بیشینه گرمایی)، دستگاه خاموش شده و از متحنی به دست آمده، زمان ژل شدن، گرمایی بیشینه و زمان پخت قابل دستیابی است.

میکروسکوپ الکترون انتقالی (TEM)^۱

آزمون TEM به‌منظور بررسی چگونگی پراکنش نانوذره‌ها توسط میکروسکوپ الکترون انتقالی مدل EM 208 ساخت شرکت فیلیپس هلند با ولتاژ شتابی 100 کیلوولت بررسی شد. قسمت‌های بسیار باریک توسط دستگاه مدل Ultracut UCT ساخت شرکت Leica آلمان در دمای -55 درجه سلسیوس تهیه شد.

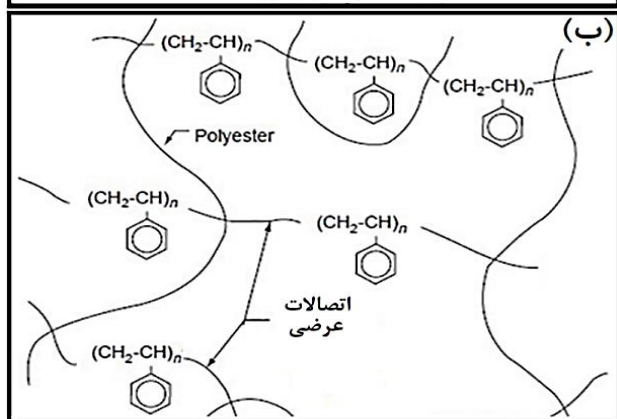
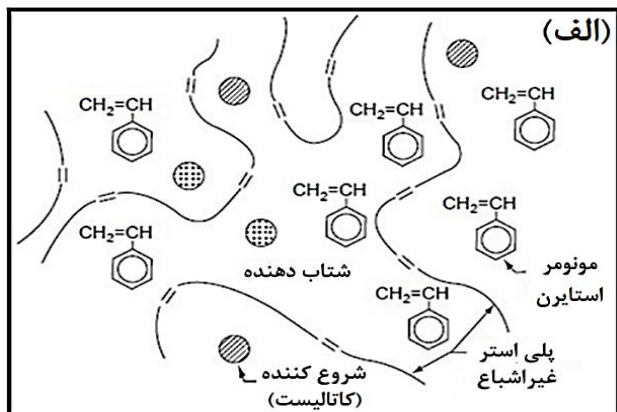
اندازه‌گیری دمای خمش گرمایی

برای اندازه‌گیری HDT، از دستگاه مدل XRW-300 ساخت شرکت Jinjian چین بر اساس استاندارد ASTM D648 استفاده شد. نمونه پخت‌شده با اندازه $13 \times 1/3$ سانتی‌متر و ضخامت $3/8$ میلی‌متر

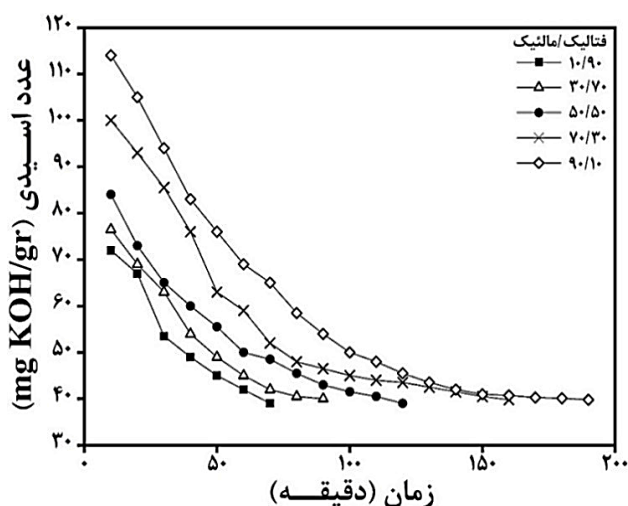
(۱) Transmission Electron Microscopy

(۳) Barcol

(۲) Izod

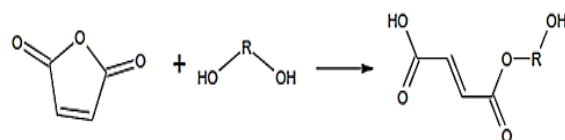


شمای ۳- واکنش پخت پلی استر غیراشباع: ساختار رزین پلی استر آماده پخت (الف) و رزین پلی استر پخت شده (ب).

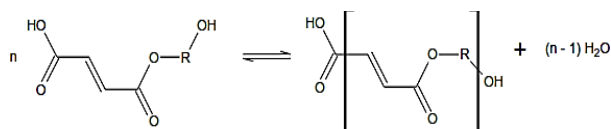


شکل ۱- نمودار تغییرهای عدد اسیدی با زمان برای نسبت‌های گوناگون مونومرهای اسیدی در دمای ۲۱۰ درجه سلسیوس.

(۴۰ mg KOH/g) افزایش یافته و کاهش عدد اسیدی با سرعت کمتری رخ می‌دهد که به دلیل واکنش پذیری بیش تر مالئیک نسبت به فتالیک با پروپیلن گلیکول می‌باشد. بنابراین در فرمولاسیون پلی استر غیراشباع



شمای ۱- طرح واکنش تشکیل مونواستر.



شمای ۲- طرح کلی واکنش پلی استریفیکاسیون.

می‌شود که در شمای ۲ طرح کلی واکنش پلی استریفیکاسیون نشان داده شده است. درجه بالای پلی استریفیکاسیون هنگامی به دست می‌آید که آب کافی از توده واکنش خارج شود [۲۸].

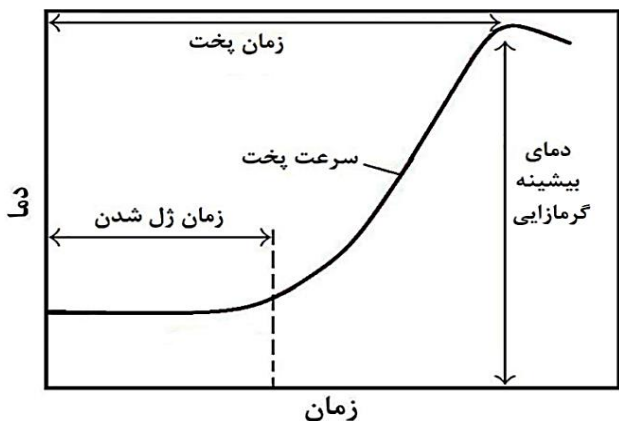
واکنش پخت رزین پلی استر غیر اشباع

واکنش پخت رزین پلی استر غیر اشباع به کمک پلیمریزاسیون رادیکال آزاد رزین غیر اشباع و مونومر انجام می‌شود که در این پژوهش از پراکسیدهای آلی به منظور تشکیل رادیکال‌های آزاد استفاده شد. به منظور پخت با سرعت مناسب در دمای اتاق نیز از شتاب‌دهنده اکسالات کبالت بهره برده شده که سرعت تجزیه پراکسیدها را بالا می‌برد. رادیکال‌های آزاد، شروع کننده واکنش زنجیره بوده و واکنش در مکان‌های غیر اشباع پلی استر و مونومر پیش می‌رود. این روند، باعث تشکیل ساختار شبکه‌ای شده که انحلال ناپذیر و غیر قابل نفوذ است. در شمای ۳، شمایی از ساختار رزین پلی استر آماده پخت و رزین پلی استر پخت شده آورده شده است [۲۹].

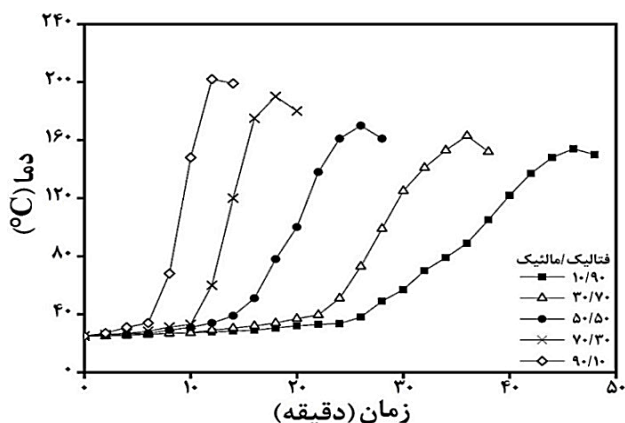
بررسی اثر نسبت مونومرها

پیشرفت واکنش پلیمریزاسیون

به منظور بررسی تأثیر ترکیب درصدهای گوناگون مونومرهای انیدریدی بر پیشرفت واکنش پلیمریزاسیون، عدد اسیدی اندازه‌گیری شد. عدد اسیدی نشان دهنده غلظت گروه‌های انتهایی کربوکسیل (-COOH) و اسید واکنش نداده (آزاد) می‌باشد. نمودار تغییرهای عدد اسیدی بر حسب زمان برای نمونه‌های دارای مالئیک انیدرید گوناگون در شکل ۱ آورده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، نخست عدد اسیدی با سرعت کاهش یافته و شیب نمودارها زیاد می‌باشد، ولی با نزدیک شدن به اعداد اسیدی پایین‌تر، کاهش آن با زمان کندتر شده است. سرعت بالای کاهش عدد اسیدی نخست، به دلیل بالابودن سرعت واکنش و سرعت بالای مصرف اسیدها در آغاز واکنش می‌باشد. همچنین با افزایش درصد مولی مالئیک انیدرید، زمان رسیدن به عدد اسیدی دلخواه



شماي ۴- شماي نمودار تغييرهاي دماي پخت با زمان پخت.



شکل ۲- نمودار تغییرهای دمای پخت با زمان پخت برای نسبت‌های گوناگون مونومرهای اسیدی.

غیراشباع در زنجیره پلیمر، واکنش پذیری رزین را افزایش داده و تمایل رزین به شرکت در واکنش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد را بالا می‌برد. بنابراین نمونه با درصد بالاتر مالئیک انیدرید در مدت زمان کم‌تری ژل می‌شود. از سویی، با افزایش درصد مالئیک انیدرید در نمونه، زمان پخت رزین نیز کاهش یافته و این ناشی از افزایش تراکم باندهای دوگانه (مکان‌های غیراشباع) می‌باشد. به طوری که زمان پخت از ۴۷ دقیقه برای نمونه دارای ۱۰٪ مالئیک انیدرید تا ۱۲ دقیقه برای نمونه دارای ۹۰٪ مالئیک انیدرید، تغییر کرده است.

در شکل ۳- ب دمای بیشینه گرمایی پخت و شیب نمودار دما-زمان پخت (سرعت پخت) نشان داده شده است. با از بین رفتن مولکول‌های بازدارنده و ژل شدن رزین، واکنش با سرعت بیش‌تر انجام می‌شود تا به نقطه بیشینه گرمایی برسد. طی واکنش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد گرما آزاد می‌شود و هرچه تراکم رادیکال آزاد بیش‌تر باشد، در اثر این واکنش، گرمای بیش‌تری در نمونه ایجاد شده و نمونه با درصد مالئیک بیش‌تر، دمای بیشینه گرمایی بالاتری را نشان می‌دهد.

با غلظت بالاتر مالئیک، غلظت گروه‌های انتهایی کربوکسیل افزایش یافته است. غلظت بالای این گروه‌ها هنگام تیتراسیون با محلول پتاس، موجب مصرف بیشتر محلول پتاس شده و در نتیجه در یک زمان مشخص از واکنش، عدد اسیدی برای نمونه با درصد بالاتر مالئیک، بالاتر است. در نتیجه زمان انجام واکنش پلیمریزاسیون و رسیدن به عدد اسیدی پایین، برای نمونه با درصد بالاتر مالئیک بیش‌تر می‌باشد. این زمان برای نمونه دارای ۱۰٪ مولی انیدرید، ۷۰ دقیقه و برای نمونه دارای ۵۰٪ مولی انیدرید، ۱۲۰ دقیقه دیده شد.

مشخصات پخت رزین

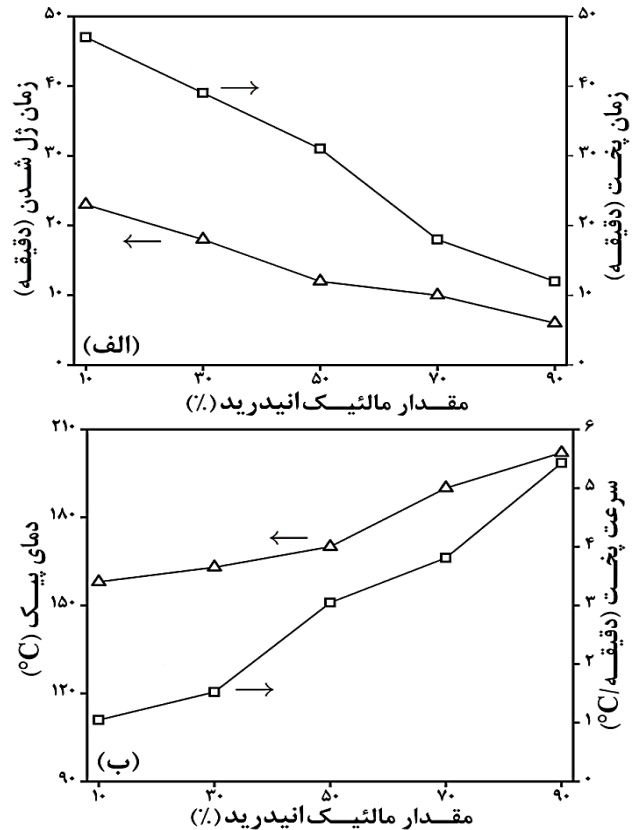
در شماي ۴ نمودار تغییرهای دمای پخت با زمان نشان داده شده است. از این نمودار، ویژگی‌هایی مانند زمان ژل شدن، زمان پخت، سرعت پخت و دمای بیشینه گرمایی قابل استخراج است. به طوری که زمان ژل شدن برابر با مدت زمان شروع فرایند پخت تا لحظه‌های اولیه افزایش دما، زمان پخت برابر با مدت زمان آغاز فرایند پخت تا زمان مربوط به بیشینه دمای گرمایی، سرعت پخت برابر با شیب نمودار دما- زمان می‌باشد. مشخصات پخت نمونه‌های با نسبت مونومرهای انیدریدی گوناگون در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش درصد مولی مالئیک انیدرید، دمای پیک به زمان‌های کم‌تر انتقال یافته است و این به دلیل افزایش مکان‌های غیراشباع با افزایش درصد مولی مالئیک انیدرید می‌باشد که کاهش زمان مورد نیاز برای پخت را موجب شده است. به منظور بررسی دقیق‌تر رفتار پخت پلی‌استرهای غیراشباع با ترکیب درصد مولی انیدرید گوناگون (نسبت مالئیک انیدرید به فتالیک انیدرید از ۱۰ تا ۹۰ درصد مولی) به بررسی کمیت‌های استخراج شده از شکل ۲ شامل زمان ژل شدن، زمان پخت، سرعت پخت و دمای بیشینه گرمایی پرداخته شد که در ادامه در شکل‌های ۳- الف و ۳- ب آورده شده است.

پارامترهای به‌دست آمده از نمودار دما- زمان پخت نمونه‌های دارای درصد‌های گوناگون از مالئیک انیدرید (شکل ۲)، در شکل‌های ۳- الف و ۳- ب آورده شده است. همان‌گونه که در شکل ۳- الف دیده می‌شود، زمان ژل شدن با افزایش درصد مالئیک انیدرید کاهش یافته است. این زمان از ۲۴ دقیقه برای نمونه دارای ۱۰٪ مولی انیدرید تا ۶ دقیقه برای نمونه دارای ۹۰٪ مولی انیدرید کاهش داشته است. نخست رادیکال‌های آزاد آغازگر، توسط بازدارنده مصرف می‌شوند و پس از کاهش تعداد مولکول‌های بازدارنده، کوپلیمریزاسیون پلی‌استر غیراشباع و استایرن آغاز می‌شود. هر چه درصد مالئیک انیدرید بالاتر باشد، تراکم باندهای دوگانه موجود در رزین بیش‌تر است [۳۰]. وجود مکان‌های بیش‌تر

جدول ۲- ویژگی‌های مکانیکی نمونه‌های دارای ترکیب درصدی گوناگون از انیدریدها.

ترکیب درصد مونومرها (فتالیک / مالتیک)	استحکام کششی (MPa)	مدول کششی (MPa)	ازدیاد طول در شکست (%)	سختی (بارکول)
۱۰/۹۰	۱۱±۲	۶۰±۴	۱۸±۲	۱۶±۱
۳۰/۷۰	۳۳±۳	۲۱۵±۶	۶±۱	۳۵±۲
۵۰/۵۰	۵۳±۵	۳۸۹±۳	۵/۵±۰	۴۱±۲
۷۰/۳۰	۵۶±۳	۴۰۲±۶	۵/۲±۰/۲	۴۳±۱
۹۰/۱۰	۵۳±۱	۳۵۹±۸	۵/۱±۰/۲	۴۳±۲

۹۰ درصد در مالتیک انیدرید، سبب کاهش استحکام کششی شده است. افزایش استحکام کششی به دلیل افزایش تراکم اتصالات عرضی بین زنجیرهای پلی استر است که ناشی از مقدار بیش تر اسید غیراشباع می باشد. در غلظت‌های پایین تر مالتیک انیدرید، استایرن نسبت بالاتری داشته و بنابراین اتصالات عرضی استایرن در فاصله‌های دورتری از هم قرار می گیرند و در نتیجه فضای خالی بین زنجیرهای شبکه‌ای شده بیش تر خواهد بود و استحکام کششی کاهش می یابد. در نمونه‌های دارای ۸۰٪ و ۹۰٪ مولی مالتیک، به دلیل تراکم زیاد باندهای دوگانه، ممکن است هموپلیمریزاسیون گروه‌های فومارات رخ دهد. با افزایش اسید غیراشباع، فضای بین باندهای دوگانه کاهش پیدا کرده و سبب شکننده و ضعیف شدن نمونه پخت شده می شود، در نتیجه میزان استحکام کششی نمونه افت می کند. مدول کششی نمونه‌ها به صورت یکنواخت تا ۵۰٪ مولی مالتیک افزایش یافته است. در گستره ۷۰-۵۰ درصد مالتیک انیدرید، مدول خیلی به ترکیب مالتیک انیدرید حساس نیست. ولی در بیشتر از ۷۰٪، افت مدول کششی سریع به نظر می رسد. این افت مدول در درصد‌های بالای مالتیک انیدرید را می توان به افزایش پیوندهای دوگانه و هموپلیمریزاسیون در میان گروه‌های فومارات نسبت داد. با افزایش درصد مالتیک و تعداد اتصالات عرضی، نمونه تحت تاثیر کاهش ازدیاد طول چشمگیر قرار می گیرد. درصد ازدیاد طول در نمونه‌های دارای ۱۰٪ تا ۳۰٪ مولی انیدرید به سرعت افت می کند. با افزایش اتصالات عرضی، انعطاف پذیری نمونه کاهش یافته و دچار تغییر طول کمتری می شود. در نتیجه در غلظت‌های بیش از ۳۰ درصد از عامل غیراشباع، درصد ازدیاد طول به تقریب ثابت بوده، ولی نسبت به نمونه دارای ۱۰٪ مولی مالتیک انیدرید، ازدیاد کمتری دیده می شود. با افزایش مالتیک انیدرید تا ۵۰ درصد مولی، سختی به سرعت افزایش یافته و پس از آن بهبود خیلی کمی در سختی ایجاد می شود، به طوری که در نمونه‌های دارای ۷۰٪ و ۹۰٪ مولی انیدرید، سختی به تقریب در حدود ۴۳ مناسب بین پلی استر غیراشباع دارای طبیعت قطبی و نانوذره‌های دارای عامل‌های فعال سطحی باشد. جاذبه بین گروه‌های قطبی استری پلیمر

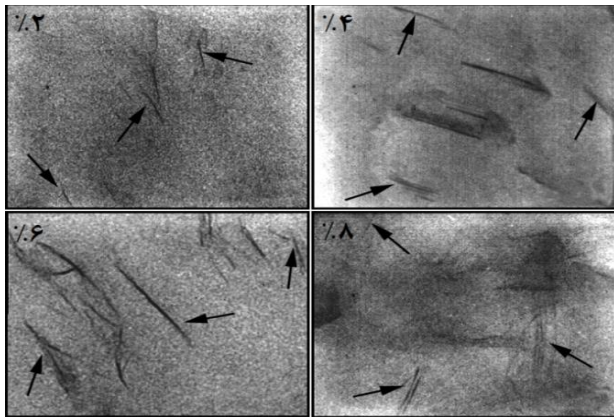


شکل ۳- زمان ژل شدن و زمان پخت (الف) دمای بیشینه گرمایی پخت و سرعت پخت (ب) برای نمونه‌های با درصد گوناگون مالتیک.

این گرمای ایجاد شده در نمونه باعث افزایش سرعت واکنش پخت می شود. بنابراین مکان‌های غیراشباع بیش تر در نمونه‌های دارای مالتیک بالاتر، سبب افزایش سرعت پخت شده است.

ویژگی‌های مکانیکی

در جدول ۲ تغییرهای مدول کششی، استحکام کششی، درصد ازدیاد طول در نقطه شکست و سختی برای نمونه‌های دارای ترکیب درصدی گوناگون آورده شده است. با افزایش درصد مالتیک انیدرید تا ۷۰٪ استحکام کششی افزایش می یابد و پس از آن، افزایش از ۷۰ تا



شکل ۵- تصویرهای TEM نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی استر غیر اشباع دارای مقادیرهای گوناگون نانوذره‌های سیلیکات.

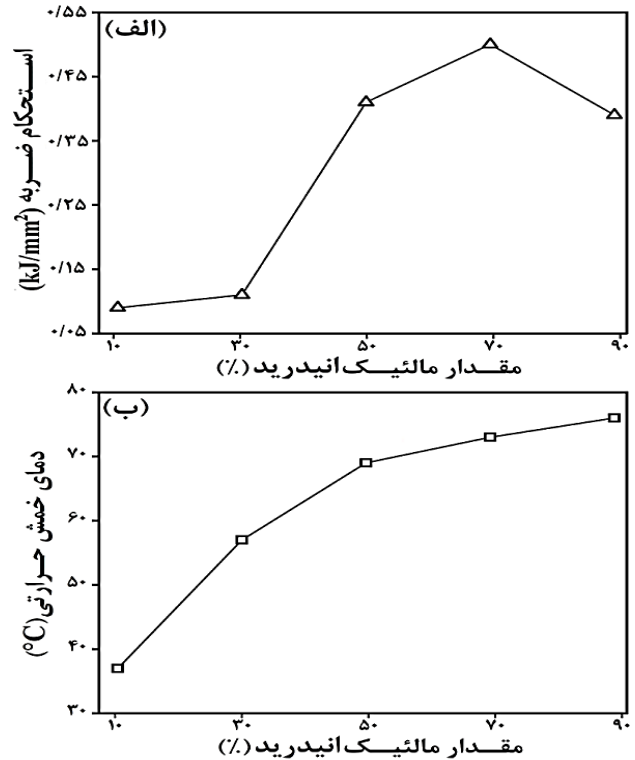
هرچه درصد مالئیک انیدرید افزایش می‌یابد، تراکم باندهای دوگانه و تعداد پیوندهای بین زنجیرهای پلی استر افزایش یافته و فضای خالی بین زنجیرها کاهش می‌یابد. در نتیجه نمونه سخت و محکم‌تر شده، ظرفیت تحمل بار آن افزایش یافته و در مقابل نرم شدن و تغییر شکل، مقاومت بیش‌تر نشان می‌دهد.

بررسی اثر نانوتقویت کننده

در این بخش اثر افزودن نانوسیلیکات صفحه‌ای بر ویژگی‌های پخت، مکانیکی و گرمایی پلی استر غیر اشباع با ترکیب درصد ۵۰/۵۰ از مالئیک انیدرید/ فتالیک انیدرید مورد بررسی قرار گرفته است. مقدار ۵۰ درصد مولی مالئیک انیدرید با توجه به ویژگی‌های مکانیکی به نسبت دلخواه به دست آمده، به منظور تهیه نانوکامپوزیت‌ها در نظر گرفته شد.

ریخت شناسی

تصویرهای TEM نانوکامپوزیت‌های دارای مقادیرهای گوناگون نانوذره‌های رس در شکل (۵) نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، در همه نمونه‌ها نانوذره‌های رس نسبت به خوبی در زمینه پلی استر غیر اشباع پراکنده شده و تنها در مقدار ۸ درصد نانوذره، تجمع‌های کمی قابل دیدن است. در نانوکامپوزیت‌های دارای ۶ درصد یا کم‌تر از نانوذره‌ها، ساختارهای میان لایه‌ای شده^۱ و ورقه‌ای شده^۲ از نانو صفحه‌ها دیده می‌شود. به عبارت دیگر، با کاهش مقدار نانورس، فاصله‌های بیش‌تری بین لایه‌ها ایجاد شده و ریخت‌شناسی از حالت میان لایه‌ای در مقدارهای بیش‌تر، به سمت ورقه شده در مقدارهای کم‌تر تمایل یافته است. وجود چنین ساختارهایی می‌تواند بیانگر برهمکنش



شکل ۴- تغییرهای استحکام ضربه (الف) و دمای خمش گرمایی (ب) برای نمونه‌های با درصد گوناگون مالئیک انیدرید.

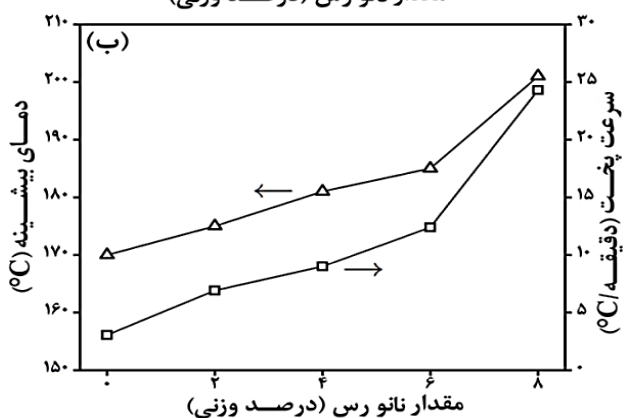
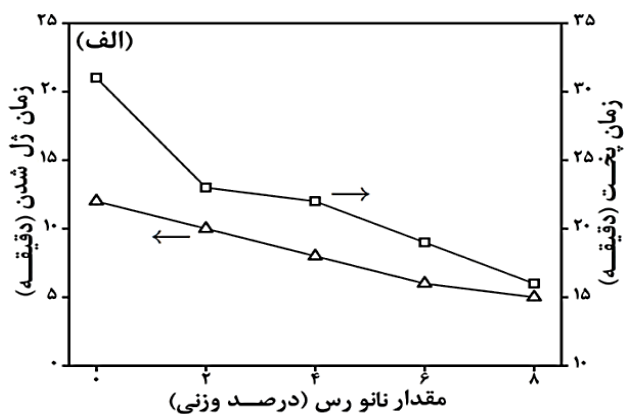
و نمک‌های آمونیوم سطح نانوذره‌های رس، برهمکنش زمینه - نانوذره‌ها را افزایش می‌دهد که منجر به بهبود پراکنش نانوذره‌ها می‌شود [۳۱]. بارکول ثابت باقی مانده است. با افزایش تراکم پیوندهای دوگانه (افزایش درصد مالئیک انیدرید)، فضای خالی بین زنجیرهای پلی استر کم شده و در نتیجه امکان نفوذ در آن کاهش یافته و سختی بالاتری ایجاد می‌شود.

مقاومت ضربه و دمای خمش گرمایی

در شکل ۴ نمودارهای تغییرهای استحکام ضربه و دمای خمش گرمایی با تغییر در نسبت ترکیب انیدرید ترسیم شده است. با افزایش مالئیک انیدرید تا ۷۰ درصد مولی، استحکام ضربه افزایش یافته و سپس افت سریع رخ داده است. نخست اتصال‌های عرضی بین زنجیرهای پلی استر باعث محافظت در برابر شکست نمونه شده، ولی با افزایش اتصال‌های عرضی در درصد‌های بالای مالئیک انیدرید (۹۰٪ مولی)، نمونه دارای شبکه اتصال‌های عرضی، شکننده شده و با جذب انرژی کم‌تری شکسته می‌شود. تغییر دمای خمش رزین پخت شده با درصد مولی مالئیک انیدرید بیانگر آن است که با افزایش درصد مالئیک انیدرید (کاهش درصد انیدرید فتالیک)، این دما افزایش یافته است. در واقع،

(۱) Intercalated

(۲) Exfoliated

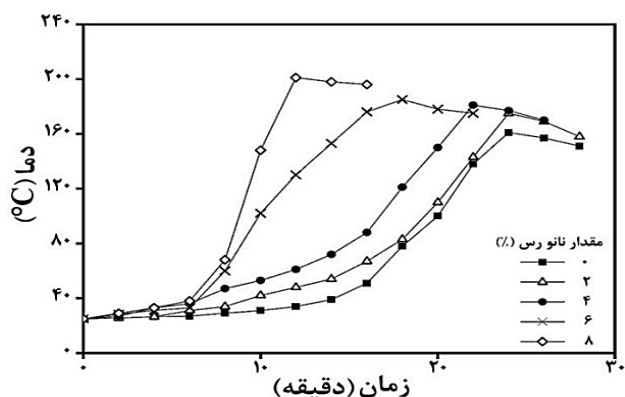


شکل ۷- زمان ژل شدن و زمان پخت (الف) و دمای بیشینه گرمایی پخت و سرعت پخت (ب) برای نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر غیراشباع با نسبت درصد مولی مالئیک/ فتالیک (۵۰/۵۰) تقویت شده با مقادیرهای گوناگون نانو رس.

استحکام کششی در مقدار ۸ phr نانو را نیز می‌توان به جذب و کلوخگی نانوذرها نسبت داد. افزایش مقدار نانوذرها پارامتر سختی را نیز افزایش داده که به دلیل شکل صفحه‌ای نانوذره‌های رس می‌باشد. به طوری که نانوذرها، نفوذ سوزن دستگاه به نمونه را با مشکل رو به رو می‌کند. در پژوهش‌های دیگر نیز افزایش سختی با افزایش مقدار نانوسیلیکات گزارش شده است [۳۳].

مقاومت ضربه و دمای خمشی گرمایی

استحکام ضربه و دمای خمشی گرمایی نانوکامپوزیت‌های برپایه نمونه دارای ۵۰٪ مولی انیدرید دارای مقادیرهای گوناگون نانورس در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، با افزایش مقدار نانوذرها، استحکام ضربه افزایش یافته است. در هنگام اعمال نیرو، نانوصفحه‌های رس آرایش یافته و نیروی وارده، صرف این آرایش‌یابی می‌شود. بنابراین با افزایش نانوذره‌های سیلیکات، انرژی کم‌تری به زنجیره‌های پلیمری وارد شده و مقاومت نمونه در برابر شکست بالا می‌رود. بهبود مقاومت به ضربه با افزودن نانوذرها،



شکل ۶- نمودار تغییر دمای پخت با زمان پخت برای برای نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر غیراشباع با نسبت درصد مولی مالئیک/ فتالیک (۵۰/۵۰) تقویت شده با مقادیرهای گوناگون نانو رس.

مناسب بین پلی‌استر غیراشباع دارای طبیعت قطبی و نانوذرات حاوی عوامل فعال سطحی باشد.

مشخصات پخت رزین

پارامترهای به‌دست آمده از نمودار دما- زمان پخت نانوکامپوزیت‌های بر پایه نمونه دارای ۵۰٪ مولی انیدرید دارای مقادیرهای گوناگون نانورس، در شکل (۶) آورده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، زمان ژل شدن، با افزایش مقدار نانوذره‌های سیلیکات روند کاهشی نشان داده است. در واقع عوامل فعال سطحی موجود بر روی نانوذره‌های سیلیکات، واکنش‌پذیری نمونه را افزایش داده و سبب کاهش مدت زمان ژل شدن می‌شود. از سویی به دلیل این که عوامل فعال سطحی نانورس (گروه‌های آمونوم)، به نوعی نقش شتاب‌دهنده را در واکنش شبکه‌ای شدن پلی‌استر غیراشباع ایفا می‌کند، سرعت تجزیه پراکسیدها را بالا برده و موجب کاهش زمان پخت و در همان حال افزایش سرعت پخت می‌شود [۳۲]. همچنین دمای گرمایی بیشینه نیز با افزایش مقدار نانوذره‌های سیلیکات افزایش یافته که علت آن بالا رفتن سرعت تجزیه رادیکال‌ها است [۲۶].

ویژگی‌های مکانیکی

ویژگی‌های کششی نانوکامپوزیت‌های بر پایه نمونه دارای ۵۰٪ مولی انیدرید دارای مقادیرهای گوناگون نانورس در جدول ۳ آورده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، افزایش غلظت نانو تأثیر مثبتی بر ویژگی‌های کششی نمونه‌ها مانند استحکام، مدول و ازدیاد طول تا شکست داشته است. به طوری که تنش اعمال شده، به خوبی از زمینه به تقویت‌کننده نانو انتقال یافته و به دلیل افزایش مقاومت ناشی از حضور نانوصفحات در برابر تنش اعمال شده، ویژگی‌های کششی بهبود یافته است. با این حال، در مقادیرهای بیش‌تر نانو، ازدیاد طول تا شکست به دلیل محدودیت حرکت زنجیره‌ها و کاهش قابلیت کشش آن‌ها، به مقدار ناچیزی کاهش یافته است. افت

جدول ۳- ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر غیراشباع با نسبت درصد مولی مالئیک/ فتالیک (۵۰/۵۰) دارای مقادیرهای گوناگون نانورس.

درصد وزنی نانورس	استحکام کششی (MPa)	مدول کششی (MPa)	ازدیاد طول در شکست (%)	سختی (بارکول)
۰	۵۳±۳	۳۸۹±۳	۵/۵±۰/۵	۴۱±۲
۲	۵۶±۳	۳۹۰±۲	۷/۲±۰/۵	۴۳/۵±۱
۴	۵۹±۲	۳۹۴±۳	۸/۱±۰/۶	۴۶±۲
۶	۶۳±۳	۳۹۹±۲	۴/۳±۰/۴	۴۸/۵±۱
۸	۶۱±۱	۴۰۶±۴	۷/۱±۰/۵	۴۹±۱

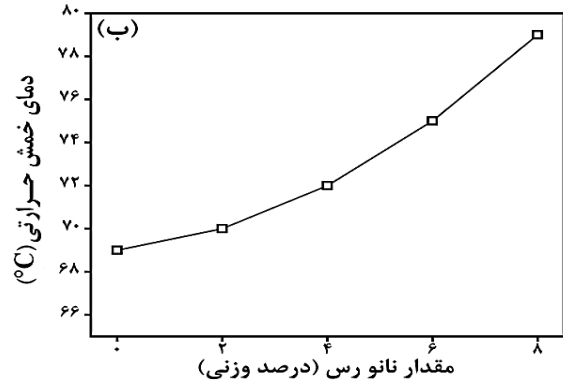
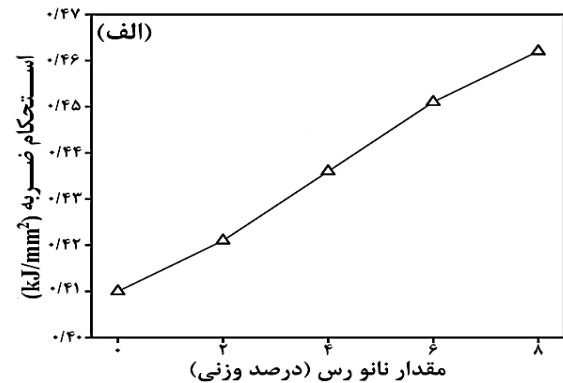
نتیجه گیری

در این پژوهش، اثر نسبت مونومرهای انیدریدی و مقادیرهای گوناگون نانوذره‌ها بر ویژگی‌های گوناگون رزین‌های برپایه پلی‌استر غیراشباع بررسی و نتیجه‌های زیر به دست آمد.

- در نمونه با درصد بالاتر مالئیک انیدرید، پلیمریزاسیون با سرعت بیش‌تر انجام شد و مدت زمان افت عدد اسیدی کاهش یافت.
- با افزایش درصد مالئیک انیدرید از ۱۰ تا ۹۰ درصد، دمای بیشینه گرمایی از ۱۵۸ به ۲۰۲ درجه سلسیوس افزایش یافت. زمان ژل شدن رزین و زمان کلی واکنش پخت نیز با افزایش درصد مولی مالئیک انیدرید روند کاهشی نشان داد. استحکام ضربه و دمای خمش گرمایی در درصدهای مولی بالاتر مالئیک انیدرید (۵۰ درصد به بالا) روند به تقریب ثابتی نشان داد.
- مقدار ۵۰ درصد مولی مالئیک انیدرید با توجه به ویژگی‌های مکانیکی و پخت به نسبت دلخواه و متوسط، به‌منظور تهیه نانوکامپوزیت‌ها در نظر گرفته شد.

- با افزایش نانوذره‌ها، دمای حداکثر گرمایی، زمان ژل شدن رزین و زمان کلی واکنش پخت کاهش یافت.
- افزودن تا ۶ درصد نانوذره رس، سبب بهبود ویژگی‌های کششی شد ولی در مقدار ۸ درصد، افت جزئی در ویژگی‌ها دیده شد. استحکام ضربه و دمای خمش گرمایی نانوکامپوزیت با افزایش نانوذره‌ها افزایش یافت.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۳/۲۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۰۸



شکل ۸- تغییرهای استحکام ضربه (الف) و دمای خمش گرمایی (ب) برای نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر غیراشباع با نسبت درصد مولی مالئیک/ فتالیک (۵۰/۵۰) تقویت شده با مقادیرهای گوناگون نانورس.

در مطالعه‌های پیشین نیز تأیید شده است [۳۴]. دمای خمش گرمایی به تحمل بار نمونه مربوط می‌شود و همان‌گونه که دیده می‌شود، با افزایش مقدار نانوذره‌های سیلیکات، این مشخصه روند افزایشی نشان داده است. چنین نتیجه‌ای شاید به دلیل برهمکنش خوب پلی‌استر قطبی غیر اشباع با نانوذره‌ها دارای عامل‌های فعال سطحی می‌باشد که موجب بهبود تحمل بار در حضور نانوذره‌ها شده است.

مراجع

- [1] Brandrup J., Immergut E. H., Grulke E. A., "Polymer Handbook", Wiley, New York (1999).
- [۲] بابایی، سعید، تأثیر دانه‌بندی آمونیوم پرکلرات بر ویژگی‌های مکانیکی پیشرانه بر پایه رزین گلسیدیل آزید پلیمر، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۶: ۱۴۳ تا ۱۴۹ (۱۳۹۶).
- [۳] فردوسیان، فاطمه؛ ابراهیمی، مرتضی؛ جان نثاری، علی؛ منتظری، شادی، بررسی اثر جرم مولکولی رزین بر سینتیک پخت آمیزه اپوکسی/دی‌آمینو دی‌فنیل متان، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۰: ۱۰۵ تا ۱۱۱ (۱۳۹۰).
- [۴] نادری، نفیسه؛ بهشتی، محمد حسین؛ مزینانی، سعیده، اثر نوع آغازگر بر پخت گرمایی رزین‌های پلی‌استر اشباع نشده، نشریه علوم و تکنولوژی پلیمر، (۵) ۲۳: ۴۱۵ تا ۴۲۲ (۱۳۸۹).
- [5] Parkyn B., Lamb F., Clifton B. V., "Polyesters: Unsaturated Polyesters and Polyester Plasticisers", American Elsevier, New York (1967).
- [6] Johnson K. G., Yang L. S., "Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters", John Wiley & Sons, Inc., New Jersey (2004).
- [۷] بهشتی، محمدحسین؛ رضادوست، امیرمسعود، "پلاستیک‌های تقویت شده (کامپوزیت‌ها)" پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران (۱۳۹۱).
- [8] Chabros A., Gawdzik B., The Impact of Crosslinking Monomers Concentration on the Properties of Unsaturated Polyester Resins, *Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska*, **72**: 13-21 (2017).
- [9] Fan M., Ceska G. W., Horgan J., Trainer N., Radiation Curable Compositions Comprising an Unsaturated Polyester and a Compound Having Two, to Six-Propenyl Ether Groups, *US Patent 6030 703*, Assigned to S, Company, Inc. (Exton, PA) F29 (2000).
- [10] Airola K., Farm O., Mahbub P., Valtonen E., Unsaturated Polyester Resin Compositions, *US Patent 6617417*, Assigned to Ashland I (Covington, KY) S9 (2003).
- [11] Lei J. H., Li H., Du X. D., Zhang A. F., Effect of Diester in Esterification Product of Polyethylene Glycol and Acrylic Acid on the Performance of Polycarboxylate Superplasticizer, *Iranian Polymer Journal*, **22**:117-122 (2013).
- [12] Li P., Yang X., Yu Y., Yu D., Cure kinetics, Microheterogeneity, and Mechanical Properties of the High- Temperature Cure of Vinyl Ester Resins, *Journal of Applied Polymer Science*, **92**: 1124-1133 (2004).
- [13] Schoon I., Kluge M., Eschig S., Robert T., Catalyst Influence on Undesired Side Reactions in the Polycondensation of Fully Bio-Based Polyester Itaconates, *Polymers*, **9**: 1-11 (2017).
- [14] Panda S., Behera D., "Unsaturated Polyester Nanocomposites", Elsevier, New York (2019).
- [15] Sundqvist T., Oasmaa A., Koskinen A., Upgrading Fast Pyrolysis Bio-Oil Quality by Esterification and Azeotropic Water Removal, *Energy & Fuels*, **29**: 2527-2534 (2015).
- [16] Yamane K., Matsubara R., Yamamoto S., Nonaka S., Flame-Retardant Low-Specific Gravity Unsaturated Polyester Resin Composition, *JP Patent 2001261954*, Assigned to Showa Highpolymer Co. Ltd S26, (2001).

- [17] Beheshty M. H., Nasiri H., Vafayan M., [Gel Time and Exotherm Behaviour Studies of an Unsaturated Polyester Resin Initiated and Promoted with Dual Systems](#), *Iranian Polymer Journal*, **14**: 990-999 (2005).
- [18] Sanchez E. M. S., Zavaglia C. A. C., Felisberti M. I., [Unsaturated Polyester Resins: Influence of the Styrene Concentration on the Miscibility and Mechanical Properties](#), *Polymer*, **41**: 765-769 (2000).
- [19] Yeon K. S., Jin N. J., Kwon Y. H., Ryu K. W., [Workability and Strength Properties of MMA-Modified UP Polymer Concrete](#), *Journal of Polymer Engineering*, **23**: 385-398 (2003).
- [20] Thomas S., Hosur M., Chirayil C. J., "Unsaturated Polyester Resins: Fundamentals, Design, Fabrication, and Applications", Elsevier, Amsterdam (2019).
- [۲۱] جعفری نژاد، شهریار؛ ابوالقاسمی، حسین؛ احمدی، سید جواد؛ قربانیان، سهرابعلی، [ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلی پروپیلن - خاک رس تهیه شده با روش مخلوط مذاب، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، \(۲\) ۳۰: ۶۱ تا ۶۷ \(۱۳۹۰\)](#).
- [۲۲] رفیعی، حمیدرضا؛ شیروانی مهران، [کاربرد کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید- بنتونیت برای جذب کروم از محلول‌های آبی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، \(۲\) ۳۶: ۱۲۷ تا ۱۳۹ \(۱۳۹۶\)](#).
- [۲۳] ذوقی، سپیده؛ نادری، قاسم؛ بخشنده، غلامرضا؛ احسانی، مرتضی؛ شکوهی، شیرین، [خواص مکانیکی و ریزساختار نانوکامپوزیت‌های تهیه شده بر پایه لاستیک بوتادیان، نانوخاک‌رس و هیبرید اپوکسی - پلی استر، نشریه علوم و تکنولوژی پلیمر، \(۳\) ۲۶: ۲۳۳ تا ۲۴۲ \(۱۳۹۲\)](#).
- [24] Ollier R., Rodriguez E., Alvarez V., [Unsaturated Polyester/Bentonite Nanocomposites: Influence of Clay Modification on Final Performance](#), *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **48**: 137-143 (2013).
- [25] Pereira C. M. C., Herrero M., Labajos F. M., [Preparation and Properties of New Flame Retardant Unsaturated Polyester Nanocomposites Based on Layered Double Hydroxides](#), *Polymer Degradation and Stability*, **94**: 939-946 (2009).
- [26] Naderi N., Mazinani S., Beheshty M. H., Mahdi Rajab M., [Cure Kinetics of hot Cured Unsaturated Polyester \(UP\)/Nanoclay Nanocomposite Including Dual Initiators](#), *Plastics, Rubber and Composites*, **44**: 19-25 (2015).
- [۲۷] برغمندی، محمد؛ کرابی، محمد؛ قریشی، میرحمیدرضا؛ محمدیان گزاز، سمیه؛ [اثر نانوصفحه‌های گرافن بر خواص رئولوژی و کششی و رفتار پخت نانوکامپوزیت‌های برپایه آمیخته‌های NBR/PVC تهیه شده با روش اختلاط مذاب، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، \(۳\) ۳۱: ۲۸۸ تا ۳۰۰ \(۱۳۹۷\)](#).
- [28] Mirmohammadi S.A., Nekoomanesh- Haghghi M., Mohammadian Gezaz S., Bahri N., [Polybutadiene/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanohybrid: Investigation of Various Reactants in Polyesterification Reaction](#), *Polymer International*, **65**: 516-525 (2016).
- [29] Xu X., Zhou Q., Song N., Ni Q., Ni L., [Kinetic Analysis of Isothermal Curing of Unsaturated Polyester Resin Catalyzed with Tert-Butyl Peroxybenzoate and Cobalt Octoate by Differential Scanning Calorimetry](#), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **129**: 843-850 (2017).

- [30] Telegdi J., Trif L., Nagy E., Mihály J., Molnár N., *New Comonomers in Malic Acid Polyesters*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **129**: 991–1000 (2017).
- [31] Lvov Y., Guo B., Fakhruddin R. F., "*Functional Polymer Composites with Nanoclays*", Royal Society of Chemistry, London (2016).
- [32] Barghamadi M., Karrabi M., Ghoreishy M. H. R., Mohammadian- Gezaz S., *Effects of Two Types of Nanoparticles on the Cure, Rheological, and Mechanical Properties of Rubber Nanocomposites Based on the NBR/PVC Blends*, *Journal of Applied Polymer Science*, 47550 (2019).
- [۳۳] کثیریها، سیدحسین؛ لطفی، مرضیه؛ شفیع، مجتبی، بهبود خواص مکانیکی لنت ترمز خودرو با استفاده از نانو کامپوزیت فنولیک - نانورس، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۹: ۱۸۵ تا ۱۹۵ (۱۳۹۹).
- [۳۴] پورستار، احمد؛ محمودیان، مهدی؛ نوزاد، احسان؛ محمدی، هانیه، اصلاح گرافن اکسید به روش پلیمریزاسیون درجا و استفاده از آن به عنوان نانوذره موثر در بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت پلی متیل متاکریلات، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۸: ۴۳ تا ۵۲ (۱۳۹۸).