

A Comparative Study on the Thermal Resistance, Flammability and Mechanical Properties of Unsaturated Polyester and Epoxy Resins

Mohammad Ali Fathizadeh and Mohammad Hosain Beheshty*

Department of Composites, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute,
P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 13 February 2015, accepted: 16 June 2015

ABSTRACT

A comparative study has been carried out on thermal properties, flammability and mechanical properties of three different kinds of unsaturated polyester resins, ortho, iso and vinyl ester and an epoxy resin based on diglycidyl ether of bisphenol-A. Because of the wide application of these resins in the composite industry it is vital to understand their properties. For this purpose, viscosity, burning rate, limiting oxygen index (LOI) and flexural properties were measured. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and thermal gravimetric analysis were also performed. The viscosity of unsaturated polyester resins which was in the range of 300 to 450 cP showed an advantage compared to the viscosity of epoxy resin which was in the range of 600 to 1000 cP. The low viscosity which usually appears in unsaturated polyester resins is very important from the processing point of view, which in turn helps to ensure a simple processing. The ortho resin showed the highest conversion and conversion rate among the three unsaturated polyester resins. The vinyl ester resin showed a higher conversion than the iso resin. The results showed that the vinyl ester resin had the highest thermal resistance, flammability and mechanical properties among the unsaturated polyester resins used in this work. On the other hand, although the epoxy resin showed the highest burning rate but it had the highest carbon residue or char yield (12.4%) and LOI (20.2%), and consequently the highest thermal resistance. The results of flexural test have shown that the epoxy resin has displayed the highest flexural strength (116 MPa) and modulus (4.1 GPa) and the lowest deflection-at-break (2.8%) and toughness in comparison with the unsaturated polyester resins used in this work.

Keywords:

resin,
unsaturated polyester,
epoxy,
composite,
flammability

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.beheshty@ippi.ac.ir

مطالعه مقایسه‌ای مقاومت گرمایی، اشتعال‌پذیری و خواص مکانیکی رزین‌های پلی‌استر غیراشباع و اپوکسی

محمدعلی فتحی‌زاده، محمدحسین بهشتی*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه کامپوزیت، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۳/۱۱/۲۴، پذیرش: ۱۳۹۴/۳/۲۶

چکیده

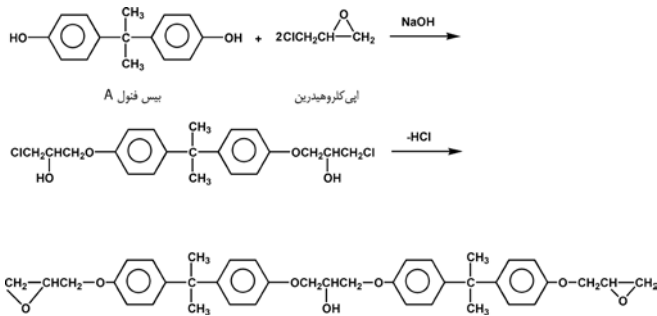
در این پژوهش، خواص گرمایی، اشتعال‌پذیری و مکانیکی سه نوع مختلف رزین پلی‌استر غیراشباع ارتو، ایزو و وینیل‌استر و رزین اپوکسی برپایه دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A بررسی و مقایسه شد. نظر به استفاده گسترده از این رزین‌ها در صنعت کامپوزیت، شناخت دقیق خواص آن‌ها برای انتخاب بهترین رزین بسیار حائز اهمیت است. بدین منظور، از آزمون‌های گرانشی، طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، سرعت سوزش، تجزیه گرماوزن‌سنجی (TGA)، شاخص حدی اکسیژن (LOI) و اندازه‌گیری خواص خمشی استفاده شد. از آنجا که گرانشی رزین‌های پلی‌استر غیراشباع در محدوده ۳۰۰ cP تا ۴۵۰ cP قرار دارد، از مزیت شایان توجهی نسبت به رزین‌های اپوکسی برخوردارند که گرانشی در محدوده ۶۰۰ cP تا ۱۰۰۰ cP دارند. از میان سه نوع مختلف رزین پلی‌استر غیراشباع بررسی شده در این پژوهش، رزین ارتو بیشترین مقدار درصد تبدیل را دارد. پس از آن، مقادیر مزبور به ترتیب متعلق به نمونه وینیل‌استر و ایزو بود. نتایج نشان داد، رزین وینیل‌استر، خواص بهینه‌ای از نظر گرمایی، مقاومت در برابر اشتعال و مکانیکی در میان رزین‌های پلی‌استر دارد. از مقایسه رزین اپوکسی با انواع پلی‌استر مشاهده شد، رزین اپوکسی سرعت سوزش بیشتری دارد، اما مقدار زغال باقی‌مانده (۱۲/۴٪) و درصد LOI (۲۰/۲٪) آن بیشتر و در نتیجه از پایداری گرمایی زیادتری برخوردار است. نتایج آزمون خمش بیانگر آن است که رزین اپوکسی مدول (۴/۱ GPa) و استحکام خمشی (۱۱۶ MPa) بیشتری نسبت به رزین‌های پلی‌استر دارد، اما مقدار خمش تا شکست (۲/۸٪) و چقرمگی این نمونه از سه نوع مختلف پلی‌استر غیراشباع کمتر است.

واژه‌های کلیدی

رزین،
پلی‌استر غیراشباع،
اپوکسی،
کامپوزیت،
اشتعال‌پذیری

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
m.beheshty@ippi.ac.ir

مقدمه



طرح ۲- نحوه ساخت و ساختار شیمیایی رزین اپوکسی برپایه دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A (DGEBA) [۱].

مختلف، داشتن آگاهی کافی درباره خواص گرمایی، اشتعال‌پذیری و نیز خواص مکانیکی آن‌ها به‌طور محسوسی بیش از پیش احساس می‌شود. این موضوع برای پلیمرهای گرماسخت به‌ویژه رزین‌های اپوکسی و پلی‌استر غیراشباع که کاربردهای زیادی در صنایع مختلف دارند، اهمیت ویژه‌ای دارد. به همین دلیل، ارزیابی و مقایسه رفتار گرمایی و اشتعال‌پذیری پلیمرها رقابتی سنگین برای گسترش استفاده آن‌ها در بسیاری از کاربردهاست.

Lem و Han [۳]، رفتار پخت پلی‌استر غیراشباع با کاربرد معمولی و رزین وینیل استر را به کمک آزمون DSC مقایسه کردند. آن‌ها، از بنزوئیل پراکسید به‌عنوان آغازگر و N,N-دی‌متیل‌آیلین به‌عنوان شتاب‌دهنده استفاده کردند. نتایج نشان داد، گرمای کلی واکنش در پخت هم‌دمای از گرمای ایجاد شده در پخت ناهم‌دمای کمتر است. این موضوع به تفاوت‌های موجود میان ساختار شبکه‌ای پلی‌استر (پخت شده با استیلن) برمی‌گردد.

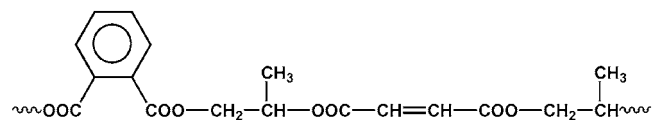
Caba و همکاران [۴]، سینتیک و رفتار رئولوژی دو نوع مختلف پلی‌استر غیراشباع (حاوی دو مقدار متفاوت رقیق‌کننده استیرن) را در دماهای مختلف بررسی کردند. متیل اتیل کتون پراکسید (MEKP) به‌عنوان کاتالیزور استفاده شد. آن‌ها به این نتیجه رسیدند، با افزایش مقدار استیرن در پلی‌استر، سرعت واکنش به دلیل اثر رقیق‌شدگی استیرن کاهش می‌یابد. بنابراین، زمان‌های ژل شدن و شیشه‌ای شدن (vitrification) طولانی‌تر می‌شود و زمان لازم برای کامل شدن واکنش نیز افزایش می‌یابد.

Lee و Yang [۵]، واکنش‌های سینتیکی و خواص رئولوژی نوعی پلی‌استر غیراشباع (DCPD، دی‌سیکلوپنتادی‌ان) و وینیل استر را در مجاورت آغازگر، شتاب‌دهنده، بازدارنده و تأخیرانداز مقایسه کردند. در این پژوهش نیز MEKP، کبالت اکتانات، ۱،۴-بنزوکوئینون (BQ) و ۲،۴-پنتادی‌ان به‌عنوان آغازگر، شتاب‌دهنده، بازدارنده و تأخیرانداز استفاده شدند. برای مطالعه رفتار پخت، آزمون DSC و برای بررسی رفتار رئولوژی نیز RDA (Rheometrics Dynamic Analyzer) استفاده شد.

امروزه از رزین‌های پلی‌استر غیراشباع و رزین اپوکسی در صنعت کامپوزیت استفاده فراوانی می‌شود. با توجه به تنوع این رزین‌ها و به‌ویژه رزین‌های پلی‌استر، شناخت خوب خواص این رزین‌ها حائز اهمیت است. رزین‌های پلی‌استر غیراشباع، شامل پلی‌استرهای غیراشباع ایزو و ارتو، رزین‌های بیس‌فنولی و رزین‌های وینیل استر دارای خواص مکانیکی، گرمایی، مقاومت در برابر خوردگی خوب و نیز قیمت کم در مقایسه با رزین‌های اپوکسی هستند. گروه شیمیایی معرف این رزین‌ها، گروه استری (طرح ۱) حاوی تعدادی پیوند دوگانه است که در رقیق‌کننده‌ای فعال مانند استیرن حل می‌شود تا گرانیوی آن کاهش یابد. با افزودن کاتالیزور یا آغازگری نظیر متیل اتیل کتون پراکسید، این رقیق‌کننده با اتصال مولکول‌های پلی‌استر از راه پیوند دوگانه آن، رزین را شبکه‌ای می‌کند. غیراشباع بودن این رزین‌ها به غیراشباع بودن اسید استفاده شده در سنتز آن‌ها بستگی دارد [۱،۲].

رزین‌های اپوکسی، خانواده دیگری از پلیمرهای گرماسخت‌اند که خواص خوبی مانند چسبندگی زیاد، عملکرد مکانیکی خوب، مقاومت الکتریکی، مقاومت شیمیایی و جمع‌شوندگی کم حین پخت دارند [۱]. استفاده از رزین‌های اپوکسی در پوشش‌ها، چسب‌ها و کامپوزیت‌ها در صنایع مختلف متداول است. عبارت اپوکسی پیشوندی است که به یک پل اکسیژنی که در آن اتم اکسیژن از دو طرف به دو گروه دیگر متصل باشد، اطلاق می‌شود. رزین‌های اپوکسی حاوی حداقل دو حلقه اپوکسید در دو انتهای زنجیرند (طرح ۲). این گروه عاملی قابلیت اتصال را به بسیاری از ترکیبات آلی دارد. رزین‌های اپوکسی معمولاً از واکنش اپی کلروهیدرین با ترکیبی حاوی چند گروه هیدروکسیل فعال به‌عنوان دی‌فنیلول پروپان یا بیس فنول A تهیه می‌شود [۲].

رشد سریع استفاده از مواد پلیمری در زندگی روزانه به دلیل ترکیب بسیار مناسب خواص آن‌ها از جمله وزن کم و آسانی فرآوری است، اما پلیمرها به‌سهولت آتش‌گیرند. به‌طور کلی، این خاصیت با آزادکردن گازهای سمی و خورنده و نیز دود بسیار همراه است، به همین دلیل بهبود رفتار ضدشعله پلیمرها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. الزام‌های ایمنی درباره رفتار پلیمرها در معرض اشتعال روزبه‌روز شدیدتر شده است. با توجه به کاربرد فراوان این دسته از مواد در صنایع



طرح ۱- ساختار شیمیایی رزین پلی‌استر غیراشباع [۱].

دستگاه‌ها

در این پژوهش، گرانروی سنج RVDVII+Pro Brookfield ساخت آمریکا، طیف‌سنج FTIR ساخت شرکت Bruker مدل Equinox 55، دستگاه Polymer Laboratories TGA ساخت انگلستان و دستگاه آزمون خواص مکانیکی با نام تجاری سنتام STM-150 ساخت ایران به کار گرفته شد.

روش‌ها

تهیه نمونه‌ها

برای تهیه نمونه اپوکسی، ابتدا مقدار ۱۰۰ phr از رزین اپوکسی به درون بشر منتقل و روی گرم‌کن قرار داده شد. زمانی که گرانروی رزین کاهش یافت، مقدار ۷ phr از پودر دایسی به آن اضافه و مخلوط همزده شد. برای ریزش ذرات مخلوط از دستگاه همگن‌ساز استفاده شد. سپس، برای جلوگیری از ته‌نشین شدن دایسی حین فرایند پخت، پیش‌واکنشی بین اپوکسی و دایسی انجام شد. بدین ترتیب، مخلوط رزین و دایسی به مدت ۲/۵ h در دمای ۱۴۰°C تحت همزن مغناطیسی روی گرم‌کن همزده شدند. پس از این مدت، دمای مخلوط تا حدود ۵۰°C کاهش یافت و مقدار ۰/۵ phr شتاب‌دهنده AX 10 به مخلوط اضافه و به مدت ۱۰ min مخلوط شدند. برای انجام عملیات پخت، مخلوط حاصل درون گرم‌خانه خلأ در دمای ۷۰°C به مدت ۱۵ min گاززدایی و درون قالب آلومینیمی از پیش گرم‌شده و دارای عامل جداکننده ریخته و به مدت ۲ h در دمای ۱۲۰°C پخت انجام شد. سپس، برای پس‌پخت و پخت کامل، نمونه‌ها به مدت ۲ h در دمای ۱۴۰°C قرار داده شدند.

برای تهیه پلی‌استرها، ابتدا مقدار ۱۰۰ phr از رزین پلی‌استر درون بشر ریخته شد. سپس، کبالت نفتانات به آن اضافه و با همزن دستی مخلوط مدنظر همزده شد. پس از آن، با افزودن MEKP عمل اختلاط به مدت ۳ min ادامه یافت. سپس، درون قالب شیشه‌ای دارای عامل

جدول ۱- آمیزه‌های تهیه شده از رزین‌های پلی‌استر و اپوکسی.

نمونه رزین	مقدار رزین (phr)	MEKP (phr)	Co (phr)	Dicy (phr)	AX10 (phr)
ارتو	۱۰۰	۱/۱	۰/۱	-	-
ایزو	۱۰۰	۱/۱	۰/۱	-	-
وینیل استر	۱۰۰	۱/۱	۰/۱	-	-
اپوکسی	۱۰۰	-	-	۷	۰/۵

به کار گرفته شد. نتایج حاکی از آن است که عامل BQ در پلی‌استر دوره القایی طولانی‌تر و درصد تبدیل نهایی بیشتری در مقایسه با رزین وینیل استر ایجاد می‌کند. بنابراین، BQ بازدارنده بهتری برای رزین‌های پلی‌استر معمولی است. همچنین آن‌ها مشاهده کردند، پتادان تأخیرانداز مناسبی برای وینیل استر است، اما در رزین‌های پلی‌استر غیراشباع به عنوان شتاب‌دهنده عمل می‌کند.

Skrifvars و همکاران [۶]، فرایند پخت رزین پلی‌استر غیراشباع ارتوفتالیک و رزین وینیل استر را به کمک طیف‌سنجی رامان مطالعه کردند. در این پژوهش، کبالت اکثانات و بوتانوکس (Butanox) به ترتیب عامل شتاب‌دهنده و آغازگر بودند. نتایج نشان داد، فرایند پخت این رزین‌ها در مدت زمان طولانی، تا چند هفته ادامه می‌یابد و برای کامل شدن فرایند پخت، پس‌پخت نمونه‌ها لازم است.

در کارهای گذشته توسط پژوهشگران مختلف، تا به حال مقایسه‌ای بین خواص گرمایی و مکانیکی انواع رزین‌های پلی‌استر غیراشباع و رزین اپوکسی انجام نشده است. بنابراین، در مقاله حاضر، سه نوع مختلف و پرمصرف رزین پلی‌استر غیراشباع تجاری ارتو، ایزو و وینیل استر به ترتیب با اسامی تجاری O 115، I 208 و V 301 و رزین اپوکسی بر پایه دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A یا DGEBA با نام تجاری Epikote 828 تهیه شد و خواص گرمایی، اشتعال‌پذیری و مکانیکی آن‌ها مطالعه و مقایسه شد. با توجه به نتایج و نوع کاربرد این رزین‌ها، می‌توان بهترین نمونه را برای کاربردی ویژه انتخاب و به کار گرفت.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از سه نوع مختلف رزین پلی‌استر غیراشباع ارتو، ایزو و وینیل استر به ترتیب با اسامی تجاری O 115، I 208 و V 301 محصول شرکت فراپل جم استفاده شده است که به طور گسترده در صنعت کامپوزیت کاربرد دارند. رزین اپوکسی بر پایه دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول (DGEBA) A با نام تجاری Epikote 828 نیز از شرکت Momentive آمریکا خریداری شد. برای پخت رزین اپوکسی از عامل پخت دی‌سیان‌دی‌آمید (Dicyandiamide, Dicy) و شتاب‌دهنده AX10 و برای پخت رزین‌های پلی‌استر غیراشباع از آغازگر متیل اتیل کتون پراکسید و شتاب‌دهنده کبالت نفتانات استفاده شده است. فرمول‌بندی نمونه‌های سه نوع پلی‌استر مختلف و اپوکسی در جدول ۱ آمده است.

ترکیبی از اکسیژن و نیتروژن تغییر داده شده رفتار اشتعال‌پذیری نمونه بررسی می‌شود. شاخص حدی اکسیژن به‌عنوان کمترین غلظت اکسیژن که در دمای محیط باعث سوختن نمونه به مدت ۳ min می‌شود، تعریف و معین شد. نمونه با شاخص حدی اکسیژن بیشتر، اشتعال‌پذیری کمتری دارد.

برای بررسی خواص مکانیکی نمونه‌ها از آزمون خمش سه‌نقطه‌ای استفاده شد. این آزمون به‌کمک دستگاه آزمون خواص مکانیکی، مطابق با استاندارد ASTM D790، سرعت خمش ۱/۳ mm/min، فاصله بین دو فک ۴۸ mm و در دمای محیط انجام شد. برای این آزمون نمونه‌ها به وسیله برش از صفحه‌های ساخته شده با طول ۱۰۰ mm، پهنای حدود ۱۳ mm و ضخامت ۳ mm تهیه شدند. از هر آمیزه، پنج نمونه بررسی شد و نتایج مربوط به استحکام خمشی، مدول خمشی، مقدار خمش در شکست و مقدار چقرمگی (سطح زیر منحنی تنش-کرنش) به شکل میانگین گزارش شده است.

نتایج و بحث

گرانروی

با توجه به اینکه مقادیر گرانروی تحت تأثیر دما بوده و به شدت با تغییر دما تغییر می‌کنند، مقادیر گرانروی در دمای ثابت (۲۳°C) اندازه‌گیری شد. نتایج این آزمون در **جدول ۲** آمده است. طبق نتایج، گرانروی رزین‌های پلی‌استر غیراشباع نزدیک به هم بوده و با گرانروی رزین خالص اپوکسی اختلاف زیادی دارد. یکی از برتری‌های رزین‌های پلی‌استر غیراشباع نسبت به اپوکسی، کم بودن گرانروی این رزین‌هاست که موجب فرایندپذیری ساده‌تر این نوع

جدول ۲- مقادیر گرانروی رزین‌ها و سامانه‌های مختلف در دمای ثابت (۲۳°C).

آمیزه	گرانروی (cp) در دمای ۲۳°C
رزین ارتو	۳۳۵
رزین ایزو	۴۱۵
رزین وینیل‌استر	۴۵۰
رزین اپوکسی	۱۴۷۵۰
رزین اپوکسی - دایسی	۲۵۸۰۰
رزین اپوکسی - دایسی/AX10	۳۴۰۰۰

جداکننده ریخته شد و به مدت ۲۴ h در دمای محیط قرار داده شد تا پخت نمونه‌ها انجام شود. سپس برای کامل شدن پخت، نمونه‌ها به مدت ۳ h در دمای ۸۰°C پس پخت شدند. از ورق‌های پخت شده اپوکسی و پلی‌استر، نمونه‌های آزمون سرعت سوزش، شاخص حدی اکسیژن و خمش به‌کمک صفحه دوار ویژه با لبه الماسی در ابعاد مدنظر بریده شد.

آزمون‌ها

گرانروی رزین‌های مختلف با گرانروی سنج Brookfield اندازه‌گیری شد. به این علت که مقادیر گرانروی تحت تأثیر دما بوده و به شدت با تغییرات دما تغییر می‌کنند، با ثابت نگه‌داشتن دما (۲۳°C) مقادیر گرانروی اندازه‌گیری شد. برای بررسی و محاسبه مقدار درصد تبدیل رزین‌های پلی‌استر غیراشباع و اپوکسی خالص از آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) استفاده شد. شرایط دمایی آزمون برای همه نمونه‌ها ثابت (دمای ۸۰°C) در نظر گرفته شد تا پخت گرمایی و محیطی نمونه‌ها انجام شود و همچنین بتوان مقایسه مناسبی از نتایج به دست آورد. سپس، با گذشت زمان رفتار پخت نمونه‌ها مطالعه شد. آزمون سرعت سوزش (UL-94 HB) طبق استاندارد ASTM D 635 انجام گرفت. در این آزمون، شعله‌ای به طول ۲ cm به مدت ۳۰ s زیر یک طرف نمونه آزمون (با ابعاد ۱۳۰×۱۳×۳ mm³) افقی، قرار گرفته و سپس از آن دور می‌شود. در این مرحله، اگر نمونه شعله‌ور شود و تا فاصله ۲۵ mm از لبه بسوزد، زمان سنج روشن و زمان سوختن نمونه تا رسیدن شعله به فاصله ۱۰۰ mm از لبه ثبت شده و محاسبات لازم انجام می‌شود. در غیر این حالت عددی گزارش نمی‌شود. برای محاسبه سرعت سوزش، فاصله مربوط (۷۵ mm) بر زمان سوختن نمونه تقسیم می‌شود.

تجزیه گرم‌وزن‌سنجی برای اندازه‌گیری تغییرات وزن نمونه به‌عنوان تابعی از دما به‌کار می‌رود. تغییرات وزن نمونه‌ها با دستگاه Polymer Laboratories TGA اندازه‌گیری شد. تمام نمونه‌ها با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min از دمای محیط تا حدود ۶۰۰°C در جو نیتروژن بررسی شدند. مقادیر $T_{5\%}$ (دمایی که در آن وزن نمونه به ۹۵٪ وزن اولیه می‌رسد)، T_{max} (دمایی که در آن حداکثر سرعت تخریب اتفاق می‌افتد)، T_{final} (دمای نهایی که در آن نمونه به وزن ثابتی می‌رسد) و نیز مقدار زغال باقی‌مانده از آزمون TGA برای هر نمونه استخراج شد.

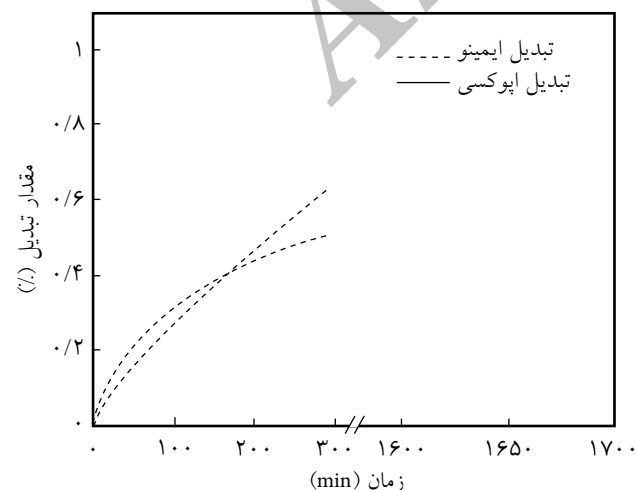
شاخص حدی اکسیژن یا LOI براساس استاندارد ASTM D2863 معین شد. در این آزمون، نمونه با ابعاد ۱۵۰×۵۰×۳ mm³ به شکل عمودی در مرکز ستون شیشه‌ای قرار می‌گیرد. غلظت اکسیژن در

در نمونه وینیل استر، پیک‌های مشخصه 943 cm^{-1} (متاکریلات)، 910 cm^{-1} (استیرن) و پیک مرجع 1510 cm^{-1} بررسی شدند. برای نمونه اپوکسی نیز سه پیک مشخصه 915 cm^{-1} (اپوکسی) و 1650 cm^{-1} (ایمینو) و پیک مرجع 830 cm^{-1} بررسی شدند [9-7].

در دو نمونه ارتو و ایزو، پیک مربوط به پیوند دوگانه مالئیک اسید مشاهده شد و طیف‌های رسم شده از تغییرات این پیک در عدد موجی 1645 cm^{-1} به دست آمدند. در نمونه وینیل استر، تغییرات پیک مشخصه متعلق به متاکریلات در 945 cm^{-1} بررسی شد و در نمونه اپوکسی نیز دو پیک مربوط به اپوکسی در 912 cm^{-1} و ایمینو در عدد موجی 1685 cm^{-1} دیده شدند. برای به دست آوردن درصد تبدیل هر یک از نمونه‌ها با توجه به پیک‌های مشخصه آن، ابتدا سطح زیر پیک مربوط و پیک مرجع آن پیش از واکنش پخت محاسبه شده، سپس از تقسیم مساحت پیک مشخصه نمونه بر مساحت پیک مرجع مقدار $[A_0]$ محاسبه می‌شود. با توجه به معادله (۱) با تقسیم کردن $[A_1]$ (که مساحت پیک جذب پس از زمان t است) بر $[A_0]$ می‌توان درجه تبدیل گروه عاملی مربوط (α) را به دست آورد [10]:

$$\alpha = 1 - [A_1]/[A_0] \quad (1)$$

همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، از سه نوع مختلف رزین پلی‌استر نمونه ارتو بیشترین مقدار درصد تبدیل و نیز بیشتر سرعت تبدیل (شیب منحنی) را دارد. پس از آن این مقادیر به ترتیب متعلق به نمونه وینیل استر و ایزو بودند. با توجه به پخت محیطی معمول این سه نمونه و انجام این آزمون در دمای 80°C ، انتظار می‌رود، هر سه رزین به مقدار پخت مناسبی برسند که با توجه به شکل مشاهده می‌شود، نمونه‌های ارتو، وینیل استر و ایزو در زمان 10 min به ترتیب دارای مقدار تبدیل ۸۷، ۷۲ و ۶۸٪ است. بنابراین، نمونه‌های

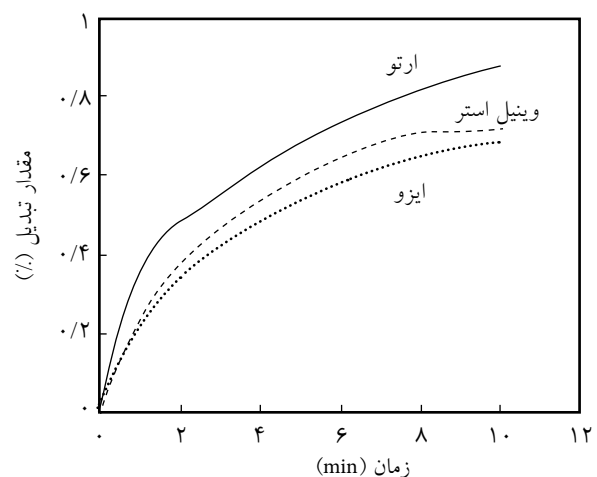


شکل ۲- درصد تبدیل برحسب زمان سامانه اپوکسی در دمای 80°C

از گرماسخت‌ها می‌شود. با افزودن 7 phr عامل پخت جامد دایسی به رزین اپوکسی، گرانیوی آن حدود 11000 cP افزایش یافته است. این ازدیاد گرانیوی ناشی از جامدبودن عامل پخت دایسی است. با اضافه کردن عامل شتاب‌دهنده AX 10 به اپوکسی، گرانیوی آن به‌طور چشمگیری افزایش یافت. این موضوع حاکی از وقوع واکنش پخت رزین اپوکسی در دمای محیط در همان زمان‌های اولیه اختلاط مواد است. در پژوهش حاضر، به دلایل کاربردی ویژه‌ای علاقه‌مندی بر این بود که از عامل پخت جامد دایسی استفاده شود. یادآور می‌شود، عمده عوامل پخت پرمصرف رزین‌های اپوکسی (آمین‌ها یا انیدریدها) ترکیباتی مایع با گرانیوی کم (حدود 200 cP) هستند که سبب می‌شوند، آمیزه‌های اپوکسی گرانیوی حدود 600 cP تا 1000 cP داشته باشند [2]. با وجود این، عموم سامانه‌های اپوکسی، گرانیوی به مراتب بیشتری نسبت به سامانه‌های پلی‌استر غیراشباع دارند. همین موضوع سبب می‌شود، فراورش آن‌ها با مشکلاتی همراه باشد. همچنین، نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد، تفاوت چشمگیری از نظر گرانیوی میان رزین‌های مختلف پلی‌استر غیراشباع (ارتو، ایزو یا وینیل استر) وجود ندارد.

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

برای به دست آوردن مقدار درصد تبدیل رزین اپوکسی و سه نوع مختلف رزین پلی‌استر غیراشباع از آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه استفاده شد. شکل‌های ۱ و ۲ نتایج طیف‌های FTIR مربوط به این رزین‌ها را نشان می‌دهند. بدین منظور برای نمونه‌های ارتو و ایزو، سه پیک مشخصه 1645 cm^{-1} (پیوند دوگانه مالئیک اسید) و 914 cm^{-1} (استیرن) و پیک مرجع آن‌ها یعنی 1735 cm^{-1} در نظر گرفته شدند.



شکل ۱- درصد تبدیل برحسب زمان رزین‌های پلی‌استر غیراشباع در دمای 80°C

در شکل ۳ و جدول ۴ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بخش اصلی کاهش وزن رزین اپوکسی در ناحیه 350°C تا 430°C رخ داده است که مربوط به تخریب گروه‌های بیس فنول A است [۱۳]. بخش اصلی کاهش وزن نمونه‌های پلی‌استر نیز مربوط به ساختار شبکه‌ای پلی‌استر و پلی‌استیرن در ناحیه 360°C تا 450°C رخ داده است [۱۴].

مقدار زغال باقی‌مانده معیاری مهم در بررسی‌های پایداری گرمایی است و در فداشونده‌ها اهمیت ویژه‌ای دارد. از این دیدگاه نتایج جدول ۴ نشان می‌دهد، رزین اپوکسی بیشترین مقدار زغال باقی‌مانده را دارد. پس از آن رزین وینیل‌استر قرار دارد و دو رزین ارتو و ایزو نیز مقدار زغال باقی‌مانده یکسان دارند. مقدار زغال یا مقدار کربن باقی‌مانده در اثر سوختن با مقدار کربن موجود در ساختار شیمیایی ماده رابطه مستقیم دارد [۱۵]. از آنجا که ساختار حلقه‌های آروماتیک غنی از کربن است، وجود این ساختار در زنجیر موجب افزایش زغال باقی‌مانده می‌شود. رزین اپوکسی و پس از آن رزین وینیل‌استر نیز به دلیل داشتن این ساختار، مقدار کربن بیشتری در مقایسه با رزین‌های ارتو و ایزو از خود برجای می‌گذارند.

در بعضی از مقالات، از دمای T_{\max} (دمای بیشینه تخریب) به عنوان شاخص و معیار پایداری گرمایی استفاده شده است [۱۱، ۱۶، ۱۷].

جدول ۳- مقادیر سرعت سوزش رزین‌های پلی‌استر و اپوکسی.

رزین	نمونه	زمان سوختن (min)	متوسط زمان سوختن (min)	سرعت سوزش (mm/min)
ارتو	۱	۵/۲	$5/1 \pm 0/1$	۱۴/۷
	۲	۵		
	۳	۵/۱۱		
ایزو	۱	۴/۷۸	$4/6 \pm 0/18$	۱۶/۳
	۲	۴/۶		
	۳	۴/۴۳		
وینیل‌استر	۱	۶/۷۱	$6/7 \pm 0/21$	۱۱/۲
	۲	۶/۵		
	۳	۶/۹۱		
اپوکسی	۱	۴/۱	$4 \pm 0/09$	۱۸/۸
	۲	۳/۹۳		
	۳	۴/۰۷		

ارتو و وینیل‌استر مناسب برای کاربردهایی است که در آن به پخت سریع‌تر با درصد تبدیل بیشتر نیاز است. با توجه به منحنی‌های مربوط به پخت نمونه اپوکسی در شکل ۴ می‌توان نتیجه گرفت، سرعت تبدیل اپوکسی خالص از رزین پلی‌استر کمتر است و پس از ۲۹۰ min پخت در دمای 80°C به درصد تبدیل ۵۰٪ و ۶۲٪ (به ترتیب مربوط به گروه اپوکسی و ایمینو) می‌رسد. برای دستیابی به پخت کامل، این نمونه به مدت ۲۴ h در دمای محیط و پس از آن به مدت ۲ h در دمای 120°C و ۲ h در دمای 140°C قرار داده شد. پس از انجام آزمون مشخص شد، درصد تبدیل‌های گروه اپوکسی و ایمینو به مقادیر ۹۴٪ و ۷۵٪ افزایش یافتند که حاکی از پخت کامل رزین اپوکسی است. تفاوت درجه تبدیل دو پیک مربوط به اپوکسی و ایمینو مؤید شرکت کردن بیشتر گروه‌های اپوکسی در پخت این رزین در مجاورت عامل شبکه‌ای‌کننده دایسی است.

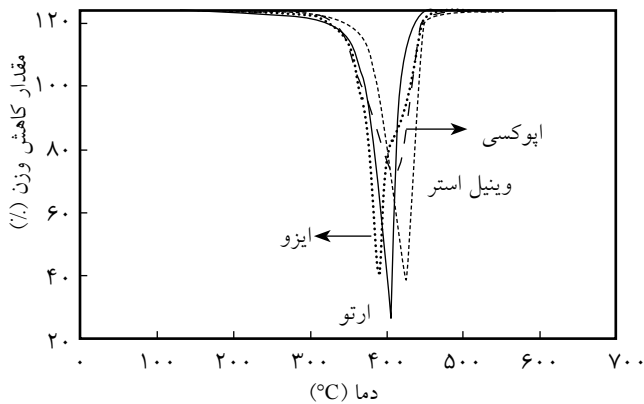
سرعت سوزش

نتایج آزمون UL-94HB (سوختن افقی) در صنعت به‌عنوان معیاری از قابلیت آتشگیری پلیمرها پذیرفته شده است. از این نتایج برای مقایسه و تأیید کیفی محصولات مختلف پلیمری به‌طور گسترده استفاده می‌شود. در این آزمون، زمان سوختن نمونه در فاصله‌ای مشخص برای محاسبه سرعت سوختن اندازه‌گیری می‌شود. هرچه زمان سوختن نمونه طولانی‌تر یا سرعت سوزش محاسبه شده کمتر باشد، نمونه مدنظر اشتعال‌پذیری کمتری دارد [۱۱]. در جدول ۳ مقدار سرعت سوزش نمونه‌های مختلف پلی‌استر و اپوکسی گزارش شده است.

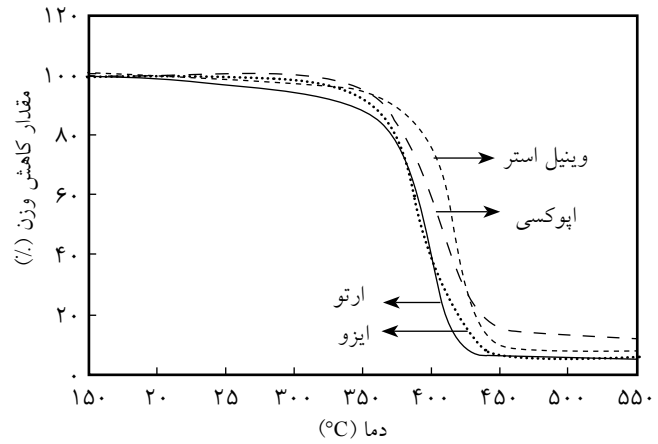
با توجه به جدول ۳، رزین‌های پلی‌استر غیراشباع سرعت سوزش کمتری نسبت به رزین اپوکسی خالص نشان دادند و از میان سه نمونه مختلف پلی‌استر کمترین سرعت سوزش متعلق به رزین وینیل‌استر است. این رزین، ساختار شیمیایی مشابه رزین اپوکسی دارد، اما با سازوکار شبکه‌ای شدن رزین‌های پلی‌استر پخت آن انجام می‌شود [۱، ۲] و اتصالات عرضی آن از نوع استیرنی است. حین انجام آزمون مشاهده شد، نمونه‌های پلی‌استر به مانند سوختن شمع مشتعل شدند، اما نمونه اپوکسی دارای رفتاری همراه با ایجاد جرقه حین سوختن بود. دود حاصل از سوختن رزین اپوکسی از نمونه‌های پلی‌استر بیشتر بود که دلیل آن وجود حلقه‌های آروماتیک بیشتر در ساختار شیمیایی رزین اپوکسی و کربن بیشتر آن است [۱۲].

تجزیه گرماوزن‌سنجی

نتایج آزمون گرماوزن‌سنجی یعنی تغییرات وزن باقی‌مانده نمونه برحسب دما برای سه نوع مختلف پلی‌استر غیراشباع و رزین اپوکسی



(ب)



(الف)

شکل ۳- دمانگاشت‌های مربوط به رزین‌های پلی‌استر و اپوکسی کاملاً پخت شده: (الف) TGA و (ب) DTG.

(اکسیژن و نیتروژن) اندازه‌گیری می‌شود که بتواند شعله نمونه را به مدت ۳ min پایدار نگاه دارد. هرچه این درصد بیشتر باشد، احتراق نمونه آزمونیه مشکل‌تر است. بنابراین، در مقایسه مقادیر شاخص حدی اکسیژن به دست آمده، نمونه‌ای که درصد LOI بیشتری دارد، از مقاومت بیشتری در برابر آتشگیری برخوردار است. افزون بر این، شاخص حدی اکسیژن با مقدار زغال باقی‌مانده پس از سوختن رابطه مستقیم دارد. به طور معمول در آمیزه‌هایی با ماتریس پلیمری و پرکننده‌های یکسان هرچه زغال باقی‌مانده یک نمونه بیشتر باشد، شاخص حدی اکسیژن آن نمونه بیشتر است. یا به عبارت دیگر آتشگیری آن نمونه سخت‌تر است. با توجه به اینکه حدود ۲۱٪ هوا را اکسیژن تشکیل می‌دهد، موادی که LOI آن‌ها بزرگ‌تر از ۲۱٪ باشد، در هوا نمی‌سوزند [۱۸]. نتایج آزمون شاخص حدی اکسیژن برای رزین‌های بررسی شده شامل نتایج تجربی (انجام آزمون LOI) و نتایج نظری در جدول ۵ آمده است. مقادیر LOI نظری با استفاده از معادله (۲) گزارش شده توسط سایر پژوهشگران [۱۹] و مقادیر درصد زغال باقی‌مانده (C) به دست آمده از آزمون TGA، محاسبه شده است:

$$LOI=17.5+0.4C \quad (2)$$

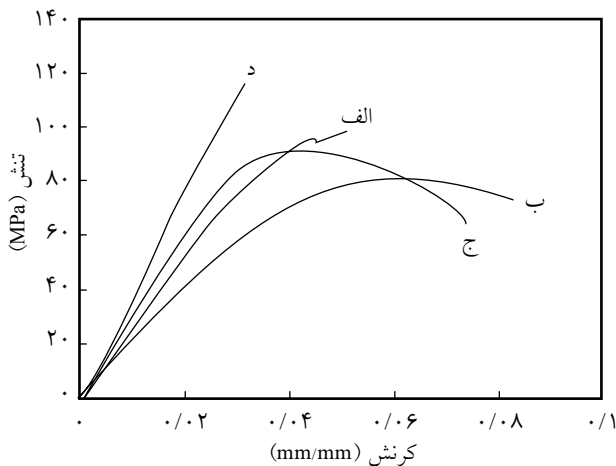
نتایج جدول ۵ نشان می‌دهد، بین رزین اپوکسی و پلی‌استرها، با اختلاف نسبتاً کمی رزین اپوکسی درصد LOI بیشتری دارد. این داده نیز با آزمون TGA (مقدار LOI نظری) تأیید شده است. از میان سه رزین مختلف پلی‌استر، نمونه‌های وینیل‌استر و ارتو مقدار شاخص حدی اکسیژن مشابهی نشان دادند، اما براساس مقادیر نظری مجدداً نمونه وینیل‌استر مقدار LOI بیشتری دارد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، رزین وینیل‌استر دارای بیشترین دمای T_{max} یعنی $425^{\circ}C$ است و پس از آن رزین اپوکسی قرار دارد و رزین ارتو نیز مشابه آن است و رزین ایزو کمترین مقدار T_{max} را دارد. از طرفی، دمایی که شروع تخریب از آن آغاز می‌شود ($T_{5\%}$)، در نمونه وینیل‌استر از دو پلی‌استر دیگر بیشتر است. حال اگر نتایج به دست آمده از سه رزین مختلف پلی‌استر بررسی شود، مشاهده می‌شود، رزین وینیل‌استر بیشترین $T_{5\%}$ ، T_{max} و کربن باقی‌مانده را دارد. این موضوع حاکی از پایداری گرمایی و مقاومت در برابر اشتعال بهتر آن در مقایسه با دو نوع دیگر پلی‌استر یعنی ارتو و ایزو براساس آزمون TGA است. بنابراین می‌توان گفت، رزین اپوکسی و پس از آن رزین وینیل‌استر پایداری گرمایی بیشتری دارند و دو رزین ارتو و ایزو رفتار مشابهی نشان می‌دهند و تفاوت شایان توجهی بین این دو رزین وجود ندارد.

شاخص حدی اکسیژن

در این آزمون حداقل غلظت اکسیژن (LOI) در مخلوطی دوجزئی جدول ۴- نتایج آزمون TGA رزین‌های پلی‌استر و اپوکسی کاملاً پخت شده.

نمونه رزین	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	T_f (°C)	مقدار کربن باقی‌مانده (%) در دمای $530^{\circ}C$
ارتو	۲۸۶	۴۰۵	۴۳۰	۵/۷
ایزو	۳۳۶	۳۹۰	۴۵۰	۵/۵
وینیل‌استر	۳۴۱	۴۲۵	۴۵۰	۷/۶
اپوکسی	۳۵۲	۴۰۴	۴۵۰	۱۲/۴



شکل ۴- منحنی‌های تنش-کرنش حاصل از آزمون خمش رزین‌های پلی‌استر و اپوکسی: (الف) ارتو، (ب) ایزو، (ج) وینیل استر و (د) اپوکسی.

منحنی‌های تنش-کرنش به دست آمده در شکل ۴ نشان داده شده است. در جدول ۶ متوسط نتایج آزمون خمش رزین‌های اپوکسی و پلی‌استر غیراشباع آمده است.

نتایج جدول ۶ نشان می‌دهد، از میان نمونه‌های پلی‌استری، رزین وینیل استر در مجموع دارای خواص خمشی یعنی مدول خمشی، استحکام، کرنش یا مقدار خمش در نقطه شکست و مقدار چقرمگی بیشتری است. رزین وینیل استر برخلاف انواع پلی‌استر ارتو و ایزو، پیوندهای دوگانه که بعداً وارد واکنش‌های شبکه‌ای شدن این رزین می‌شوند، در انتهای زنجیر قرار دارند. بنابراین، شبکه‌ای شدن فقط در انتهای زنجیر اتفاق می‌افتد. به همین دلیل مقدار اتصالات عرضی کم و رزین پخت شده از انعطاف‌پذیری بیشتری در مقایسه با پلی‌استرهای ارتو و ایزو برخوردار است. با توجه به ساختار شیمیایی رزین‌های وینیل استر، می‌توان گفت این رزین‌ها بسیاری از خواص اپوکسی‌ها را دارند، اما نسبت به رزین اپوکسی چقرمه‌ترند [۱،۲]. رزین اپوکسی همان‌طور که انتظار می‌رفت، مدول و استحکام خمشی بیشتری نسبت به رزین‌های پلی‌استر غیراشباع دارد، اما به دلیل شکننده بودن

جدول ۵- مقادیر تجربی و نظری شاخص حدی اکسیژن رزین‌های پلی‌استر و اپوکسی.

نمونه رزین	LOI تجربی (%)	LOI نظری (%)
ارتو	۱۹/۹	۱۹/۸
ایزو	۱۸	۱۹/۷
وینیل استر	۱۹/۹	۲۰/۶
اپوکسی	۲۰/۲	۲۲/۶

رزین اپوکسی همان‌طور که در آزمون TGA گفته شد، به دلیل داشتن ساختار حلقه‌ای و مقدار کربن بیشتر در مقایسه با رزین پلی‌استر غیراشباع معمولی، مقدار زغال باقی‌مانده بیشتری بر جای می‌گذارد. با توجه به اینکه شاخص حدی اکسیژن رابطه مستقیم با مقدار زغال باقی‌مانده پس از سوختن دارد [۱۹]، می‌توان نتیجه گرفت، رزین اپوکسی نسبت به نمونه‌های پلی‌استری مقدار LOI بیشتری دارد. همین موضوع با توجه به مقادیر جدول ۵ قابل مشاهده است [۱۵]. مقدار زغال باقی‌مانده پس از طی احتراق، به عنوان مانع فیزیکی در برابر نفوذ اکسیژن و گرما به پلیمر عمل کرده از ادامه تخریب آن جلوگیری می‌کند. افزون بر این، زغال مانع رسیدن ترکیبات فرار اشتعال‌پذیر حاصل از تخریب گرمایی رزین به فاز گازی نیز می‌شود [۱۲]. باید توجه داشت، با وجود اکسیژن در محیط، زغال باقی‌مانده به راحتی می‌سوزد. بنابراین در آزمون سرعت سوزش، رزین اپوکسی پایداری گرمایی بیشتری نشان نداد.

خواص مکانیکی

در پژوهش حاضر، برای بررسی خواص مکانیکی نمونه‌های مختلف از آزمون خمش استفاده شده است. با انجام این آزمون خواصی همچون استحکام خمشی، مدول، مقدار خمش تا شکست و چقرمگی (سطح زیر منحنی تنش-کرنش) قابل محاسبه است [۲۰].

جدول ۶- نتایج آزمون خمش رزین‌های پلی‌استر و اپوکسی به همراه انحراف معیار نتایج.

نمونه رزین	استحکام خمشی (MPa)	مدول خمشی (GPa)	مقدار خمش تا شکست (%)	مقدار چقرمگی (kJ/m ²)
ارتو	۸۹ ± ۱۰/۳	۲/۵ ± ۰/۴	۵/۲ ± ۱/۳۹	۳ ± ۱/۱۴
ایزو	۸۲ ± ۵/۴	۲/۱ ± ۰/۲۵	۸/۲ ± ۱/۲۸	۵ ± ۰/۸۱
وینیل استر	۹۲ ± ۱/۵	۲/۹ ± ۰/۱۳	۷/۵ ± ۰/۷	۴/۹ ± ۰/۶
اپوکسی	۱۱۶ ± ۲۰/۸	۴/۱ ± ۰/۱۳	۲/۸ ± ۰/۶	۱/۶ ± ۰/۶

به رزین وینیل استر و رزین ایزو بودند. همچنین، نمونه وینیل استر از نظر خواص گرمایی، مقاومت در برابر اشتعال و خواص مکانیکی در میان رزین‌های پلی‌استر خواص بهینه‌ای دارد. در مقایسه رزین اپوکسی با انواع پلی‌استر مشاهده شد، رزین اپوکسی سرعت سوختن بیشتری دارد، اما مقدار زغال باقی‌مانده و درصد LOI آن بیشتر است که این موضوع موجب بهبود مقاومت در برابر سوختن رزین اپوکسی می‌شود. از نتایج آزمون خمش انجام شده روی رزین‌ها مشاهده شد، رزین اپوکسی مدول و استحکام خمشی بیشتری نسبت به رزین‌های پلی‌استر دارد، اما مقدار خمش تا شکست و چقرمگی این نمونه از سه نوع مختلف پلی‌استر غیراشباع به مراتب کمتر است.

مراجع

1. Dodiuk H. and Goodman S.H., *Handbook of Thermoset Plastics*, Elsevier, 1999.
2. Beheshty M.H. and Rezadoust A.M., *Reinforced Plastics (Polymer Composites)*, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Iran, 2012.
3. Lem K. and Han C.D., Thermokinetics of Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Resins, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 175-184, 1984.
4. Caba K.D.L.A., Guerrero P., Eceiza A., and Mondragon I., Kinetic and Rheological Studies of Two Unsaturated Polyester Resins Cured at Different Temperatures, *Eur. Polym. J.*, **33**, 19-23, 1997.
5. Yang H. and Lee L.J., Comparison of Unsaturated Polyester and Vinylester Resins in Low Temperature Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 1230-1242, 2001.
6. Skrifvars M., Niemela P., Koskinen R., and Hormi O., Process Cure Monitoring of Unsaturated Polyester Resins, Vinyl Ester Resins, and Gel Coats by Raman Spectroscopy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 1285-1292, 2004.
7. Scott T.F., Cook W.D., Forsythe J.S., Bowman C.N., and Berchtold K., FTIR and ESR Spectroscopic Studies of the Photopolymerization of Vinyl Ester Resins, *Macromolecules*, **36**, 6066-6074, 2003.
8. Dean K., Cook W., Zipper M., and Burchill P., Curing Behaviour of IPNs Formed from Model VERs and Epoxy Systems: I. Amine Cured Epoxy, *Polymer*, **42**, 1345-1359, 2001.
9. Dean K., Cook W.D., and Burchill P., Curing Behaviour of IPNs Formed from Model VERs and Epoxy Systems: Part II. Imidazole-Cured Epoxy, *Polymer*, **42**, 3589-3601, 2001.
10. Zhou Y., Yang X., and Jia D., Cure Behavior of Unsaturated Polyester/Modified Montmorillonite Nanocomposites, *Polym. Int.*, **274**, 267-274, 2007.
11. Okur S., Kaya E., and Tanog M., Layered Clay/Epoxy Nanocomposites: Thermomechanical, Flame Retardancy and Optical Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 834-840, 2007.
12. Ratna D., Epoxy Composites: Impact Resistance and Flame Retardancy, *Rapra Review Report*, No.185, **16**, 2015.
13. Gibson A.G. and Mouritz A.P., *Fire Properties of Polymer Composite Materials*, Springer, Netherland, 2006.
14. Dai K., Song L., Jiang S., Yu B., Yang W., and Yuen R., Unsaturated Polyester Resins Modified with Phosphorus-Containing Groups: Effects on Thermal Properties and Flammability, *Polym. Degrad. Stabil.*, **98**, 2033-2040, 2013.
15. Morgan A.B. and Wilkie C.A., *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, Wiley, USA, 2007.
16. Jia J., Huang Z., and Qin Y., Dynamic and Mechanical Properties of Vinyl Ester/Epoxy Interpenetrating Polymer Networks, *High Perform. Polym.*, **25**, 652-657, 2013.
17. Mortaigne B., Bourbigot S., Le Bras M., Cordellier G., Baudry A., and Dufay J., Fire Behaviour Related to the Thermal Degradation of Unsaturated Polyesters, *Polym. Degrad. Stabil.*, **64**, 443-448, 1999.
18. La Rosa D., Recca A., Carter J.T., and McGrail P.T., An Oxygen Index Evaluation of Flammability on Modified Epoxy/Polyester Systems, *Polymer*, **40**, 4093-4098, 1999.

نتیجه‌گیری

مقدار خمش و چقرمگی کمتری دارد. این مسئله از ضعف‌های این رزین‌هاست و برای رفع آن مطالعات زیادی انجام شده است.

19. Van Krevelen D.W. and Nijenhuis K.Te., *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure, Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contribution*, 4th ed., Elsevier, The Netherlands, 2009.
20. Jowdar E., Beheshty M.H., and Atai M., Nano Clay Effect on Morphology, Mechanical Properties and Water Absorption of Vinyl Ester-Based Nanocomposites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **24**, 83-92, 2011.

Archive of SID