

The Fiber Effects on Curing Kinetics of Thermoset Resins

Ali Reza Ashuri Bajestani, Mehrzad Mortezaei*, and Hamid Reza Khalafi
Polymer Group, Faculty of Materials & Manufacturing Processes, Malek-e-Ashtar
University of Technology, P.O. Box:15875-1774, Tehran, Iran

Received: 17 November 2014, Accepted: 9 April 2015

Abstract

Thermoset resins are among the most widely used resins with applications in diverse industries including aerospace and automotive productions. To improve or modify specific properties such as mechanical, thermal or electrical properties, fibers are being used in the formulations of thermoset resins. In this paper, we discuss the effect of fiber on the curing kinetics of thermosetting resins from chemical and physical points of view. From the physical point of view, the heat capacity and thermal conductivity of a resin are changed due to the presence of fibers, and the fibers prevent the flow and dynamics of molecular functional groups by creating a physical barrier. By investigating the effects of fibers chemically, we can see that starching of the fibers, presence of a binding agent; its type and its amount change the curing kinetics of the thermoset resins. The remarkable aspect of the silane coupling agents is that it can create a curing gradient from the surface of the fibers into the bulk of the resin. In conclusion, we may add that in the presence of fibers, the resin activation energy is dropped and the curing reaction begins earlier, at lower temperatures and proceeds with a lower maximum rate.

Keywords

composite,
thermoset resins,
fiber,
coupling agent,
curing kinetics

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mhrmorteza@gmail.com

اثر وجود الیاف بر سینتیک پخت رزین‌های گرماسخت

علیرضا عاشوری بجستانی، مهرزاد مرتضایی*، حمیدرضا خلفی
تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع مواد و فرایندهای ساخت، گروه پلیمر،

صندوق پستی ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵

دریافت: ۱۳۹۳/۸/۲۶، پذیرش: ۱۳۹۴/۱/۲۰

رزین‌های گرماسخت از جمله پرکاربردترین رزین‌های مصرفی در صنایع مختلف از جمله هوافضا و خودرو هستند. برای بهبود یا تقویت خاصیت ویژه‌ای از خواص مکانیکی، گرمایی یا الکتریکی، از الیاف در فرمول‌بندی رزین‌های گرماسخت استفاده می‌شود. در این مقاله، به بررسی اثر وجود الیاف بر سینتیک پخت رزین‌های گرماسخت با دو دیدگاه فیزیکی و شیمیایی پرداخته می‌شود. از دیدگاه فیزیکی، وجود الیاف باعث تغییر ظرفیت گرمایی و رسانندگی گرمایی رزین شده و با ایجاد ممانعت فیزیکی، از جریان یافتن و تحرک مولکولی گروه‌های عاملی جلوگیری می‌کند. با بررسی اثر وجود الیاف از دیدگاه شیمیایی مشاهده می‌شود، مقدار آهارزنی الیاف، استفاده از عامل اتصال و نیز نوع و مقدار عامل اتصال تغییراتی در سینتیک پخت رزین‌های گرماسخت ایجاد می‌کند. نکته قابل توجه این است که وجود عوامل اتصال سیلانی باعث به وجود آمدن گرادیان سرعت پخت از سطح الیاف به سمت توده رزین می‌شود. در پایان، با جمع‌بندی مطالعات انجام شده می‌توان گفت با وجود الیاف، انرژی فعال‌سازی رزین کاهش می‌یابد، واکنش پخت رزین در دما یا زمان‌های کمتر آغاز می‌شود و با بیشینه سرعت کمتری نیز پیش می‌رود.

بسپارش
فصلنامه علمی-ترویجی
سال پنجم، شماره ۴،
صفحه ۶۶-۷۵، ۱۳۹۴
ISSN: 2252-0449

چکیده



علیرضا عاشوری بجستانی



مهرزاد مرتضایی



حمیدرضا خلفی

واژگان کلیدی

کامپوزیت،
رزین‌های گرماسخت،
الیاف،
عامل اتصال،
سینتیک پخت

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mhrmorteza@gmail.com

مقدمه

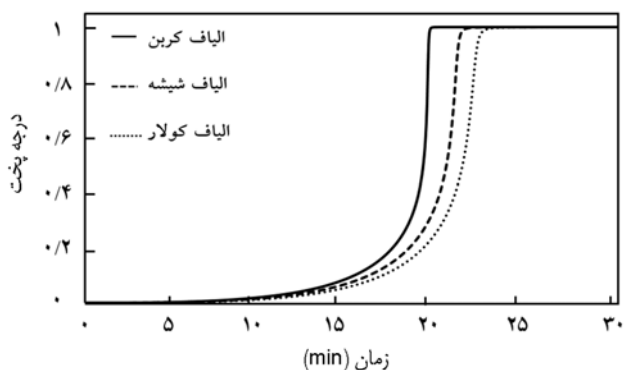
رزین‌های گرماسخت استفاده شده در ساخت قطعات کامپوزیتی، به دلیل استحکام و سفتی ویژه زیاد در مقایسه با مواد فلزی کاربرد بسیاری در صنایع مختلف از جمله هوافضا، ساختمانی و نظامی پیدا کرده‌اند. مهم‌ترین رزین‌های گرماسخت عبارت از رزین‌های پلی‌استر، وینیل استر، اپوکسی، فنولی و پلی‌ایمید هستند. افزون بر ساخت قطعات کامپوزیتی، برای بهبود یا تقویت خاصیت ویژه‌ای از خواص گرمایی یا الکتریکی، در فرمول‌بندی رزین‌های گرماسخت از الیاف یا نانوالیاف نیز استفاده می‌شود [۱،۲].

خواص فیزیکی رزین‌های گرماسخت به مقدار درجه پخت وابسته بوده که خود با شرایط پخت، دما و زمان مرتبط است. در نتیجه بررسی مشخصه‌های سینتیکی واکنش پخت برای دستیابی به رزینی گرماسخت با خواص فیزیکی کنترل شده و شرایط پخت بهینه، اهمیت ویژه‌ای دارد [۳،۴].

تاکنون مطالعات بسیاری روی سینتیک پخت رزین‌های گرماسخت [۵-۸] انجام شده است. در اکثر این مطالعات، با استفاده از نتایج آزمایش‌های تجزیه گرمایی به کمک دستگاه گرماسنج پوششی تفاضلی (DSC)، درجه پخت تنها به عنوان تابعی از نوع رزین، دمای پخت و مدت زمان قرارگیری در دمای پخت با روش برازش مدل می‌شود. در ابتدا، برخی با تصور اینکه تنها رزین در مجموعه‌ای متشکل از رزین و الیاف پخت می‌شود، نتایج حاصل از گرماسنجی پوششی تفاضلی رزین خالص را برای پیش‌بینی و کنترل سینتیک پخت کامپوزیت‌ها و رزین‌های دارای الیاف استفاده کردند. با گذشت زمان و با توجه به اختلاف میان پیش‌بینی انجام شده و نتایج تجربی، توجه پژوهشگران بسیاری به اثر وجود الیاف بر سینتیک پخت رزین‌های گرماسخت جلب شد [۹-۱۱]. در این مقاله، اثر وجود الیاف بر سینتیک پخت رزین‌های گرماسخت از دو جنبه تحلیل و بررسی می‌شود. اول، اثر وجود فیزیکی الیاف به واسطه ممانعت‌های فضایی، تغییر ظرفیت گرمایی ویژه و رسانندگی گرمایی رزین و دوم واکنش‌های شیمیایی که به سبب وجود الیاف در فصل مشترک میان رزین و الیاف اتفاق می‌افتد.

اثر وجود فیزیکی الیاف بر سینتیک پخت تغییر ظرفیت گرمایی ویژه رزین

وجود الیاف باعث تغییر ظرفیت گرمایی ویژه رزین می‌شود. اگر رزین تقویت شده با الیاف، یک سامانه حجم کنترل فرض شود که با گرمای وارد شده از محیط (مثلاً گرمای گرم‌خانه) در تبادل گرما قرار دارد، آنگاه چگالی و ظرفیت گرمایی ویژه این مجموعه، شامل



شکل ۱- نمودار درجه پخت بر حسب زمان برای رزین اپوکسی تقویت شده با سه نوع الیاف مختلف [۱۳].

الیاف و رزین، به شکل زیر محاسبه می‌شوند [۱۲]:

$$\rho = \phi \cdot \rho_F + (1 - \phi) \rho_R \quad (1)$$

$$c = \frac{\rho_R}{\rho_P} (1 - \phi) C_R + \phi \frac{\rho_F}{\rho_P} C_F \quad (2)$$

که در این معادلات، ρ چگالی رزین تقویت شده با الیاف، ρ_R چگالی رزین خالص، ρ_F چگالی الیاف، ϕ کسر حجمی الیاف، C ظرفیت گرمایی ویژه رزین تقویت شده با الیاف، C_R ظرفیت گرمایی ویژه رزین و C_F ظرفیت گرمایی ویژه الیاف است. با توجه به این معادلات می‌توان گفت، نوع الیاف استفاده شده بر سینتیک پخت رزین اثر می‌گذارد. در شکل ۱ درجه پخت بر حسب زمان قرارگیری در گرم‌خانه برای سه نوع الیاف کربن، شیشه و کولار رسم شده است.

مقادیر چگالی و ظرفیت گرمایی رزین تقویت شده، متأثر از نوع الیاف است. در جدول ۱ مقادیر چگالی و ظرفیت گرمایی ویژه برای سه نوع الیاف شیشه، کربن و کولار آمده است.

واکنش پخت رزین اپوکسی گرماسخت، اما شروع واکنش، نیاز به

جدول ۱- مقادیر چگالی و ظرفیت گرمایی ویژه برای الیاف مختلف [۱۴،۱۵].

نوع الیاف	چگالی (g/cm^3)	ظرفیت گرمایی ویژه (cal/gK)	رسانندگی گرمایی (cal/cmsK)
شیشه	۲/۵	۰/۱۸	$۲/۳۹ \times ۱۰^{-۳}$
کربن	۱/۷۶	۰/۱۹	$۳/۵۸ \times ۱۰^{-۲}$
کولار	۱/۴۴	۰/۳۴	$۹/۵۵ \times ۱۰^{-۵}$

$$\dot{q} = \rho_R V_R H_T \frac{d\alpha}{dt} \quad (3)$$

در این معادله \dot{q} سرعت گرمای حاصل از واکنش پخت، ρ_R چگالی رزین اپوکسی، V_R حجم رزین اپوکسی، H_T آنتالپی واکنش پخت و $d\alpha/dt$ سرعت واکنش پخت است. همچنین، با توجه به کمتر بودن ظرفیت گرمایی رزین اپوکسی نسبت به الیاف شیشه، افزایش کسر حجمی الیاف، ظرفیت گرمایی رزین تقویت شده با الیاف را نیز افزایش می‌دهد و در نتیجه این رزین گرمای کمتری برای افزایش دما نیاز دارد.

تغییر رسانندگی گرمایی رزین

همان‌طور که در جدول‌های ۱ و ۲ مشاهده می‌شود، رسانندگی گرمایی رزین و الیاف نیز با یکدیگر متفاوت است. این نکته، به ویژه هنگامی که اندازه قطعه تولیدی بزرگ باشد، نقش خود را بیشتر نشان می‌دهد. به نحوی که ممکن است، دمای نقاط مختلف قطعه تولیدی (مثلاً مرکز قطعه)، با توجه به تفاوت رسانندگی گرمایی رزین و الیاف، زودتر یا دیرتر افزایش یابد. بدین ترتیب، بر سینتیک پخت رزین اثر بگذارد. رسانندگی گرمایی مجموعه شامل الیاف و رزین نیز از معادله (۴) محاسبه می‌شود [۱۲]:

$$k = \phi k_F + (1 - \phi) k_R \quad (4)$$

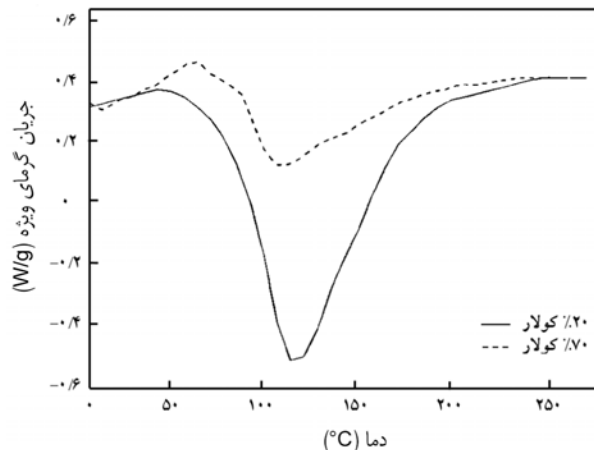
که در این معادله، k رسانندگی گرمایی رزین تقویت شده با الیاف، k_R رسانندگی گرمایی رزین، k_F رسانندگی گرمایی الیاف است.

ممانعت فیزیکی

مشخصات فیزیکی دو نمونه از یک نوع الیاف شیشه با شرایط ابعادی متفاوت در جدول ۳ آورده شده است. لازم به ذکر است، برای بررسی اثر ممانعت فیزیکی الیاف بر سینتیک پخت رزین چگالی، کسر حجمی به کار برده شده، مقدار و نوع عامل پخت رزین و عامل اتصال و سایر پارامترهای موجود یکسان در نظر گرفته شده است.

در شکل ۳ تغییرات سرعت پخت بر حسب زمان برای رزین پلی‌استر تقویت شده با دو نمونه از الیاف شیشه با مشخصات موجود در جدول ۳ رسم شده است.

همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، افزایش مساحت سطح الیاف باعث شروع زودتر واکنش پخت و کاهش بیشینه سرعت پخت می‌شود. با افزایش مساحت سطح الیاف، رزین روی



شکل ۲- منحنی جریان گرما بر حسب دما برای کامپوزیت اپوکسی- کولار [۱۷].

تامین انرژی فعال‌سازی دارد. مطابق معادله (۲) و همچنین جدول ۱، با افزایش مقدار ظرفیت گرمایی الیاف، ظرفیت گرمایی رزین اپوکسی تقویت شده با الیاف بیشتر می‌شود که در نتیجه نیاز به گرمای بیشتری برای آغاز واکنش پخت دارد. از سوی دیگر با آغاز واکنش پخت، رزین اپوکسی گرما آزاد می‌کند. مقدار رزین بر مقدار گرمای آزاد شده اثر مستقیم دارد. بنابراین در وزن ثابتی از رزین تقویت شده با الیاف، با افزایش چگالی الیاف و به تبع آن کاهش مقدار رزین، گرمای کمتری آزاد و پخت دیرتر انجام می‌شود [۱۶]. به جز اثر نوع الیاف استفاده شده، کسر حجمی الیاف نیز بر فرایند پخت اثرگذار است. در شکل ۲ منحنی جریان گرما بر حسب دما برای کامپوزیت اپوکسی- کولار نشان داده شده است.

هرچه کسر حجمی الیاف افزایش یابد، درجه پخت رزین تقویت شده با الیاف در زمان‌های بیشتری به درجه مشخصی می‌رسد. دلیل آن است که واکنش پخت رزین اپوکسی گرماسخت و با افزایش کسر حجمی الیاف گرمای ناشی از واکنش پخت کاهش می‌یابد. سرعت گرمای حاصل از واکنش پخت مطابق معادله (۳) است [۱۸-۲۰]:

جدول ۲- مقادیر چگالی، ظرفیت گرمایی ویژه و رسانندگی گرمایی برای رزین‌های گرماسخت مختلف [۲۱، ۲۲].

نوع الیاف	چگالی (g/cm ³)	ظرفیت گرمایی ویژه (cal/gK)	رسانندگی گرمایی (cal/cmsK)
اپوکسی	۱/۱۳	۰/۲۰	۳/۵۷×۱۰ ^{-۴}
پلی‌استر	۱/۸۳	۰/۲۶	۳/۸۲×۱۰ ^{-۴}
فنولی	۱/۵۸	۰/۱۸	۴/۷۸×۱۰ ^{-۴}

اثر واکنش‌های شیمیایی در سطح مشترک الیاف و رزین بر سینتیک پخت

آهارزنی الیاف

برای جلوگیری از ساییده شدن الیاف به یکدیگر و همچنین افزایش استحکام قطعه تولیدی، سطح الیاف آهار زده می‌شود. ماده آهار از چهار جزء تشکیل می‌شود [۲۹]:

- ۱- عامل اتصال برای بهبود پیوند میان الیاف و رزین،
- ۲- پلیمر تشکیل دهنده فیلم برای در کنار هم قرار دادن الیاف، مانند امولسیون‌های پلی‌وینیل استات،
- ۳- روان کننده برای جلوگیری از سایش بین الیاف مانند اسید چرب و
- ۴- سایر مواد افزودنی، مانند مواد ضدالکتريسيته ساکن.

مقدار آهارزنی الیاف بر سینتیک پخت رزین‌های گرماسخت اثرگذار است. در شکل ۴ منحنی جریان گرما بر حسب زمان، برای چند نمونه از رزین وینیل استر تقویت شده با الیاف کربن با درصد‌های آهارزنی متفاوت نشان داده شده است. باید توجه داشت، شکل ۴ مقدار الیاف تمام نمونه‌ها با یکدیگر یکسان بوده است.

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش درصد آهارزنی الیاف، گرمای تولید شده در حین واکنش پخت افزایش می‌یابد. در واقع، افزایش آهارزنی نقشی همانند افزودن آغازگر به فرمول‌بندی رزین دارد [۳۰]. افزایش آهارزنی می‌تواند به شکل افزایش ضخامت یا حجم عوامل اتصال، عوامل ترک‌کننده و غیره باشند.

عامل اتصال سیلانی

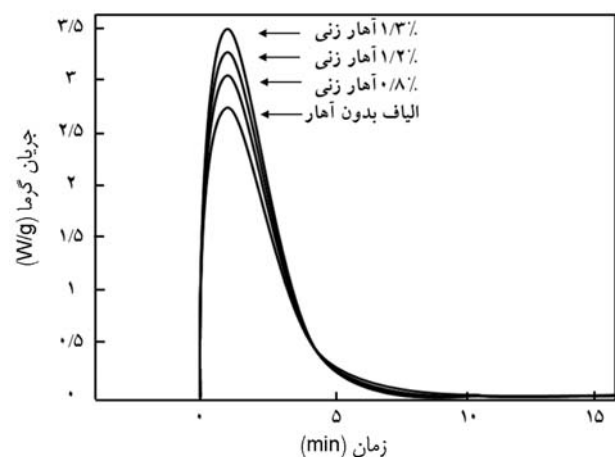
عامل اتصال به طور ویژه مولکول کوچکی است که از یک سو با

جدول ۳- مشخصات فیزیکی دو نمونه الیاف شیشه استفاده شده برای تقویت رزین پلی‌استر [۲۳].

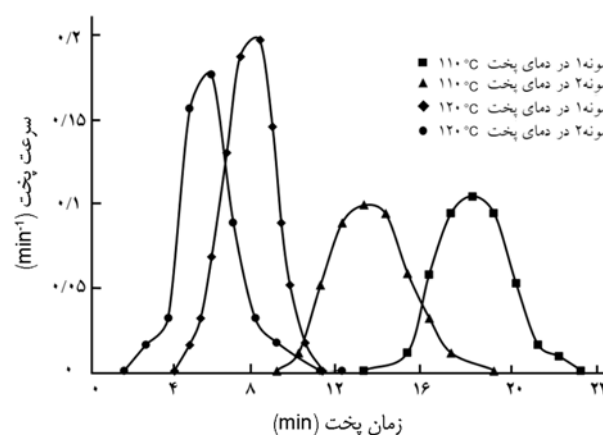
نمونه	الیاف شیشه	طول الیاف (cm)	قطر الیاف (cm)	مساحت سطح الیاف (cm ²)
۱	A	$1/588 \times 10^{-1}$	$2/286 \times 10^{-3}$	$6/938 \times 10^3$
۲	B	$7/925 \times 10^{-2}$	$1/346 \times 10^{-3}$	$1/209 \times 10^4$

سطح بزرگ‌تری آغشته شده و سطح بیشتری برای واکنش پخت در دسترس قرار می‌گیرد. همچنین، پدیده مزبور می‌تواند به دلیل افزایش سطح واکنش عامل اتصال پوشش یافته روی الیاف با رزین باشد که در قسمت بعد بدان پرداخته می‌شود. از زاویه‌دیگری نیز می‌توان به تحلیل نتایج شکل ۳ پرداخت. وجود الیاف و افزایش سطح آن‌ها، از جریان یافتن و تحرک مولکولی گروه‌های اپوکسی و آمینی جلوگیری می‌کند. این موضوع باعث کاهش بیشینه سرعت واکنش و گرمای نهایی واکنش می‌شود. همچنین می‌توان گفت، زمانی که واکنش نفوذ کنترل حکم فرماست، سرعت واکنش رزین تقویت شده سریع‌تر از رزین خالص کاهش می‌یابد [۲۴، ۲۵].

الیاف نقشی همانند کاتالیزور در واکنش پخت داشته و باعث کاهش انرژی فعال‌سازی مورد نیاز واکنش پخت می‌شود که در نتیجه این امر واکنش‌های پخت زودتر از رزین خالص آغاز می‌شود [۲۶-۲۸]. همچنین با افزایش دمای پخت رزین نیز انرژی فعال‌سازی لازم برای شروع واکنش پخت سریع‌تر تامین می‌شود. در نتیجه این دو موضوع، همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، با افزایش دمای پخت اختلاف میان دو نمونه با مساحت سطح الیاف متفاوت بسیار اندک می‌شود.




شکل ۴- دمانگاشت پخت هم‌دما برای رزین وینیل استر تقویت شده با الیاف کربن [۳۰].



شکل ۳- تغییرات سرعت پخت بر حسب زمان برای رزین پلی‌استر تقویت شده با الیاف شیشه با ابعاد متفاوت [۲۳].

جدول ۴- مشخصات چند نمونه سیلان استفاده شده به عنوان عامل اتصال [۲۹،۳۱،۳۳].

نام شیمیایی	نام تجاری	ساختار شیمیایی	نوع پلیمر
۷- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان	AMEO	$H_2N(CH_2)_3SiO(C_2H_5)_3$	اپوکسی، فنولی، رزین‌های ملامین و ...
۷- گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان	GLYMO		اپوکسی، فنولی، رزین‌های ملامین، پلی استر غیر اشباع، پلی سولفید و ...
وینیل تری اتوکسی سیلان	VTEO	$H_2C=CHSi(OC_2H_5)_3$	پلی استر غیر اشباع، پلی اولفین‌ها و ..

شروع زودتر فرایند پخت رزین می‌شود. همچنین، در این حالت بیشینه سرعت پخت رزین کاهش می‌یابد [۲۳،۳۳].

وجود عوامل اتصال سیلانی باعث به وجود آمدن گرادیان سرعت پخت از سطح الیاف به سمت توده رزین می‌شود. از روش‌های مشاهده این گرادیان انجام آزمون FTIR است. گنزالز- بنیتو در سال ۲۰۰۳ [۳۴] گرادیان سرعت پخت رزین اپوکسی بر پایه بیس فنول A از سطح الیاف شیشه را بررسی کرد. در طرح ۴ ساختار رزین اپوکسی بر پایه بیس فنول A نشان داده شده است که گروه‌های فنیل، هیدروکسیل و اپوکسید در ساختار آن مشخص است.

در شکل ۶ نسبت جذب گروه هیدروکسیل به گروه فنیل در رزین اپوکسی بر حسب زمان پخت و در فاصله‌های مختلف از سطح الیاف شیشه رسم شده است.

همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، پیش از آغاز واکنش پخت به نظر می‌رسد، غلظت گروه‌های هیدروکسیل نزدیک سطح

سطح الیاف واکنش می‌دهد و از سوی دیگر، برهم‌کنش با مواد رزین را افزایش می‌دهد. عامل اتصال باعث بهبود چشمگیر چسبندگی میان الیاف و رزین می‌شود. معمولاً این مواد ترکیبات آلی سیلیکونی یا سیلان‌ها هستند.

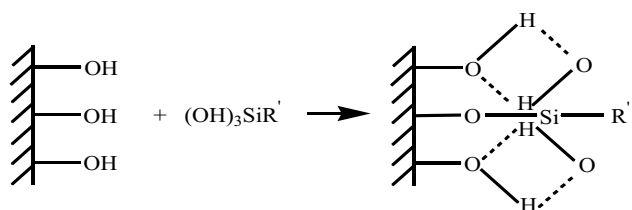
سیلان‌ها ترکیباتی با ساختار کلی $R'-Si-(OR)_3$ هستند. انتخاب نوع سیلان بستگی به رزینی دارد که قرار است الیاف با آن رزین ترکیب شود [۲۹]. در جدول ۴ مشخصات چند نمونه از ترکیبات سیلانی استفاده شده برای رزین‌های گرماسخت آورده شده است. سازوکار کلی عمل سیلان‌ها را در سه مرحله می‌توان خلاصه کرد [۲۹]:

الف- آبکافت سیلان (طرح ۱)،

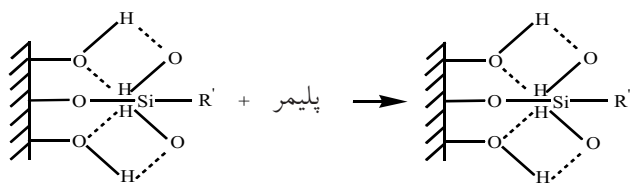
ب- واکنش سیلانول با سطح ماده معدنی (طرح ۲) و

ج- واکنش سطح ماده معدنی سیلانی با پلیمر (طرح ۳).

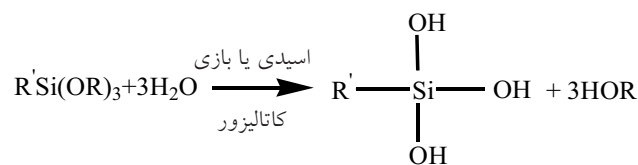
گروه عاملی آلی سیلوکسان با رزین واکنش می‌دهد. انتخاب نوع این عامل در مقدار چسبندگی به رزین موثر است. همان‌طور که در مقدمه نیز بدان اشاره شد، دلایل و تحلیل‌های متفاوتی از نحوه اثر وجود الیاف بر سینتیک پخت رزین‌های گرماسخت وجود دارد. از مهم‌ترین این دلایل اصلاح سطح الیاف به وسیله عامل اتصال سیلانی است. برای بررسی بهتر این موضوع، در شکل ۵ تغییرات سرعت پخت بر حسب زمان برای دو نمونه از رزین پلی استر با درصد یکسان الیاف شیشه نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، اصلاح سطح الیاف شیشه با سیلان باعث



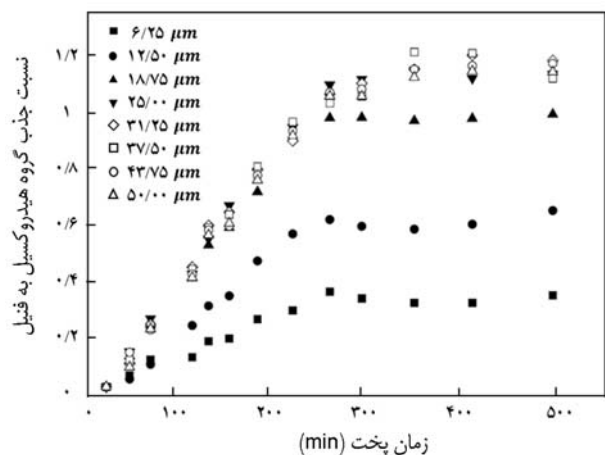
طرح ۲- واکنش سیلانول با سطح الیاف [۲۹].



طرح ۳- واکنش سطح الیاف سیلانی شده با پلیمر [۲۹].



طرح ۱- آبکافت سیلان [۲۹].



شکل ۶- نسبت جذب گروه هیدروکسیل به فنیل در رزین اپوکسی بر حسب زمان پخت و در فاصله‌های مختلف از سطح الیاف شیشه [۳۴].

مطابق معادله (۸) است [۴۲]:

$$k_i = A_i e^{\frac{-Ea_i}{RT}}; i=1,2 \quad (8)$$

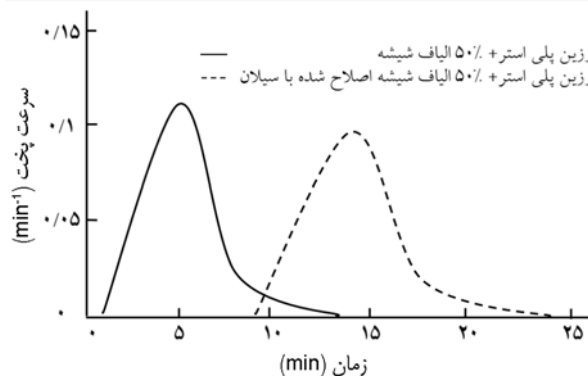
که در این معادله، A ضریب پیش‌نمایی، Ea انرژی فعال‌سازی، R ثابت جهانی قانون گازها و T دمای مطلق هستند.

هانگ و همکاران در سال ۱۹۹۷ [۴۳]، به بررسی اثر نوع سیلان اعمال شده روی سطح الیاف شیشه بر سینتیک پخت رزین اپوکسی پرداختند که در آن پارامترهای سینتیک پخت با استفاده از آزمون گرماسنجی پوشی تفاضلی و بر اساس مدل درجه n برای سه نوع سیلان متفاوت به دست آمد (جدول ۵).

انرژی فعال‌سازی، نمای واکنش و گرمای واکنش با نوع سیلان تغییر می‌کند که این به دلیل نوع واکنش‌های هر یک از سیلان‌هاست [۴۳].

مقایسه بین اثر افزودن پرکننده و الیاف بر سینتیک پخت

شاید این نکته به ذهن برسد که اثرگذاری الیاف بر سینتیک پخت رزین همانند پرکننده‌هاست. در شکل ۷ تغییرات درجه پخت برای رزین پلی‌استر خالص، همراه با کربنات کلسیم و الیاف شیشه نشان



شکل ۵- تغییرات سرعت پخت بر حسب زمان برای دو نمونه رزین پلی‌استر تقویت شده با الیاف شیشه [۲۳].

الیاف بیشتر باشد (به دلیل وجود عوامل سیلانی) اما با شروع فرایند پخت غلظت گروه‌های هیدروکسیل از سطح الیاف به سمت توده رزین افزایش می‌یابند. این مطلب نیز بار دیگر اثر عامل اتصال را بر سینتیک پخت رزین نشان می‌دهند [۳۴].

نوع سیلان

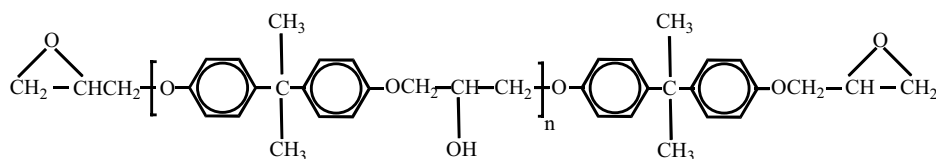
مدل‌های تجربی بسیاری برای توصیف سینتیک پخت رزین‌های گرماسخت پیشنهاد شده‌اند که معروف‌ترین آن‌ها مدل درجه n (معادله ۵)، مدل سیستاک-برگرن (معادله ۶) و مدل کمال (معادله ۷) است [۴۱-۳۶]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1-\alpha)^n \quad (5)$$

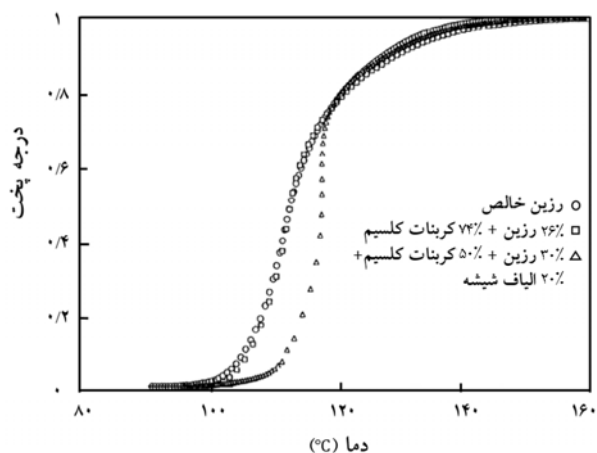
$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1\alpha^m(1-\alpha)^n \quad (6)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (7)$$

در این معادلات α درجه پخت، k_1 و k_2 ثابت‌های سرعت و n و m نماهای واکنش پخت هستند. برای سامانه‌های اپوکسی، مدل ارائه شده به وسیله کمال و سرور (معادله ۷) بسیار مورد توجه واقع شد. مهم‌ترین تفاوت این مدل صفر نبودن سرعت واکنش شروع است. همچنین، معادله ثابت سرعت بر اساس معادله آرنیوس،



طرح ۴- رزین اپوکسی بر پایه بیس فنول A [۳۵].



شکل ۷- تغییرات درجه پخت بر حسب دما برای رزین پلی‌استر غیراشباع با فرمول‌بندی مختلف [۴۴].

همچنین، اگر رزین و الیاف یک مجموعه حجم کنترل فرض شود، وجود الیاف باعث کاهش مقدار رزین و تغییر ظرفیت گرمایی و رسانندگی گرمایی رزین می‌شود. هر چند تحلیل‌های متفاوتی برای نوع اثرگذاری الیاف بر سینتیک پخت رزین‌های گرماسخت وجود دارد، اما به طور کلی با وجود الیاف، انرژی فعال‌سازی کاهش می‌یابد، واکنش پخت رزین در دما یا زمان‌های کمتر آغاز می‌شود و با بیشینه سرعت کمتری پیش می‌رود.

با توجه به مطالب بیان شده در این مقاله باید گفت، تنها با بررسی سینتیک پخت رزین‌های گرماسخت، نمی‌توان فرایندهای پخت رزین‌های تقویت‌شده یا کامپوزیت‌ها را کنترل کرد. بنابراین، نحوه اثرگذاری وجود الیاف بر سینتیک پخت رزین‌های گرماسخت از موضوعاتی است که می‌تواند مطالعات آتی پژوهشگران عرصه پلیمر، به‌ویژه کامپوزیت را به سمت خود سوق دهد.

مراجع

1. Yousefi A. and Lafleur P.G., The Effects of Cobalt Promoter and Glass Fibers on the Curing Behavior of Unsaturated Polyester Resin, *J. Vinyl. Addit. Technol.*, **3**, 157-169, 1997.
2. Aussawasathien D. and Sancaktar E., Effect of Non-Woven Carbon Nanofiber Mat Presence on Cure Kinetics of Epoxy Nanocomposites, *Macromol. Symp.*, **264**, 26-33, 2008.
3. Jin Soo K., Paldal G. and Dai Gil L., Development of an Autoclave Cure Cycle with Cooling and Reheating Steps for Thick Thermoset Composite Laminates, *J. Compos. Mater.*,

جدول ۵- پارامترهای سینتیک پخت برای سه نمونه با عامل اتصال متفاوت [۴۳].

n	Ln A (s ⁻¹)	E (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	عامل اتصال	نمونه
۱/۱	۲۱/۹	۱۰۰/۳	۹۱/۶	AEAPS	۱
۱	۲۰/۵	۹۵/۶	۸۶/۴	VBAPS	۲
۱/۲	۲۲/۵	۱۰۲/۲	۹۷/۴	GPS	۳

داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، نمودارهای رزین‌های خالص و ترکیب شده با کربنات کلسیم تا مقدار زیادی به یکدیگر نزدیک است. با افزودن الیاف شیشه، واکنش‌های پخت در دمای بیشتری آغاز می‌شود. اما در نهایت، در درجه پخت‌های زیاد این تفاوت کمتر به نظر می‌رسد. این تفاوت موجود میان دو نمودار می‌تواند به دلیل وجود ترکیبات سیلان بر سطح الیاف شیشه باشد [۴۴].

نتیجه‌گیری

در این مقاله به بررسی دلایل و نوع اثر وجود الیاف بر سینتیک پخت رزین‌های گرماسخت با دو دیدگاه فیزیکی و شیمیایی پرداخته و نشان داده شد که نوع و مقدار ترکیبات سیلانی استفاده شده در اصلاح سطح الیاف اثر بسزایی بر سینتیک پخت رزین دارد. از سوی دیگر، وجود فیزیکی الیاف و ایجاد ممانعت فیزیکی، از جریان یافتن و تحرک مولکولی گروه‌های اپوکسی و آمینی جلوگیری می‌کند.

31, 2264-2281, 1997.

4. Reso D., Cascaval C.N., Mustata F., and Ciobanu C., Cure Kinetics Epoxy Resins Studied by Nonisothermal DSC Data, *Thermoch. Acta*, **383**, 119-127, 2002.
5. Prime R.B. and Sacher E., Kinetics of Epoxy Cure: 2. The System Bisphenol-A Diglycidyl Ether/Polyamide, *Polymer*, **13**, 455-458, 1972.
6. Keenan M.R., Autocatalytic Cure Kinetics from DSC Measurements: Zero Initial Cure Rate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**,

- 1725-1734, 1987.
7. Boey F.Y.C. and Qiang W., Experimental Modeling of the Cure Kinetics of an Epoxy-Hexaanhydro-4-Methylphthalic Anhydride (MHHPA) System, *Polymer*, **41**, 2081-2094, 2000.
 8. Jubslip C., Punson K., Takeichi T., and Rimdusit S., Curing Kinetics of Benzoxazine- Epoxy Copolymer Investigated by Non-Isothermal Differential Scanning Calorimetry, *Polym. Degrad. Stabil*, **95**, 918-924, 2010.
 9. Mijovic J., Cure Kinetics of Neat Versus Reinforced Epoxies, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1177-1187, 1986.
 10. Panchaipetch P., Dsouza N.A., Brostow W., Akinay A.E., and Reed J., Effects of Glass Fibers and Polypropylene/Glass Fiber Hybrid Fibers on the Kinetics and Mechanical Properties of Epoxy Composites, *Polym. Compos.*, **22**, 32-41, 2001.
 11. Allaoui A. and Elbounia N., How Carbon Nanotubes Affect the Cure Kinetics and Glass Transition Temperature of Their Epoxy Composites—A Review, *Express. Polym. Lett.*, **3**, 588–594, 2009.
 12. Blest D.C., Duffy B.R., Mckee S., and Zulkifle A.K., Curing Simulation of Thermoset Composites, *Compos. Part A.*, **30**, 1289-1309, 1999.
 13. Khalafi H.R., Mortezaei M., and Amiri I., *Modeling of Processing Parameters Effect on The Mechanical Properties of Epoxy-glass Prepreg*, MSc Thesis, Malek-e-Ashtar University of Technology, March 2014.
 14. Krug III D.J., Asuncion M.Z., Popova V., and Laine R.M., Transparent Fiber Glass Reinforced Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **77**, 95-100, 2013.
 15. Bitzer T., *Honeycomb Technology-Materials*, Design, Manufacturing, Applications and Testing, Chapman and Hall, London, 1997.
 16. Ng H. and Manas-Zloczower I., Kinetic Studies of a Composite Thermoset Cure Reaction-Application in Pultrusion Simulations, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 302-307, 1989.
 17. Suay Anton J.J., MonleonParadas M., and Gomez Ribelles J.L., Thermal and Mechanical Characterization of Amine-Epoxy/Kevlar Fibre Composites, *Polym. Int.*, **48**, 1269-1276, 1999.
 18. Suay Anton J.J., MonleonParadas M., and Gomez Ribelles J.L., The Effect of Kevlar Fiber Reinforcement on the Curing, Thermal, and Dynamic-Mechanical Properties of an Epoxy/Anhydride System, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 1725-1735, 2000.
 19. Behzad T. and Sain M., Finite Element Modeling of Polymer Curing in Natural Fiber Reinforced Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 1666-1673, 2007.
 20. Zhang J., Xu Y.C., and Huang P., Effect of Cure Cycle on Curing Process and Hardness for Epoxy Resin, *Express. Polym. Lett.*, **3**, 534-541, 2009.
 21. Kosar V. and Gomzi Z., Thermal Effects of Cure Reaction for an Unsaturated Polyester in Cylindrical Moulds, *Chem. Biochem. Eng.*, **15**, 101-108, 2001.
 22. Hu D., Enhanced Thermal Conductivity of Carbon Nanotube Arrays by Carbonizing Impregnated Phenolic Resins, *Mater. Sci. Appl.*, **4**, 453-457, 2013.
 23. Lee D.S. and Han C.D., Effect of Particulates and Fiber Reinforcements on the Curing Behavior of Unsaturated Polyester Resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 419-429, 1987.
 24. Zhang J., Fox B., and Guo Q., Consistent Model Predictions for Isothermal Cure Kinetics Investigation of High Performance Epoxy Prepregs, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 2231-2237, 2008.
 25. Kim J., Moon T.J., and Howell J.R., Cure Kinetic Model, Heat of Reaction, and Glass Transition Temperature of AS4/3501-6 Graphite-Epoxy Prepregs, *J. Compos. Mater.*, **36**, 2479-2498, 2002.
 26. Ghaffari M., Ehsani M., Khonakdar H.A, Assche G.V., and Terryn H., The Kinetic Analysis of Isothermal Curing Reaction of an Epoxy Resin-Glassflake Nanocomposite, *Thermoch. Acta.*, **549**, 81–86, 2012.
 27. Karbhari V.M. and Lee R., On the Effect of E-Glass Fiber on the Cure Behavior of Vinylester Composites, *J. Reinf. Plast. Compos.*, **21**, 901-918, 2002.
 28. Movva S., Ouyang X., Castro J., and Lee L.J., Carbon Nanofiber Paper and Its Effect on Cure Kinetics of Low Temperature Epoxy Resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 2223-2230, 2012.
 29. Beheshty M.H. and Rezadoust A.M., *Reinforced Plastics (Composites)*, Lecture Notes, Iran Polymer and Petrochemical Institute, 127-166, 1999.
 30. Karbhari V.M. and Kabalnova L., Effect of Sizing and Loading Levels on the Cure Kinetics of Carbon Fiber Vinylester Composites, *J. Reinf. Plast. Compos.*, **20**, 90-104, 2001.
 31. Plueddemann E.D., *Silane Coupling Agents*, Plenum, USA, 1982.
 32. Prime R.B. and Sacher E., Kinetics of Epoxy Cure: 2. The System Bisphenol-A Diglycidyl Ether/Polyamide, *Polymer*, **13**, 455-458, 1972.

33. Mijovic J. and Wang H.T., Cure Kinetics of Neat and Graphite-Fiber-Reinforced Epoxy Formulations, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2661-2673, 1989.
34. Gonzalez-Benito J., The Nature of the Structural Gradient in Epoxy Curing at a Glass Fiber/Epoxy Matrix Interface Using FTIR Imaging, *J. Coll. Interf. Sci.*, **267**, 326-332, 2003.
35. Olmos D., Aznar A.J., Baselga J., and Gonzalez-Benito J., Kinetic Study of Epoxy Curing in the Glass Fiber/Epoxy Interface Using Dansyl Fluorescence, *J. Coll. Interf. Sci.*, **267**, 117-126, 2003.
36. Horie K., Hiura H., Sawada M., Mita I., and Kambe H., Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions. III. Curing Reaction of Epoxides with Amines, *J. Polym. Sci.*, **8**, 1357-1372, 1970.
37. Kamal M.R., and Sourour S., Kinetics and thermal characterization of thermoset cure, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 59-64, 1973.
38. Sourour S. and Kamal M.R., Differential Scanning Calorimetry of Epoxy Cure: Isothermal Cure Kinetics, *Thermoch. Acta.*, **14**, 41-59, 1976.
39. Sunil C.J., Liu X.L., and Lam Y.C., A Numerical Approach to the Modeling of Polymer Curing in Fibre Reinforced Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **59**, 1003-1013, 1999.
40. Joshi S.C. and Y.C. Lam, Three-dimensional Finite-element/nodal-control-volume Simulation of the Pultrusion Process with Temperature-dependent Material Properties Including Resin Shrinkage, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 1539-1547, 2001.
41. Shokrolahi F., Sadi M., and Shokrolahi P., A Study on Curing Kinetic of Bisphenol-F Using Benzyl Dimethyl Amine by Isothermal DSC, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **82**, 151-156, 2005.
42. Lam P.W.K., Plaumann H.P., and Tran T., An Improved Kinetic Model for the Autocatalytic Curing of Styrene-Based Thermoset Resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 3043-3057, 1990.
43. Hong S.G. and Lin J.J., The Effects of Glass Beads and Silane Treatments on the Curing Behavior of a Brominated Epoxy Resin: DSC Analyses, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **35**, 2063-2071, 1997.
44. Mohseni M., Mirabedini M., and Shamardani K., Adhesion Improvement of Epoxy Coating on Aluminium Substrate Using an Amino-Silane Compound, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **16**, 103-110, 2003.