



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد تهران جنوب

دانشکده تحصیلات تکمیلی

سمینار برای دریافت درجه کارشناسی ارشد " M.Sc "

مهندسی پلیمر- صنایع پلیمر

عنوان:

آمیزه سازی رزینهای پلی استر غیراشباع با جمع شدگی کم

استاد راهنما:

نگارش:

## « فهرست مطالب »

شماره صفحه

عنوان مطالب

### \*فصل اول: معرفی رزین های پلی استر غیراشباع

۲	۱-۱-مقدمه
۲	۲-۱-رزینهای پلی استر غیراشباع
۳	۱-۲-۱- دسته بندی رزینهای پلی استر غیراشباع بر پایه ساختار شیمیایی
۴	۱-۲-۱-۱- رزینهای اورتو
۴	۱-۲-۱-۲- رزینهای ایزو
۵	۱-۲-۱-۳- رزینهای فومارات بیسفنل A
۵	۱-۲-۱-۴- رزینهای کلرودار
۶	۱-۲-۱-۵- رزینهای وینیل استر
۹	۱-۲-۲-۱- دسته بندی رزینهای پلی استر غیراشباع از نظر کاربرد
۱۰	۱-۳-۱- کاربردهای رزینهای پلی استر غیراشباع
۱۰	۱-۴-۱- هدف اصلی از سمینار

### \*فصل دوم: جمع شدگی حجمی (volume shrinkage)

۱۳	۱-۲-مقدمه
۱۴	۲-۲- جمع شدگی حجمی (volume shrinkage)
۱۶	۳-۲- انواع روشها برای کاهش جمع شدگی حجمی
۱۸	۴-۲- اندازه گیری جمع شدگی حجمی
۱۸	۱-۴-۲- دستگاه اندازه گیری جمع شدگی حجمی
۱۸	۲-۴-۲- تنش جمع شدگی یک بعدی
۱۹	۳-۴-۲- دستگاه دیلاتومتری
۲۰	۴-۴-۲- اندازه گیری جمع شدگی حجمی بوسیله دانسیته

### \*فصل سوم: افزودنی های کاهنده جمع شدگی (LOW-PROFILE ADDITIVES)

۲۳	۱-۳-مقدمه
۲۳	۲-۳- افزودنی های کاهنده جمع شدگی (low-profile Additives, LPA)

۲۴	۳-۳- انواع LPA
۲۴	۴-۳- طبقه‌بندی LPA
۲۵	۳-۴-۱- تقسیم بندی از نظر ترتیب مصرف
۲۵	۳-۴-۲- تقسیم بندی از نظر سازگاری و ناسازگاری با رزین UP
۲۵	۳-۵- ترتیب کنترل جمع‌شدگی توسط LPA
۲۶	۳-۶- مکانیزم‌های عملکردی LPA
۲۶	۳-۶-۱- مکانیزم ناهمگنی نوری
۲۷	۳-۶-۲- مکانیزم انبساط ترموپلاستیک
۲۷	۳-۶-۳- مکانیزم پیشنهادی توسط pattison و همکارانش
۲۸	۳-۶-۴- مکانیزم پیشنهادی توسط Rabenold
۲۸	۳-۶-۵- مکانیزم پیشنهادی توسط Bucknall و همکارانش
۲۸	۳-۶-۶- مکانیزم پیشنهادی توسط Li و همکارانش
۳۱	۳-۶-۷- مکانیزم پیشنهادی از طرف schubel و همکارانش
۳۲	۳-۶-۸- مکانیزم پیشنهادی توسط Dong و همکارانش
۳۵	۳-۷- بررسی رفتار جدایش فازی
۴۲	۳-۸- ریزترکها (Microvoids)
۴۴	۳-۸-۱- تأثیر LPA و استایرن بر روی تشکیل ریز حفره ها
۴۷	۳-۸-۲- تأثیر دمای پخت بر روی تشکیل ریز حفره ها
۴۸	۳-۸-۳- تأثیر شروع کننده بر روی تشکیل ریز حفره ها
۴۹	۳-۸-۴- تأثیر پرکننده ها بر روی تشکیل ریز حفره ها
۵۰	۳-۸-۵- تأثیر فشار خارجی بر روی تشکیل ریز حفره ها

#### \*فصل چهارم: عوامل مؤثر بر عملکرد LPA

۵۳	۴-۱- مقدمه
۵۳	۴-۲- اثر وزن مولکولی و ساختار مولکولی LPA بر روی سیستم UP/St/ LPA
۵۶	۴-۲-۱- اثر وزن مولکولی و ساختار مولکولی LPA بر روی خواص سیستم UP/St/ LPA
۵۶	۴-۲-۱-۱- سازگاری سیستم UP/LPA
۵۸	۴-۲-۱-۲- خصوصیات مورفولوژی

۶۳	۳-۱-۲-۴- سننیک واکنش
۶۴	۴-۱-۲-۴- رنولوژی
۶۵	۳-۴- تأثیر غلظت LPA
۶۸	۱-۳-۴- تأثیر غلظت LPA بر سننیک و رنولوژی سیستم UP/St/LPA
۶۹	۲-۳-۴- تأثیر غلظت LPA بر روی مورفولوژی
۷۱	۴-۴- ضریب انبساط حرارتی LPA
۷۲	۵-۴- قطبیت LPA
۷۲	۶-۴- دمای انتقال شیشه‌ای (T <sub>g</sub> ) LPA
۷۳	۷-۴- واکنش پذیری رزین پلی‌استر
۷۳	۸-۴- تأثیرات غلیظ کننده و پرکننده
۷۳	۹-۴- تأثیر درصد الیاف
۷۴	۱۰-۴- تأثیر عوامل پخت
۷۵	۱-۱۰-۴- تأثیر پیش برنده استیل استن (2, 4-P) روی سرعت واکنش و جمع شدگی حجمی
۸۰	۲-۱۰-۴- تأثیر منومر ثانویه (Secondary Monomer) بر روی سرعت واکنش و جمع شدگی حجمی
۸۶	۳-۱۰-۴- تأثیر ترکیب TMPTMA و 2,4-p بر روی سرعت واکنش
۸۸	۴-۱۰-۴- تأثیر پیش برنده و منومر دوم بر مورفولوژی قطعه
۹۱	۵-۱۰-۴- تأثیر پیش برنده و منومر دوم بر کیفیت سطحی قطعه
۹۲	۱۱-۴- شرایط پخت
۹۲	۱-۱۱-۴- تأثیر دمای پخت
۹۵	۱-۱-۱۱-۴- تأثیر دمای پخت بر روی مورفولوژی سیستم UP/St/LPA
۹۹	۲-۱-۱۱-۴- تأثیر دمای پخت بر سننیک و رنولوژی سیستم UP/St/LPA
۱۰۰	۲-۱۱-۴- فشار پخت

## \*فصل پنجم: تأثیرات LPA بر روی سیستم UP/St/LPA

۱۰۲	۱-۵- مقدمه
۱۰۲	۲-۵- سرعت جذب آب
۱۰۳	۳-۵- زبری و براقیت سطح
۱۰۵	۴-۵- رنگ پذیری
۱۰۶	۵-۵- خواص فیزیکی و مکانیکی

۱۰۷	۵-۵-۱- مقاومت کششی
۱۱۰	۵-۵-۲- کرنش کشش نهایی
۱۱۱	۵-۵-۳- مدول کششی
۱۱۳	۵-۵-۴- مقاومت ضربه‌ای
۱۱۶	۵-۵-۵- دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ )
۱۱۷	۵-۵-۶- بررسی خواص مکانیکی یک نوع خاص سیستم UP/St/LPA
۱۱۸	۵-۶-۱- تأثیر ساختار شیمیایی و وزن مولکولی LPA بر روی مقاومت کششی
۱۱۹	۵-۶-۲- تأثیر ساختار شیمیایی و وزن مولکولی LPA بر روی مدول کششی
۱۲۰	۵-۶-۳- تأثیر ساختار شیمیایی و وزن مولکولی LPA بر روی مقاومت ضربه

### \*فصل ششم: بررسی چند سیستم UP/St/LPA که حاوی LPA اصلاح شده

۱۲۳	۶-۱- مقدمه
۱۲۴	۶-۲- بررسی سیستم UP/St/LPA شامل PVAC-b-PS , PVAC-b-PMMA
۱۲۴	۶-۲-۱- سازگاری
۱۲۶	۶-۲-۲- مورفولوژی نمونه های پخت شده
۱۲۸	۶-۲-۳- سنتیک های پخت
۱۲۹	۶-۲-۴- تبدیل پخت
۱۳۰	۶-۲-۵- رنگ پذیری
۱۳۰	۶-۲-۶- جمع شدگی حجمی
۱۳۲	۶-۳- بررسی سیستم UP/St/LPA شامل PMMA و PVAC-b-MMA
۱۳۲	۶-۳-۱- سازگاری
۱۳۳	۶-۳-۲- مورفولوژی
۱۳۴	۶-۳-۳- مقاومت کششی
۱۳۵	۶-۳-۴- مدول کششی
۱۳۶	۶-۳-۵- مقاومت ضربه
۱۳۶	۶-۴- بررسی سیستم UP/St/LPA شامل PVAC ، VAC و VC-VAC-MA
۱۳۷	۶-۴-۱- سازگاری
۱۳۸	۶-۴-۲- مورفولوژی
۱۴۰	۶-۴-۳- تبدیل پخت

۱۴۱	۴-۴-۶- جمع شدگی حجمی
۱۴۲	۵-۴-۶- رنگ پذیری
۱۴۳	۶-۴-۶- مقاومت ضربه
۱۴۳	۷-۴-۶- مقاومت کششی
۱۴۴	۸-۴-۶- مدول کششی

## \*فصل هفتم : نتیجه گیری

۱۴۷	۱-۷- اهم نتایج حاصله
۱۵۲	۲-۷- زمینه های تحقیقاتی آتی

## \*فصل هشتم :

۱۵۳	مراجع
۱۵۸	واژه نامه انگلیسی به فارسی

## «فهرست جدول ها»

عنوان	شماره صفحه
جدول (۱-۱) - خواص و کاربردهای انواع رزین‌های پلی‌استرهای غیراشباع	۷
جدول (۲-۱) - انواع مختلف مواد اولیه در تهیه رزین‌های پلی‌استر و خواص رزین حاصله	۸
جدول (۳-۱) - مشخصات انواع مختلف رزین پلی‌استر غیراشباع	۸
جدول (۱-۳) - Tg ترموپلاستیکهای مختلف که بوسیله DSC با سرعت روبشی ۱۵ °C/min اندازه‌گیری شده است	۴۳
جدول (۲-۳) - تأثیرات PVAC و استایرن رزین بر روی ریزحفره‌ها	۴۶
جدول (۳-۳) - تأثیرات دمای پخت و شروع کننده بر روی ریزحفره‌ها در رزین UP شامل PVAC، (۱۴/۳) / (۶۴/۳) / ۱۰۰ =	۴۸
(UP/St/ PVAC) -----	۴۸
جدول (۴-۳) - تأثیرات کربنات کلسیم بر روی ریزحفره‌ها در رزین UP شامل PVAC (۸۶/۶ / ۵۵/۷ / ۱۰۰ = UP/St/PVAC)	۵۰
که با ۱/۲ درصد وزنی MEKP در دمای ۱۴۰-۱۲۰ °C پخت شده است.	۵۵
جدول (۱-۴) - افزودنی‌های کاهنده جمع‌شدگی که استفاده شده است.	۵۷
جدول (۲-۴) - دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌استر غیراشباع شامل LPA بر پایه‌ی ST, VAC (تست DMA)	۶۰
جدول (۳-۴) - خلاصه‌ای از اندازه‌گیری سطحی با استفاده از روش BET	۶۳
جدول (۴-۴) - پارامترهای پخت رزین پلی‌استر غیراشباع شامل LPA بر پایه VAC و ST	۶۳
جدول (۵-۴) - زمان ژل و تبدیل ژل سیستم UP/St/LPA که در دمای ۳۵°C پخت شده اند. (BQ۳۰۰ ppm، ۰/۵٪ اکتنتات	۷۹
کبالت و ۱/۵٪ MEKP) -----	۷۹
جدول (۶-۴) - فرمولاسیونهای استفاده شده در این مطالعه	۸۴
جدول (۱-۶) - LPA های بکار برده شده	۱۲۴
جدول (۲-۶) - مقادیر حجم مولار و دو قطبی برای UP و LPA، خواص فازی برای سیستم های UP/St/LPA پخت	۱۲۵
نشده در ۲۵ °C محاسبه شده و تبدیل نهایی پیوندهای C=C بوسیله DSC برای سیستم های پخت شده ۳۰ °C	۱۲۵
اندازه‌گیری شده است -----	۱۲۵
جدول (۳-۶) - داده جمع‌شدگی حجمی $\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)$ ، مقدار شاخص رنگ پذیری داخلی (L*) برای دو قسمت قطعه قالبگیری شده و	۱۳۰
جزء حجمی از ریزحفره‌ها (Vm) برای سیستم های UP/St/LPA بعد از پخت در دمای ۳۰ °C	۱۳۰
جدول (۴-۶) - LPA های بکار برده شده	۱۳۲
جدول (۵-۶) - مقادیر حجم مولار دو قطبی برای UP و LPA، خواص فازی برای سیستم های UP/St/LPA پخت نشده در	۱۳۳
دمای ۲۵ °C و ۱۱۰°C اندازه‌گیری شده است.	۱۳۳

- جدول (۶-۶)-مقاومت ضربه، مقاومت کششی و مدول کششی برای سیستم های UP/St/LPA بعد از پخت در دمای °C ۱۱۰  
اندازه گیری شده است. ----- ۱۳۴
- جدول (۷-۶) – LPA بکار برده شده ----- ۱۳۷
- جدول (۸-۶)-مقادیر حجم مولار و دو قطبی برای UP و LPA و جدایش فازی برای سیستم های پخت نشده UP/St/LPA در  
دمای °C ۲۵ ----- ۱۳۷
- جدول (۹-۶)- داده جمع شدگی حجمی،  $(\frac{\Delta V}{V_0})$  مقدار شاخص رنگ پذیری داخلی ( $L^*$ ) برای دو قسمت قطعه قالبگیری  
شده و جزء حجمی از ریزحفره ها (vm) برای سیستم های UP/St/LPA بعد از پخت در دمای °C ۱۱۰ برای ۱ ساعت و پس  
پخت برای ۱ ساعت در دمای °C ۱۵۰ ----- ۱۴۲
- جدول (۱۰-۶)مقاومت ضربه، مقاومت کششی، کرنش کششی نهایی و مدول کششی برای سیستم های UP/St/LPA بعد از  
پخت در دمای °C ۱۱۰ برای یک ساعت و پس پخت در دمای °C ۱۵۰ برای یک ساعت ----- ۱۴۵

## «فهرست شکل ها»

### شماره صفحه

### عنوان مطالب

- شکل (۱-۱) - ساختار انواع اسیدها/ انیدریدها و الکل برای ساخت رزین‌های اورتو ----- ۴
- شکل (۲-۱) - ساختار شیمیایی رزین‌های پلی‌استر غیراشباع از نوع اورتو ----- ۴
- شکل (۳-۱) - ساختار شیمیایی رزین‌های پلی‌استر غیراشباع از نوع ایزو ----- ۵
- شکل (۴-۱) - ساختار شیمیایی رزین‌های پلی‌استر غیراشباع از نوع فومارات بیسفنل A ----- ۵
- شکل (۵-۱) - ساختار شیمیایی رزین‌های پلی‌استر غیراشباع از نوع رزینهای کلرودار ----- ۶
- شکل (۶-۱) - ساختار شیمیایی رزین‌های پلی‌استر غیراشباع از نوع رزینهای وینیل استر ----- ۷
- شکل (۱-۲) - پروفایل سطح مربوط به قالبگیری بدون حضور مواد ترموپلاستیک ----- ۱۵
- شکل (۲-۲) - پروفایل تغییرات حجم بر حسب زمان در طی پخت (a) - رزین پلی‌استر، (b) - رزین کاهنده جمع شدگی ----- ۱۶
- شکل (۳-۲) - تصویری از دستگاه آزمایشی برای اندازه‌گیری جمع‌شدگی حجمی ----- ۱۸
- شکل (۴-۲) - تصویری از دستگاه آزمایشی برای اندازه‌گیری تنش جمع‌شدگی یک بعدی ----- ۱۹
- شکل (۵-۲) - تصویری از دیلاتومتر ----- ۲۰
- شکل (۱-۳) - طرح کلی مکانیزم دمای پائین، (۱) مرحله ابتدایی، (۲) تجزیه اسپینودال، (۳) خشن شدن؛ (i) ساختار غالب فاز غنی از LPA، یا (ii) ساختار غالب فاز غنی از up، (۴) ادامه درهم آمیختگی، (a) ساختار به هم پیوستن خشن، یا (b) ساختار غالب فاز غنی از LPA، (۵) ژل شدن و (۶) تشکیل ریزحفره ----- ۲۹
- شکل (۲-۳) - تصویر مکانیزم LPA در دمای پخت پائین ----- ۲۹
- شکل (۳-۳) - مکانیزم کاهنده جمع‌شدگی، (۱) واکنش شروع، (۲) ریز-ژلها، (۳) واکنش درون ذره ای و بین ذره ایی در طی پلیمریزاسیون، (۴) تشکیل ریزحفره‌ها ----- ۳۱
- شکل (۴-۳) - تصویری از پروفایل سرعت واکنش DSC سیستم‌های UP/St/LPA در دمای ۱۱۰ °C شامل ۸ مرحله است که برای عملکرد LPA در طی پخت طراحی شده است. ----- ۳۲
- شکل (۵-۳) - پروفایل‌های تغییرات حجمی برای جمع‌شدگی کم رزین UP در یک MR با نسبت ۲ به ۱ شامل MMA-BA25 ----- ۳۵
- بعنوان LPA است و تحت ۳ مرحله؛ گرمادهی (۱۱۰-۲۵°C)، پخت در دمای C ۱۱۰ و سردکردن (۱۱۰-۲۵°C). ----- ۳۵
- شکل (۶-۳) - تصویری از دیاگرام فازی ترکیبات پلیمر-پلیمر، -خط بینودال، - - - خط اسپینودال، (a), UCST LCST(b) ----- ۳۶
- ، (c) هم UCST و هم LCST، (d) دیاگرام فازی ساعت شنی (hourglass) و (e) UCST بالای LCST ----- ۳۶
- شکل (۷-۳) - دیاگرام فازی سیستم PVAC/UPE ----- ۳۷

- شکل (۳-۸)- نمودار سه فازی سیستم واکنش پذیر شامل PVAC، (a) نمودار کلی، (b) PVAC ۸٪ و (c) PVAC ۱۶٪ ----- ۳۸
- شکل (۳-۹)- تکامل تدریجی از دیاگرام فازی بعلت تبدیل ----- ۳۹
- شکل (۳-۱۰)- مقایسه جدایش فازی بعلت (a) تغییر دما، (b) پلیمریزاسیون ----- ۴۰
- شکل (۳-۱۱)- تصویری از: (a) فاز غنی از up پراکنده در فاز غنی از LPA، (b) فاز غنی از LPA پراکنده در فاز غنی از UP - ۴۴
- شکل (۳-۱۲)- ریزنگاشت SEM سطح شکسته شده از رزین های UP شامل PVAC که تأثیرات PVAC و St بر روی تشکیل ریزحفره ها این رزینها بوسیله ۱/۳٪ وزنی MEKP در ۱۴۰-۱۲۰ °C پخت شده سیستم های مختلف UP/St/LPA (a) ۱۰۰ / ۵۵/۷ / ۰ / ۸/۶ (b) / ۸/۶ ----- ۴۵
- شکل (۳-۱۳)- ریزنگاشت SEM سطح شکسته شده از رزینهای UP شامل PVAC که تأثیرات دما و نوع شروع کننده را بر روی تشکیل ریزحفره ۱۴/۳ / ۶۴/۳ / ۱۰۰ = PVAC/St/UP این رزین بوسیله (a) و (b) ۱/۲ درصد وزنی MEKP / اکتثات کبالت در دمای ۲۵-۲۲ °C، ۱/۲ درصد وزنی MEKP در دمای ۷۰-۸۰ °C، (d) ۱/۲ درصد وزنی TBPB در دمای ۷۰-۸۰ °C ----- ۴۸
- شکل (۳-۱۴)- ریزنگاشت SEM سطح شکسته شده از رزینهای UP شامل PVAC که تأثیرات پرکننده (CaCo<sub>3</sub>) بر روی تشکیل ریزحفره UP/St/PVAC = ۱۰۰ / ۵۵/۷ / ۸/۶ ----- ۴۹
- شکل (۳-۱۵)- تأثیرات فشار خارجی بر روی نمونه را نشان می دهد. ۳۵/۱۱ / ۱۴/۳ / ۲۷/۴ / ۱۰۰ : PVAC / CaCo<sub>3</sub> ----- ۵۰
- UP/St، (a) پخت بدون فشار، (b) پخت با فشار، (c) و (d) پخت جزئی با فشار ----- ۵۰
- شکل (۳-۱۶)- ریزنگاشت SEM سطح جلا داده شده از کامپوزیت های رزین UP همراه با PVAC، ۳۵/۷ / ۱۴/۳ / ۷۲/۴ / ۱۰۰ ----- ۵۱
- UP/St/LPA/CaCo<sub>3</sub>، (a) و (b) پخت با فشار (c) و (d) پخت جزئی با فشار ----- ۵۱
- شکل (۴-۱)- تغییرات حجم بر حسب زمان برای نمونه هایی با LPA متفاوت (۳/۵٪) که در دمای ۳۵ °C پخت شده اند ----- ۵۴
- شکل (۴-۲)- تبدیل بر حسب زمان که داده ها بوسیله اندازه گیری ها d.s.c بدست آمده اند برای نمونه هایی با LPA مختلف که در دمای ۳۵ °C پخت شده اند. ----- ۵۴
- شکل (۴-۳)- ساختار شیمیایی افزودنی های کاهنده جمع شدگی مختلف ----- ۵۵
- شکل (۴-۴)- tan δ بر حسب دما (a) up خالص، شامل (b) ps-1، (c) ps-2، (d) ps-3، (e) ps-4، (f) St-AA-2 (g)، st-AA-1 ----- ۵۶
- شکل (۴-۵)- مورفولوژی نمونه هایی با PVAC با وزن مولکولی های متفاوت که در دمای ۱۰۰ °C پخت شده اند ----- ۵۷
- شکل (۴-۶)- تغییر در تیرگی در طی پخت نمونه شامل LPA-A ۳/۵٪ که در دمای ۳۵ °C پخت شده است. (a) ۱۰ دقیقه، (b) ۵۱/۶۷ دقیقه، (c) ۲۷۲/۱ دقیقه، (d) ۳۱۴ دقیقه، (e) ۳۱۴/۱۵ دقیقه، (f) ۳۱۴/۳۳ دقیقه ----- ۵۹
- شکل (۴-۷)- ریزنگاشت های SEM از رزینهای UPE با LPA ۳/۵٪ متفاوت که در دمای ۳۵ °C پخت شده است. (a) LPA-A، (b) LPA-B، (c) LPA-C ----- ۶۰

- شکل (۸-۴) - ریزنگاشتهای SEM از UP شکسته شده شامل: (a) PS-1 (۱۰۰۰×)، (b) PS-2 (۱۰۰۰×)، (c) PS-4 (۵۰۰۰×)، (d) St-AA-2 (۱۰۰۰×) ----- ۶۱
- شکل (۹-۴) - ریزنگاشتهای SEM از UP شکسته شده شامل: (a) PVAC-1 (۱۰۰۰×)، (b) PVAC-2 (۱۰۰۰×)، (c) PVAC-3 (۱۰۰۰×)، (d) VAC-AA-2 (۱۰۰۰×)، (e) VA-AA-IA (۱۰۰۰×) ----- ۶۲
- شکل (۱۰-۴) - ویسکوزیته بر حسب زمان که داده‌ها بوسیله اندازه‌گیری RDA بدست آمده‌اند برای نمونه‌هایی با LPA مختلف که در دمای ۳۵ °C پخت شده‌اند. ----- ۶۴
- شکل (۱۱-۴) جمع‌شدگی حجمی بر حسب زمان نمونه‌هایی با غلظتهای مختلف LPA که در دمای ۳۵ °C پخت شده‌اند. ----- ۶۵
- شکل (۱۲-۴) ریزنگاشتهای الکترونی روبشی از رزینهای UPE با غلظتهای مختلف LPA که در دمای ۳۵ °C پخت شده‌اند. (a) ۳/۵٪، (b) ۶٪، (c) ۱۰٪ ----- ۶۶
- شکل (۱۳-۴) جمع‌شدگی نهایی رزین UP شامل مقادیر متفاوت PVAC که در دماهای مختلف پخت شده است. ----- ۶۷
- شکل (۱۴-۴) - ویسکوزیته بر حسب زمان که داده‌ها بوسیله اندازه‌گیری های RDA بدست آمده‌اند برای نمونه‌هایی با غلظتهای مختلف LPA که در دمای ۳۵ °C پخت شده‌اند. ----- ۶۸
- شکل (۱۵-۴) - تبدیل بر حسب زمان که داده‌ها بوسیله اندازه‌گیریهای d.s.c بدست آمده‌اند برای نمونه‌هایی با غلظتهای مختلف LPA که در دمای ۳۵ °C پخت شده اند. ----- ۶۹
- شکل (۱۶-۴) - تأثیر غلظت PVAC بر روی مورفولوژی که در دمای ۱۰۰ °C پخت شده‌اند. ----- ۶۹
- شکل (۱۷-۴) - وابستگی ریزساختار به غلظت و دما ----- ۷۰
- شکل (۱۸-۴) - ریزنگاشت SEM رزین UP شامل مقادیر مختلف PVAC که در دمای ۳۵ °C پخت شده‌اند و در دو بزرگنمایی مختلف است. ----- ۷۰
- شکل (۱۹-۴) - تأثیر درصد الیاف بر روی کنترل جمع‌شدگی حجمی (۳/۵٪ LPA-A که در دمای ۳۵ °C پخت شده‌اند) ----- ۷۴
- (۲۰-۴) - سنتیک واکنش سیستم UP/St/LPA با غلظت متفاوت از 2,4-P که در دمای ۳۵ °C پخت شده‌اند. ----- ۷۵
- (۱٪ MEKP، ۰/۱٪ اکتئات کبالت و ۳۰۰ ppm BQ)، (a) سرعت واکنش و (b) تبدیل ----- ۷۵
- شکل (۲۱-۴) - تغییرات جمع‌شدگی حجمی سیستم UP/St/LPA با غلظتهای مختلف از 2,4-P که در دمای ۳۵ °C پخت شده‌اند (۱٪ MEKP، ۰/۱٪ اکتئات کبالت و ۳۰۰ ppm BQ) ----- ۷۶
- شکل (۲۲-۴) - تغییرات جمع‌شدگی حجمی و تبدیل واکنش سیستم UP/St/LPA با غلظتهای مختلف از 2,4-P یا آغازگر/پیش‌برنده در دمای ۳۵ °C پخت شده‌اند. (O: ۰/۰۵٪ 2,4-P، ۰/۱٪ COB، ۱٪ MEKP)، (■: ۰٪ 2,4-P، ۰/۵٪ COB، ۱/۵٪ MEKP) ----- ۷۷
- شکل (۲۳-۴) - اثر 2,4-P روی سنتیک واکنش فاز غنی از LPA و فاز غنی از UP در سیستم UP/St/LPA که در دمای ۳۵ °C پخت شده‌اند (۳۰۰ ppm BQ، ۰/۵٪ اکتئات کبالت و ۱/۵٪ MEKP)، (a) سرعت واکنش، (b) تبدیل ----- ۷۹

- شکل (۴-۲۴) - سنتیک واکنش سیستم UP/St/LPA با ۶٪ SM که در دمای ۳۵ °C پخت شده‌اند. (۰/۱٪ اکتات کبالت و ۱٪ MEKP)، (a) سرعت واکنش، (b) تبدیل ----- ۸۱
- شکل (۴-۲۵) تغییرات جمع‌شدگی حجمی سیستم UP/St/LPA با ۶٪ SM که در دمای ۳۵ °C پخت شده‌اند. (۰/۱٪ اکتات کبالت و ۱٪ MEKP) ----- ۸۲
- شکل (۴-۲۶) - تأثیر TMPTMA بر روی سنتیک واکنش فاز غنی از LPA و فاز غنی از UP در سیستم UP/St/LPA که در دمای ۳۵ °C پخت شده‌اند (۰/۱٪ اکتات کبالت و ۱٪ MEKP)، (a) سرعت واکنش، (b) تبدیل ----- ۸۳
- شکل (۴-۲۷) - مورفولوژی نمونه‌هایی با نسبت‌های باندهای دوگانه مختلف MMA/St که در دمای ۳۵ °C پخت شده‌اند. (۳/۵٪ LPA، ۰/۵٪ CoOct، ۱/۳٪ MEKP، ۰/۴٪ TBPB، ۳۰۰ ppm BQ) ----- ۸۵
- شکل (۴-۲۸) - تغییرات جمع‌شدگی حجمی نمونه‌هایی با غلظت‌های مختلف 2,4-p در سیستم UP/St/LPA با ۶٪ TMPTMA که در دمای ۳۵ °C پخت شده‌اند. (۱۰۰ ppm BQ، ۰/۱٪ اکتات کبالت و ۱٪ MEKP) ----- ۸۶
- شکل (۴-۲۹) - سنتیک واکنش نمونه‌هایی با غلظت متفاوت 2,4-P در سیستم UP/St/LPA با ۶٪ TMPTMA که در ۳۵ °C پخت شده‌اند (۱۰۰ ppm BQ، ۰/۱٪ اکتات کبالت و ۱٪ MEKP)، (a) سرعت واکنش، (b) تبدیل ----- ۸۷
- شکل (۴-۳۰) - تغییرات حجم بر حسب تبدیل نمونه‌هایی با غلظت‌های متفاوت 2,4-P در سیستم UP/St/LPA با ۶٪ TMPTMA که در دمای ۳۵ °C پخت شده‌اند (۱۰۰ ppm BQ، ۱٪ اکتات کبالت و ۰/۱٪ MEKP) ----- ۸۸
- شکل (۴-۳۱) - ریزنگاشت SEM، UP/St/LPA با مقادیر مختلف 2,4-P و ۶٪ TMPTMA که در دمای ۳۵ °C پخت شده‌اند (x۲۰۰۰) ----- ۸۹
- شکل (۴-۳۲) ریزنگاشتهای نوری سیستم UP/St/LPA پخت شده‌اند. (۳/۵٪ نئولون T-plus بعنوان LPA)، (a) بدون 2,4-P و TMPTMA، (b) TMPTMA ۶٪، (c) 2,4-P ۰/۰۳٪، (d) 2,4-P ۰/۰۳٪ و TMPTMA ۶٪ ----- ۹۰
- شکل (۴-۳۳) - صافی سطح نمونه‌های SCRIMP ----- ۹۱
- شکل (۴-۳۴) - تأثیر دمای پخت بر روی رفتار جمع‌شدگی نمونه با ۳/۵٪ LPA ----- ۹۳
- شکل (۴-۳۵) - تبدیل بر حسب زمان که داده‌ها بوسیله اندازه‌گیریهای d.s.c بدست آمده‌اند و تأثیر دما بر روی نمونه با ۳/۵٪ LPA ----- ۹۳
- شکل (۴-۳۶) رقابت بین پلیمریزاسیون (جمع‌شدگی) و تشکیل ریزحفره‌ها (انبساط) ----- ۹۴
- شکل (۴-۳۷) - ریزنگاشتهای الکترونی روبشی رزینهای UP با LPA-A ۳/۵٪ که در دماهای متفاوت پخت شده‌اند. (a) ۳۵°C، (b) ۵۵°C، (c) ۸۰°C ----- ۹۵
- شکل (۴-۳۸) مورفولوژی نمونه‌های UP/St/LPA که در دماهای مختلف پخت شده‌اند. (۳/۵٪ LPA، ۰/۵٪ CoOct، ۱/۳٪ MEKP، ۰/۴٪ TBPB، ۳۰۰ ppm BQ) ----- ۹۶

- شکل (۴-۳۹) - پروفایل های تبدیل DSC فازهای غنی از LPA و غنی از UP سیستم UP/ST/LPA که در دماهای مختلف پخت شده‌اند. (LPA ۳/۵٪، CoOct ۰/۵٪، MEKP ۱/۳٪، TBPB ۰/۴٪، BQ ۳۰۰ ppm، ۶۰ °C (◆) (فاز غنی از LPA)، (◇) ۶۰ °C (فاز غنی از UP)، (▲) ۷۵ °C (فاز غنی از LPA)، (Δ) ۷۵ °C (فاز غنی از UP)، (●) ۱۰۰ °C (فاز غنی از LPA)، (O) ۱۰۰ °C (فاز غنی از UP) ----- ۹۷
- شکل (۴-۴۰) - مورفولوژی نمونه پخت شده با ۱۴٪ PVAC پخت شده در دماهای مختلف ----- ۹۸
- شکل (۴-۴۱) - مورفولوژی /%وزنی PVAC که در دمای ۸۰ °C و ۱۲۰ °C پخت شده‌اند. ----- ۹۹
- شکل (۴-۴۲) - مورفولوژی /% وزنی PVAC که در دمای ۱۲۰ °C پخت شده است. با بزرگنمایی ۱۰۰۰x و ۴۰۰۰x ----- ۹۹
- شکل (۴-۴۳) - ویسکوزیته بر حسب زمان که داده‌ها بوسیله اندازه‌گیریهای RDA بدست آمده‌اند تأثیر بر روی نمونه با ۳/۵٪ LPA-A ----- ۱۰۰
- شکل (۵-۱) - جمع شدگی خطی قطعات BMC در حضور PS (■) و St-AA (●) و جذب آب قطعات BMC در حضور PS (□) و (O)ST-AA ----- ۱۰۲
- شکل (۵-۲) - جمع شدگی خطی قطعات BMC در حضور PVAC (■) و VAC-AA (●) و VAC-AA-IA (▲) و جذب آب قطعات BMC در حضور PVAC (□) و VAC-AA (O) و VAC-AA-IA (Δ) ----- ۱۰۳
- شکل (۵-۳) - ناهمواری سطحی چند قطعه BMC در حضور PS (■) و St-AA (●) و برایت سطح قطعات BMC در حضور PS (□) و St-AA (O) ----- ۱۰۴
- شکل (۵-۴) - ناهمواری سطح چند قطعه BMC در حضور PVAC (■)، VAC-AA (●) و PVA-AA-IA (▲) و برایت سطح قطعات BMC در حضور PVAC (□)، PVAC-AA (O) و PVAC-AA-IA (Δ) ----- ۱۰۴
- شکل (۵-۵) - مقدار L\* قطعات BMC شامل PS (■)، St-AA (●)، PVAC (Δ)، VAC-AA (▽) و VAC-AA-IA (◇) ----- ۱۰۵
- شکل (۵-۶) - تأثیر نسبت مولی در مقاومت کششی رزینهای پلی استر پخت شده در  $MR = \frac{2}{1}$  ----- ۱۰۸
- شکل (۵-۷) - تأثیر نوع و غلظت LPA در مقاومت کششی رزینهای پلی استر پخت شده در  $MR = \frac{2}{1}$  ----- ۱۰۸
- شکل (۵-۸) - تأثیر غلظت PVAC بر روی مقاومت کششی رزین UP پخت شده ----- ۱۱۰
- شکل (۵-۹) - تأثیر نسبت مولی در کرنش کششی نهایی رزین پلی استر پخت شده در  $MR = \frac{2}{1}$  ----- ۱۱۰
- شکل (۵-۱۰) - نوع و غلظت LPA در کرنش کششی نهایی رزین پلی استر پخت شده در  $MR = \frac{2}{1}$  ----- ۱۱۰
- شکل (۵-۱۱) - تأثیر نسبت مولی در مدول کششی رزینهای پلی استر پخت شده در  $MR = \frac{2}{1}$  ----- ۱۱۱
- شکل (۵-۱۲) - تأثیر نسبت و نوع و غلظت LPA در مدول کششی رزینهای پلی استر پخت شده در  $MR = \frac{2}{1}$  ----- ۱۱۲
- شکل (۵-۱۳) - تأثیر غلظت PVAC بر روی مدول کششی رزین UP پخت شده ----- ۱۱۲
- شکل (۵-۱۴) - تأثیر نسبت مولی در مقاومت ضربه رزینهای پلی استر پخت شده در  $MR = \frac{2}{1}$  ----- ۱۱۳

- شکل (۵-۱۵)- تأثیر نوع و غلظت LPA در مقاومت ضربه رزینهای پلی استر پخت شده در  $MR = \frac{2}{1}$  ----- ۱۱۴
- شکل (۵-۱۶)- تأثیر غلظت PVAC بر روی مقاومت ضربه رزینهای UP پخت شده ----- ۱۱۵
- شکل (۵-۱۷)- تأثیر نسبت مولی در Tg فاز پیوسته اصلی پلی استر شبکه شده رزینهای پخت شده در  $MR = \frac{2}{1}$  ----- ۱۱۶
- شکل (۵-۱۸)- تأثیر نوع و غلظت LPA در Tg فاز پیوسته اصلی پلی استر شبکه ای شده رزینهای پخت شده در  $MR = \frac{2}{1}$  ----- ۱۱۷
- شکل (۵-۱۹)- تأثیرات ساختار شیمیایی و وزن مولکولی PU بر روی مقاومت کششی رزینهای UP پخت شده شامل ۱۰٪ بعنوان LPA، (a) سیستم رزین UP، MA-PG، (b) سیستم رزین UP، MA-PG-PA ----- ۱۱۸
- شکل (۵-۲۰)- تأثیرات ساختار شیمیایی و وزن مولکولی PU بر روی مدول کششی رزینهای UP پخت شده شامل ۱۰٪ PU بعنوان LPA، (a) سیستم رزین UP، MA-PG، (b) سیستم رزین UP، MA-PG-PA ----- ۱۱۹
- شکل (۵-۲۱)- تأثیر ساختار شیمیایی و وزن مولکولی PU بر روی مقاومت ضربه ای رزینهای UP پخت شده شامل ۱۰٪ بعنوان LPA، (a) سیستم رزین UP، MA-PG، (b) سیستم رزین UP، MA-PG-PA ----- ۱۲۰
- شکل (۶-۱)- تأثیرات انواع LPA بر روی مورفولوژی نمونه پخت شده تحت SEM (a) VAC-b-MMA16K(25)، (b) VAC-b-MMA17K(32)، (c) VAC-MMA33K(5)، (d) VAC-b-MMA38K(15)، (e) VAC-b-ST22K(10)، (f) VAC-b-ST14K(14)، (g) PVAC109K سیستم UP/St/LPA شامل ۱۰٪ PVAC109K که در دمای ۱۱۰ °C یک ساعت پخت شده در ۱۵۰ °C پس پخت شده است. ----- ۱۲۷
- شکل (۶-۲)- تأثیرات LPA واکنشی بر روی فعالیت پروفایل سرعت DSC در دمای ۳۰ °C برای سیستم های UP/St/LPA ----- ۱۲۸
- شکل (۶-۳)- تأثیرات LPA واکنشی بر روی پروفایل تبدیل DSC در دمای ۳۰ °C برای سیستم های UP/St/LPA ----- ۱۲۹
- شکل (۶-۴)- تأثیرات انواع LPA بر روی مورفولوژی نمونه های پخت شده تحت SEM برای (a) PVAC1S، (b) VPAC2S، (c) PVAC3S، (d) VC-VAC1S، (e) VC-VAC2S، (f) VC-VAC3S، (g) VC-VAC4S، (h) VC-VAC-MA1S ----- ۱۳۹
- شکل (۶-۵)- (a) تأثیرات انواع LPA بر روی فعالیت پروفایل سرعت DSC برای سیستم های UP/St/LPA در دمای ۱۱۰ °C (b) پروفایل تبدیل باندهای C=C بوسیله DSC اندازه گیری شده است. تبدیل نهایی برای رزین UP خالص در  $MR = \frac{2}{1}$  ؛ ۹۱/۸٪ است ----- ۱۴۱

## چکیده:

رزینهای پلی استر غیراشباع بیشترین مصرف گرماسختها را در قالب گیری و ریخته گری دارند و تقریباً ۸۰٪ کل رزین مصرفی در صنعت کامپوزیت را به خود اختصاص داده اند. دلایل عمده مصرف این رزینها توانایی برای پخت یا شکل گرفتن در دمای معمولی و در زمان نسبتاً کوتاه بدون اعمال فشارخارجی، ویسکوزیته کم و قیمت ارزان است. این رزینها در صنایع خودروسازی، الکتریکی، ساخت قایق ها و عایق لوله ها بکار می روند.

پخت پلی استر غیراشباع با استایرن، یعنی ایجاد اتصالات عرضی بین آنها منجر به جمع شدگی پلیمریزاسیونی در حدود ۷-۱۰٪ می شود که اغلب باعث مشکلاتی در کیفیت سطح و کنترل دقت ابعادی قطعه تولید شده می شود.

یک راه تأثیرگذار برای کاهش یا حذف جمع شدگی بکار بردن مقدار کمی حدود ۷ تا ۲۰٪ وزنی از ترموپلاستیکها است که اغلب به آنها افزودنی کاهشده جمع شدگی (Low profile additive , LPA) گویند که به سیستم رزین اضافه می شوند.

بیشترین تأثیرات LPA ها در فرآیندهای دمای بالا است با گسترش فرآیندهای جدید بسیاری از صنایع بر روی فرآیندهای دمای پایین و فشار پائین مانند ترکیبات قالبگیری انتقالی رزین (RTM) و قالبگیری تحت خلاء (SCRIMP) که می توانند قیمت وسایل را کاهش دهند اهمیت فراوانی پیدا کرده اند.

در این گزارش پس از معرفی رزینهای پلی استر غیر اشباع، روشهای مختلف اندازه گیری جمع شدگی شرح داده شده اند. انواع مواد افزودنی کاهشده جمع شدگی، مکانیزم عملکرد آنها، عوامل مؤثر بر عملکرد آنها و تأثیر این مواد بر خواص رزینهای پلی استر غیر اشباع در این گزارش به تفصیل مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.