



بررسی اثر عامل رهاساز داخلی و پرکننده بر نیروی کشش در فرایند پولتروژن

Investigation of the Effect of Internal Mold Release Agent and Filler on the Pulling Force in Pultrusion Process

مسعود اسفنده*، آزاد کاک سوندی، امیر مسعود رضادوست

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه کامپوزیت و چسب، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۵/۶/۱۴ پذیرش: ۸۵/۱۱/۱۷

چکیده

نیروی کشش از جمله متغیرهای بسیار مهم در فرایند پولتروژن است که ظرفیت دستگاه آن را معین می‌کند. یکی از مشخصه‌های بارز فرایند پولتروژن مطلوب، پایین بودن میزان نیروی کشش و بالا بودن سرعت خط تولید است. از جمله عوامل مهم و موثر بر میزان نیروی کشش در این فرایند، نوع عامل رهاساز داخلی و مقدار و اندازه پرکننده مورد استفاده در آمیزه رزین است. رهاساز علاوه بر تاثیر روی عملکرد جداشدن قطعه از قالب، بر سینتیک پخت نیز اثر می‌گذارد که این خود روی نیروی کشش مؤثر است. در تحقیق حاضر، از نوعی عامل رهاساز تجاری به مقدار ۱ تا ۵ phr استفاده شد. مطالعات سینتیک پخت با استفاده از آزمون‌های تجزیه گرمایی DSC و DMTA نشان داد که وجود رهاساز با غلظت‌های بیشتر از ۳ phr منجر به کاهش گرمای آزاد شده از واکنش پخت و کاهش سرعت آن می‌گردد. این تاخیر خود موجب افزایش نیروی کشش می‌شود. بررسی اثر پرکننده نشان داد که افزایش مقدار پرکننده از ۴ تا ۸ phr موجب کاهش نیروی کشش و در مقادیر بالاتر موجب افزایش آن می‌شود. همچنین، کاهش اندازه ذرات پرکننده در سرعت‌های پایین‌تر از ۲۰ cm/min باعث کاهش نیروی کشش و در سرعت‌های بالاتر از آن افزایش نیروی کشش را موجب می‌شود.

واژه‌های کلیدی

پولتروژن، عامل رهاساز داخلی، نیروی کشش، پرکننده، سینتیک پخت

مقدمه

عملیات تکمیلی، این فرایند را متداول ساخته است. پولتروژن در سراسر جهان به طور عملی به کار گرفته شده است و رقابت شدیدی در عرصه تولید محصولات گوناگون با فرمولبندی‌های مختلف وجود دارد.

پولتروژن یکی از فرایندهای اقتصادی تولید انواع پروفیل‌های کامپوزیتی با مقطع ثابت است که طی چند سال گذشته اهمیت زیادی پیدا کرده است [۱،۲]. بازده زیاد تولید، قیمت تمام شده ارزان، کیفیت بالای محصول و عدم نیاز به

Key Words

pultrusion, internal release agent, pulling force, filler, cure kinetics

فرایند پولتروژن کمتر مطالعه شده است، در این تحقیق اثر این عوامل بر نیروی کشش بررسی شده است.

عامل رها ساز افزون بر آسان کردن جدایش قطعه از قالب، بر سینتیک پخت نیز اثر می گذارد [۵] که این خود بر نیروی کشش مؤثر است. بدین لحاظ، سینتیک پخت آمیزه های دارای عامل رها ساز با استفاده از آزمون گرماسنجی پوشی تفاضلی (DSC) مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تفسیر نتایج به دست آمده از آزمون DSC از آزمون تجزیه دینامیکی - گرمامکانیکی (DMTA) روی نمونه های پخت شده حاوی غلظت های مختلف عامل رها ساز استفاده گردید.

برای بررسی اثر اندازه ذرات پرکننده بر سینتیک پخت و همچنین نیروی کشش، زمان ژل شدن آمیزه های رزینی دارای مقادیر مختلف پرکننده اندازه گیری شد. از آنجا که گرانیوی رزین نیز بر نیروی کشش اثر می گذارد، تغییرات گرانیوی رزین نسبت به تغییر مقدار و اندازه ذرات پرکننده بررسی گردید.

به منظور بررسی اثر عامل رها ساز و پرکننده بر نیروی کشش، با استفاده از دستگاه پولتروژن مجهز به سامانه اندازه گیری نیروی کشش، آمیزه های رزینی دارای مقادیر مختلف رها ساز و پرکننده به شکل پروفیل های میله ای پولتروژن شده و مقادیر نیروی کشش ثبت گردید.

تجربی

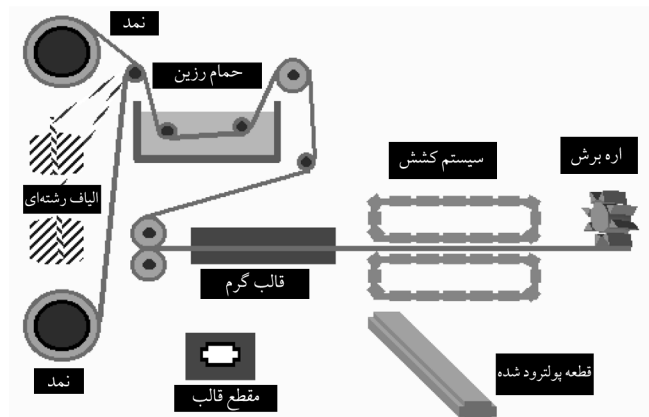
مواد

مواد مورد استفاده در این تحقیق عبارتند از:

رزین پلی استر سیرنشده از نوع ایزوفتالیک ۷۵۱۲۹ از شرکت صنایع شیمیایی بوشهر، بنزوئیل پروکسید (BPO)، نفتنات کبالت و متیل اتیل کتون پروکسید از شرکت پاموکاله، پرکننده کربنات کلسیم (CaCO₃) از شرکت امیپارس، الیاف شیشه رشته ای (roving) از نوع E با چگالی خطی ۲۴۰۰ g/km (tex) از شرکت CamElyaf ترکیه، عامل رها ساز داخلی با نام تجاری MoldWiz از شرکت AxelPlast.

دستگاه ها

برای بررسی شرایط پخت رزین از دستگاه DSC مدل STA۶۲۵، به منظور تجزیه دینامیکی - گرمامکانیکی از دستگاه DMTA-PL، هر دو ساخت Polymer Laboratory انگلستان و برای ساخت نمونه های کامپوزیت از دستگاه پولتروژن ساخته شده در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران استفاده شد.



شکل ۱- نمایی از فرایند پولتروژن.

در شکل ۱ نمایی کلی فرایند پولتروژن نشان داده شده است. در این فرایند، ابتدا الیاف تقویت کننده به شکل پیوسته (رشته ای، نمادی، پارچه...) از درون قفسه های مخصوص، پس از عبور از یک سامانه راهنما وارد حمام رزین شده و آغشته می شوند. سپس، الیاف آغشته در کنار هم جمع و پس از گذر از مرحله پیش شکل دهی وارد قالب می شوند.

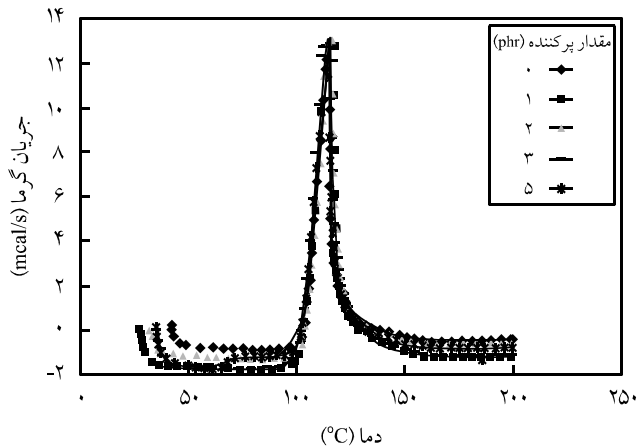
گرما و فشار درون قالب موجب پخت رزین می شود و قطعه نهایی پس از شکل گیری، به کمک دستگاه کشش از قالب بیرون کشیده می شود. پس از آن، محصول به وسیله یک سامانه برش متحرک یا ثابت به اندازه های مورد نظر بریده می شود.

نیروی کشش در فرایند پولتروژن از دو نظر بسیار حائز اهمیت است: اولاً این نیرو ابعاد قطعه ای را معین می کند که با دستگاه پولتروژن می توان تولید کرد. ثانیاً به دلیل آن که با ازدیاد سرعت نیروی کشش افزایش می یابد، این نیرو عامل محدود کننده سرعت تولید نیز محسوب می شود [۱،۳].

عوامل مختلفی بر نیروی کشش در فرایند پولتروژن اثر می گذارد که مهم ترین آنها عبارتند از:

- شیب دمایی قالب
- نوع سامانه پخت
- درصد حجمی الیاف
- سرعت تولید
- هم راستا بودن ماشین کشش و قالب
- مقدار پرکننده
- نوع و مقدار عامل رها ساز داخلی [۴].

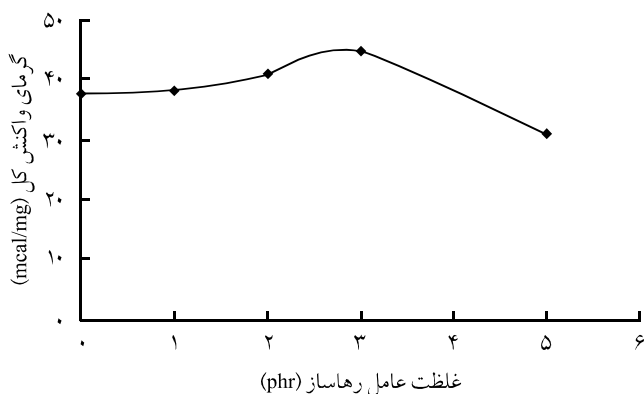
به دلیل آن که اثر عامل رها ساز داخلی و پرکننده بر نیروی کشش در



شکل ۲- تغییرات شار گرما یا گرمای واکنش در برابر دما برای مقادیر مختلف عامل رهاساز.

مشاهده می شود که در دمای پیک نمودار گرمازا تغییر چندانی ایجاد نمی گردد. اما، افزایش غلظت عامل رهاساز تا حدی منجر به افزایش دمای پیک نمودار گرمازا می شود. به عبارت دیگر، با تغییر مقادیر عامل رهاساز در آمیزه رزین، سرعت پخت تا حدی کاهش می یابد، به طوری که در مقادیر زیاد آن تأخیر ۳/۱ درصدی در سرعت پخت آمیزه ۵phr نسبت به آمیزه فاقد رهاساز مشاهده می شود. اگرچه این مقدار تأخیر به لحاظ عددی ناچیز به نظر می رسد، اما در خط تولید پولتروژن می تواند روی پارامترهای فرایند اثر داشته باشد. در شکل های ۳ و ۴ تغییرات گرمای آزاد شده کلی ناشی از واکنش پخت و گرمای آزاد شده در پیک نمودار گرمازا بر حسب تغییرات غلظت عامل رهاساز آورده شده است.

چنان که در شکل های یادشده دیده می شود، با افزایش مقدار عامل



شکل ۳- تغییرات گرمای آزاد شده کل در برابر تغییرات غلظت عامل رهاساز.

روش ها

به منظور تعیین زمان ژل شدن آمیزه رزین در دمای ثابت، نمونه های حاوی مقادیر مختلف پرکننده در حمام آب 70°C قرار گرفت، دمای نمونه ها در زمان های مختلف با استفاده از یک ترموکوپل متصل به دماسنج رقمی ثبت شد، سپس منحنی تغییرات دما بر حسب زمان رسم و زمان لازم برای رسیدن به پیک گرمایی به عنوان زمان ژل شدن رزین در نظر گرفته شد.

دستگاه پولتروژن به کار رفته از قسمتهای زیر تشکیل شده است: قفسه الیاف، حمام آغشته سازی رزین به طول ۱۵cm، قالب شکل دهی به طول ۱m (دارای شیار مدور به قطر ۵/۵mm و مجهز به سامانه کنترل گرما)، سامانه اندازه گیری نیروی کشش، سامانه کشش تسمه ای و بخش برش الماسه.

نیروی بست (clamping force) دستگاه کشش مورد استفاده در این تحقیق ۳ton و نیروی کشش آن ۵ton است.

در بررسی اثر عامل رهاساز و پرکننده بر نیروی کشش، آمیزه های رزینی با مقادیر متفاوت رهاساز و پرکننده برای تولید پروفیل های میله ای تهیه گردید که فرمولبندی آنها در جدول ۱ آورده شده است.

نتایج و بحث

اثر عامل رهاساز بر سینتیک پخت

چنان که قبلاً اشاره شد، آزمون DSC روی نمونه هایی از آمیزه رزین حاوی غلظت های متفاوتی از عامل رهاساز (۰ تا ۵phr) با سرعت $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ انجام شد. در شکل ۲ نتایج آزمون به شکل تغییرات شار گرما یا گرمای واکنش در برابر دما برای درصدهای مختلف عامل رهاساز نشان داده شده است.

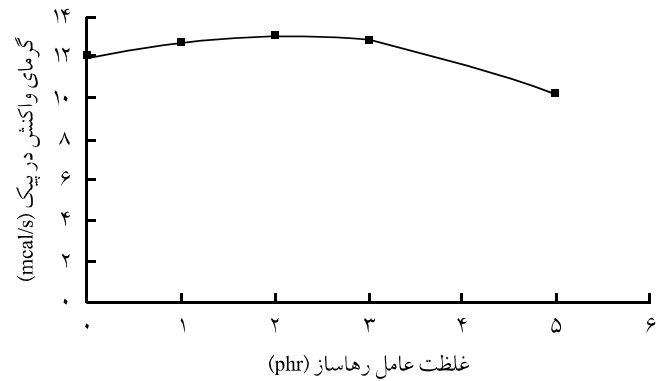
جدول ۱- فرمولبندی آمیزه های رزینی برای تولید پروفیل های میله ای شکل.

نوع آزمون اجزای آمیزه (phr)	بررسی اثر رهاساز	بررسی اثر پرکننده
پلی استر	۱۰۰	۱۰۰
عامل پخت (BPO)	۱	۱
کربنات کلسیم	۴	۴-۱۵
تیتانیم دیوکسید (TiO_2)	۱	۱
عامل رهاساز داخلی (IMR)	۱-۵	۲
درصد حجمی الیاف	٪۶۲	٪۶۲

جدید و متفاوتی را تشکیل می دهند و از ذرات ریزژل جدا می شوند. به بیان دیگر، افزایش مقدار رها ساز در آمیزه رزین سبب می شود که به هنگام فرایند پخت و وقوع جدایی فازی در آمیزه رزین حاوی عامل رها ساز، توده های گسترده ای از آن در نقاط مختلف آمیزه به وجود آید. به طوری که وجود و تجمع مولکول های تقریباً بلند اجزای عامل رها ساز در داخل شبکه هایی که سرشار از استیرین است، مانع از شرکت مونومر های استیرین در فرایند پخت می شود که به احتمال زیاد ساختارها و شکل شناسی های شیمیایی یا فیزیکی جدید و متفاوتی را باعث می شوند.

نتایج به دست آمده از آزمون های DMTA نیز وجود چنین ساختارهایی را در نمونه های رزینی تأیید می کند (شکل ۵). وجود ناحیه تخت ثانویه در نمودار مدول ذخیره و همچنین دوقله ای شدن نمودار $\tan \delta$ (شکل ۵-ب) بیانگر وجود شکل شناسی جدیدی از زنجیرهای پلی استر در بعضی از نقاط رزین است. به بیان واضح تر نقاط موضعی با ساختار شبکه متفاوتی به واسطه وجود عامل رها ساز و عدم شرکت بخشی از مونومر استیرین در واکنش پخت ایجاد می شود.

لازم به ذکر است که میزان افت گرمای آزاد شده، به مقدار استیرین موجود در آمیزه رزین نیز وابسته است. به عبارت دیگر، در سامانه هایی که حاوی مقادیر کمی از استیرین هستند، در درصد های کم عامل رها ساز، درجه تبدیل و مقدار گرمای آزاد شده تابعی از مقدار استیرین در سامانه است [۶]. در این حالت، عامل اصلی کاهش گرمای پخت با



شکل ۴- تغییرات گرمای آزاد شده در پیک نمودار گرمازا در برابر تغییرات غلظت عامل رها ساز.

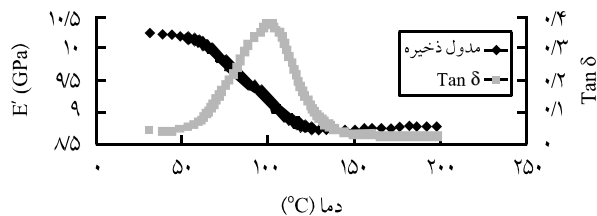
رها ساز در آمیزه، مقدار گرمای آزاد شده کل و شار گرمای بیشینه دچار تغییرات قابل ملاحظه ای می شود. به طوری که در ابتدا شاهد افزایش ناچیز در مقادیر گرمای آزاد شده و سپس با افزایش مقدار رها ساز از ۳ به ۵ phr، کاهش قابل توجهی در مقادیر گرمای یاد شده رخ می دهد. برخی از محققان (V.M. Karbharic) علت وقوع چنین افت بزرگی در گرمای آزاد شده را وجود واکنش های ثانویه ای دانسته اند که بین استیرین های محبوس در شبکه های ایجاد شده و رها سازهایی که دارای مقادیر متفاوتی از استراند، روی می دهد [۶]. اما، در توجیهاتی که بیان شده به این که واکنش های گفته شده به چه ترتیب و بین چه عواملی در ساختار شیمیایی استیرین و عامل رها ساز موجود انجام می گیرد، اشاره ای نشده است.

با این حال، می توان گفت که کاهش ناگهانی مقدار گرمای آزاد شده یا به عبارت دیگر کاهش میزان درجه تبدیل رزین دو دلیل عمده دارد:

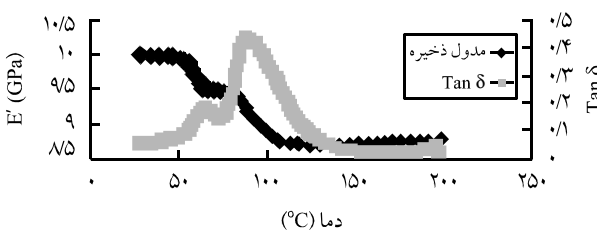
- با افزایش مقدار عامل رها ساز در آمیزه رزین، درصد جزء رزینی در نمونه های تهیه شده برای آزمون DSC کاهش می یابد (با فرض اختلاط کامل و یکنواخت بودن سامانه دوجزئی) و در نتیجه میزان گرمای آزاد شده و درجه تبدیل در رزین کاهش می یابد.

- دومین عامل یا به بیان واضح تر دلیل اصلی مشاهده چنین افت بزرگی را می توان در عدم شرکت میزان قابل توجهی از مونومر های استیرین در واکنش های شبکه ای شدن دانست، که این امر در آمیزه های دارای درصد های زیاد رها ساز، روی می دهد [۵].

پدیده مزبور به این شکل است که پس از شروع واکنش های گرمازا و ژل شدن اولیه آمیزه رزین و در درصد تبدیل های کم، مونومر های استیرین حبس شده در شبکه های تشکیل شده به همراه مولکول های زنجیری شکل عامل رها ساز که فرصت خروج از سیستم رزین را پیدا نکرده و در داخل آمیزه ماندگار شده اند، ساختار های شیمیایی یا فیزیکی

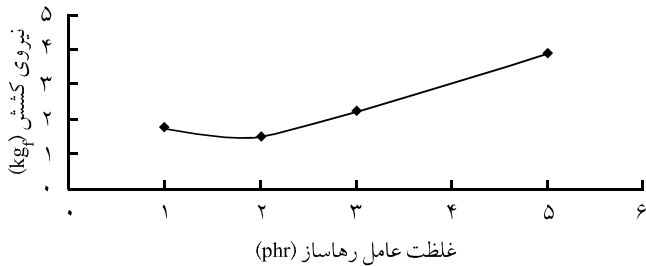


(الف)



(ب)

شکل ۵- آزمون DMTA برای: (الف) نمونه مرجع و (ب) نمونه حاوی ۵ phr عامل رها ساز.

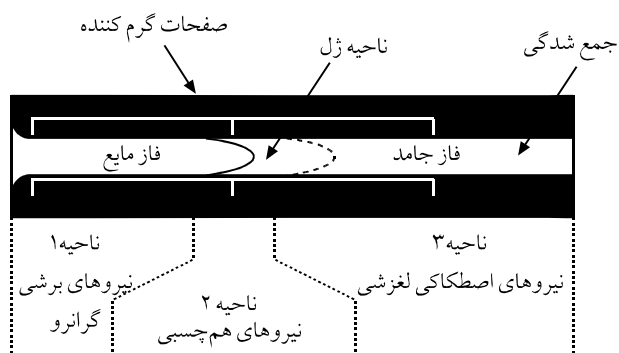


شکل ۷- تغییرات نیروی کشش در برابر تغییرات غلظت عامل رهاساز در سرعت کشش ثابت ۱۴ cm/min.

رزین به داخل قالب به وجود می آید (شکل ۸).

پدیدار شدن چنین جریانی، نیروهای برشی گرانبه را میان رزین و الیاف و رزین و دیواره قالب در ناحیه اول گرمایی و همچنین نیروهای هم چسبی را در ناحیه دوم گرمایی ایجاد می کند که تمام این موارد بر نیروی کشش اثرگذار است (شکل ۸). نیروهای اصطکاکی لغزشی کوچکی نیز در ناحیه سوم گرمایی وجود دارند که علت به وجود آمدن آنها جمع شدگی حجمی مواد به هنگام پخت و تبدیل آنها به یک جامد سخت است. جمع شدگی کم منجر به ایجاد لغزش بزرگتری می شود که نتیجه آن افزایش نیروهای کشش است [۵]. دلیلی که برای افزایش نیروی کشش با افزایش سرعت می توان ذکر کرد این است که با بالا رفتن سرعت کشش، زمان ماندگاری مواد در داخل قالب کاهش می یابد و این خود منجر به کاهش دمای مکانی نقاط مختلف قطعه می گردد.

اما، چنان که در شکل ۷ می توان مشاهده کرد، برای یک سرعت کشش ثابت، غلظت عامل رهاساز می تواند آثار معناداری روی نیروی کشش داشته باشد. با توجه به نتایج به دست آمده در شکل ۶، می توان دریافت که کمترین مقدار نیروی کشش برای محدوده وسیعی از سرعت کشش در غلظت ۲ phr از عامل رهاساز اتفاق می افتد. با افزایش غلظت عامل رهاساز و رسیدن مقدار آن به ۳ phr، افزایش نیروی کشش در



شکل ۸- نمایی از نواحی سه گانه گرمایی قالب [۴].

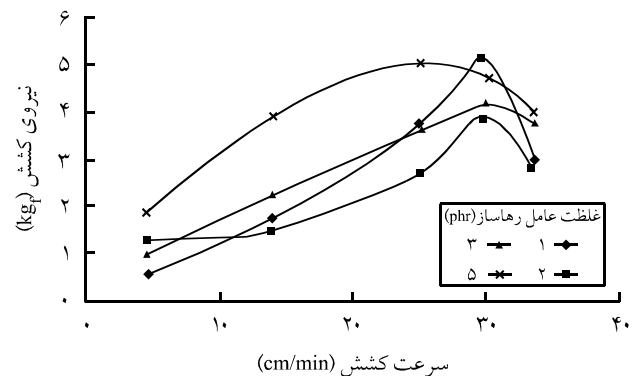
افزایش جزء رهاساز، کاهش جزء رزینی یا به عبارت دقیق تر کاهش غلظت مونومرهای استیرین در نمونه های پخت شده است. اما، در سامانه های حاوی مقادیر زیاد استیرین (بیشتر از ۳۵ درصد) کاهش گرمای آزاد شده تابعی از غلظت بحرانی عامل رهاساز در سامانه یاد شده است [۵]. در غلظت بحرانی، ساختارها و شکل شناسی های فیزیکی جدیدی در آمیزه رزین شکل می گیرند. چنان که در شکل های ۳ و ۴ نیز مشاهده گردید، در غلظت های کم عامل رهاساز هیچ گونه افتی در مقدار گرمای آزاد شده روی نمی دهد. یاد آور می شود که رزین پلی استر سیرنشده مورد استفاده در کار پژوهشی حاضر، حاوی ۳۹ درصد وزنی مونومر استیرین است.

اثر عامل رهاساز بر نیروی کشش

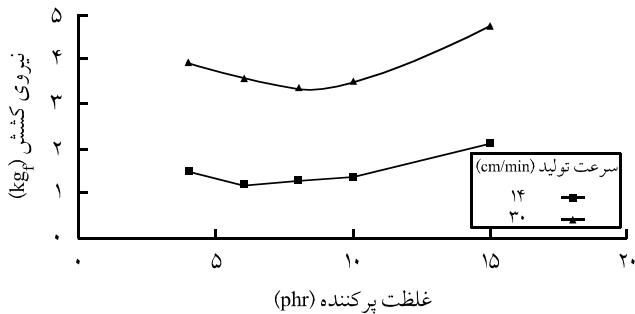
به منظور بررسی اثر رهاساز بر نیروی کشش، از آمیزه های رزینی حاوی مقادیر مختلف عامل رهاساز در ساخت پروفیل کامپوزیتی به روش پولتروژن استفاده شد. در شکل ۶ تغییرات نیروی کشش بر حسب سرعت کشش برای غلظت های متفاوت عامل رهاساز و در شکل ۷ تغییرات نیروی کشش بر حسب غلظت رهاساز برای یک سرعت کشش ثابت (۱۴ cm/min) نشان داده شده است.

با توجه به شکل ۶ مشاهده می گردد که در مقادیر مختلف عامل رهاساز، با افزایش سرعت کشش، نیروی کشش ابتدا افزایش یافته و از سرعت های معینی شروع به کاهش می کند. به طوری که در غلظت های ۱، ۲ و ۳ phr، نیروی کشش پس از افزایش اولیه از سرعت ۳۰ cm/min دچار افت شدید و ناگهانی می گردد. این وضعیت برای غلظت ۵ phr رهاساز در سرعت ۲۵ cm/min رخ می دهد.

تحقیقات نشان می دهد که منشأ شکل گیری نیروی کشش، وقوع جریان های برگشتی است که در ناحیه اول گرمایی (zone 1) با ورود



شکل ۶- تغییرات نیروی کشش در برابر تغییرات سرعت کشش برای غلظت های متفاوت عامل رهاساز.



شکل ۱۰- اثر افزایش غلظت عامل رهاساز بر نیروی کشش برای سرعت های تولید ثابت ۱۴ و ۳۰ cm/min.

مهاجرت کنند که در نتیجه افزایش نیروهای اصطکاکی موجود بین پروفیل جامد و دیواره قالب در ناحیه سوم گرمایی مشاهده می شود. به طور کلی، انتخاب مقدار عامل رهاساز در آمیزه رزین در فرایند پولتروژن از اهمیت بالایی برخوردار است به نحوی که در انتخاب آن باید پارامترهایی همانند دمای نواحی سه گانه گرمایی قالب، طول قالب، مقدار استیرن رزین، درصد حجمی الیاف، وجود یا عدم وجود پرکننده و رنگدانه ها و در نهایت سرعت بهینه خط تولید مورد توجه قرار گیرد.

اثر مقدار و اندازه ذرات پرکننده بر نیروی کشش

در شکل ۹ تغییرات نیروی کشش در برابر تغییرات سرعت کشش برای غلظت های مختلف کربنات کلسیم در آمیزه رزین آمده است. چنان که مشاهده می شود، با افزایش مقدار پرکننده، نیروی کشش ابتدا کاهش و سپس افزایش می یابد. این روند در شکل ۱۰ برای دو سرعت تولید ۱۴ و ۳۰ cm/min نمایش داده شده است.

عمده ترین تغییری که با افزایش پرکننده در آمیزه رزین انتظار می رود، افزایش مقدار گرانیوی آن است. در جدول ۲ مقادیر به دست آمده از اندازه گیری گرانیوی آمیزه در دمای ۲۸°C برای مقادیر مختلف پرکننده

جدول ۲- گرانیوی آمیزه رزین برای مقادیر مختلف پرکننده کربنات کلسیم در دمای ۲۸°C.

گرانیوی (cPs)	پرکننده (phr)
۰/۶۵۲	۴
۰/۶۶۳	۶
۰/۶۷۱	۸
۰/۷۲۱	۱۰
۰/۸۹۸	۱۵

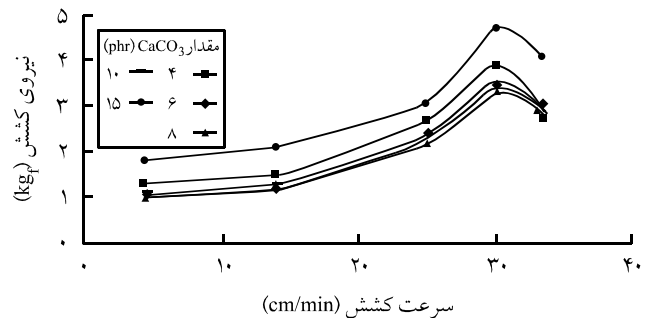
محدوده ای از سرعت های مفید مشاهده می شود که با رسیدن غلظت رهاساز به ۵ phr، افزایش چشمگیری در مقادیر نیروی کشش رخ می دهد.

علت بروز چنین رفتاری را باید در اثر غیرمستقیم مقدار عامل رهاساز بر طول نواحی سه گانه گرمایی جستجو کرد. همچنان که در مباحث پیشین گفته شد، افزایش غلظت عامل رهاساز در آمیزه رزین، منجر به کاهش گرمای آزاد شده حاصل از واکنش پخت و پایین آوردن سرعت پخت یا افزایش زمان پخت می گردد. وقوع چنین شرایطی برای آمیزه رزین در داخل قالب، منجر به تغییر مختصات نواحی سه گانه گرمایی می شود.

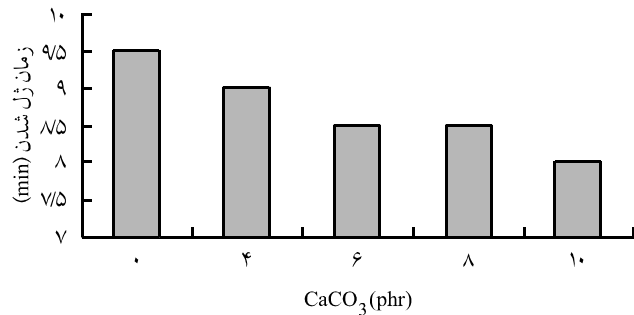
به بیان روشن تر، با افزایش مقدار عامل رهاساز در آمیزه، زمان ژل شدن آن بالا رفته و مختصات ناحیه دوم گرمایی به سمت خروجی قالب انتقال می یابد و عوامل به وجود آورنده نیروی کشش تقویت شده و نیروی کشش لازم برای کشیدن پروفیل با یک سرعت معین، بالا می رود.

در نمودارهای به دست آمده برای نیروی کشش در شکل ۶ دیده می شود که با افزایش غلظت عامل رهاساز، حساسیت نیروی کشش به تغییرات سرعت کشش بالا رفته و شیب نمودارهای یاد شده تغییر می یابد. این امر به علت اثر مضاعفی است که عامل رهاساز در غلظت های بالا به شکل غیرمستقیم بر عوامل ایجاد کننده نیروی کشش می گذارد.

کم بودن مقدار عامل رهاساز نیز خود به تنهایی می تواند منجر به افزایش نیروی کشش لازم در فرایند پولتروژن گردد، امری که می توان آن را در نتایج به دست آمده برای غلظت ۱ phr عامل رهاساز نسبت به حالت ۲ phr مشاهده کرد. کافی نبودن مقدار رهاساز در آمیزه رزین سبب می گردد که به هنگام آغاز فرایند پخت در داخل قالب، مقادیر کمی از عامل رهاساز بتوانند سامانه رزین را ترک کرده و به روی سطح پروفیل



شکل ۹- تغییرات نیروی کشش در برابر تغییرات سرعت کشش برای غلظت های مختلف کربنات کلسیم در آمیزه رزین.

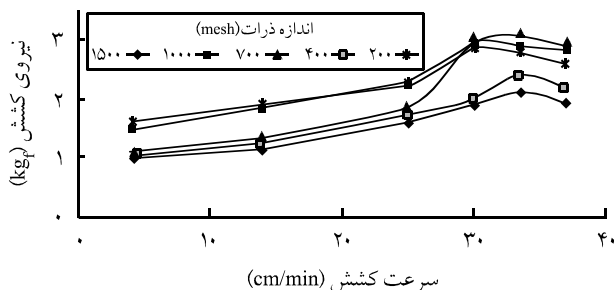


شکل ۱۲- اثر مقدار پرکننده بر زمان ژل شدن آمیزه رزین.

تغییرات مقدار پرکننده به شکل نمودارهای ستونی نشان داده شده است. آمیزه رزین دارای ۵۰ g رزین، ۰/۰۵ g عامل پخت، ۰/۰۵ g نفتنات کبالت، ۰/۱۲۵ g متیل اتیل کتون پروکسید و ۱ phr (۰/۵ g عامل رها ساز داخلی) است. مشاهده می شود که با افزایش ۱۰ phr کربنات کلسیم زمان ژل شدن رزین ۷۲۵ min کاهش می یابد. کاهش زمان ژل شدن به معنای افزایش سرعت پخت سامانه رزین و به عبارت دیگر انتقال مختصات شروع ناحیه دوم گرمایی به سمت ورودی قالب است که در نتیجه آن طول نواحی اول و دوم گرمایی کاهش می یابد.

کاهش طول نواحی یادشده سبب افت معناداری در نیروهای برشی گرانی می شود، تا جایی که اثر افزایشی ازدیاد گرانی آمیزه رزینی را بر نیروهای برشی درون قالب می پوشاند و در نهایت منجر به کاهش نیروی کشش می گردد. با افزایش مقدار پرکننده در آمیزه (Cp > ۸ phr) اثر افزایشی گرانی بر نیروی کشش مشاهده می شود، به گونه ای که در همه سرعت های کشش، بیشترین مقدار نیروی کشش در ۱۵ phr پرکننده به دست می آید. لازم به ذکر است که در سرعت های کشش زیاد اثر افزایشی گرانی بر نیروهای برشی درون قالب دارای شدت بیشتری است.

افزون بر اثر غلظت پرکننده بر نیروی کشش، اندازه ذرات پرکننده نیز می تواند آثار معناداری بر نیروی یادشده بگذارد. در شکل ۱۳ نتایج به دست آمده از بررسی اثر اندازه ذرات پرکننده بر میزان نیروی کشش



شکل ۱۳- اثر اندازه ذرات پرکننده بر میزان نیروی کشش.

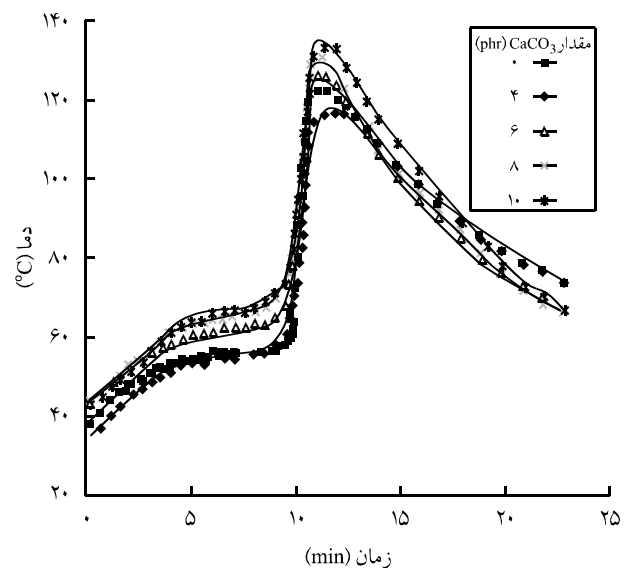
کلسیم کربنات آورده شده است.

نتایج آمده در جدول ۲ نشان می دهد که با افزایش مقدار پرکننده در رزین، گرانی آن نیز افزایش می یابد، اما نکته قابل توجه این است که با وجود وابستگی زیاد نیروی کشش به مقدار گرانی، در بازه غلظتی ۴ تا ۸ phr پرکننده، میزان نیروی کشش کاهش می یابد.

علت وقوع چنین رفتاری را باید در اثر غیرمستقیم پرکننده بر طول نواحی سه گانه گرمایی جستجو کرد. ماتریس های پلیمری از جمله رزین پلی استر سیر نشده دارای رسانایی گرمایی کمی هستند. از آنجا که پرکننده کربنات کلسیم به عنوان یک ماده معدنی دارای رسانایی گرمایی بیشتری نسبت به ماتریس پلی استر است، بنابراین ورود آن به آمیزه سبب افزایش رسانایی گرمایی در سرتاسر قطعه می شود. این امر موجب کاهش دمای پیک دمای گرمای پخت و زمان شروع ژل شدن در رزین می شود. نتایج حاصل از پخت هم دمای آمیزه های رزینی یادشده نیز این موضوع را تأیید می کند. در شکل ۱۱ نتایج به دست آمده از آزمایش های پخت هم دما به شکل تغییرات دمای پخت آمیزه رزین حاوی مقادیر مختلف از پرکننده کربنات کلسیم بر حسب زمان پخت نشان داده شده است.

چنان که مشاهده می شود در مقادیر زیاد پرکننده، با گذشت زمان افزایش یا کاهش دمای سریع تری در آمیزه رزین برقرار می شود، به طوری که قدرمطلق شیب نمودار تغییرات دما با زمان با افزایش پرکننده بالا می رود. به بیان دیگر، حساسیت زمانی دما بیشتر می گردد که این امر بر زمان آغاز ژل شدن رزین نیز اثر می گذارد.

در شکل ۱۲ تغییرات زمان ژل شدن آمیزه های رزینی مزبور در برابر



شکل ۱۱- تغییرات دمای پخت سامانه رزین حاوی مقادیر مختلف از پرکننده کربنات کلسیم بر حسب زمان پخت.

جدول ۳- افزایش گرانیوی آمیزه رزین با کاهش اندازه ذره پرکننده.

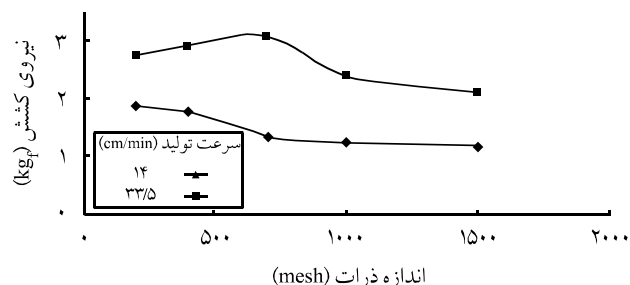
اندازه ذره (mesh)	گرانیوی (cPs)
۲۰۰	۰/۶۱۸
۴۰۰	۰/۶۲۷
۷۰۰	۰/۶۳۹
۱۰۰۰	۰/۶۵۲
۱۵۰۰	۰/۶۶۹

که در این شرایط، نیروی کشش متأثر از مقدار گرانیوی آمیزه رزین است، با کاهش اندازه ذرات پرکننده، اثر افزایشی ازدیاد گرانیوی آمیزه رزینی بر نیروی کشش (به واسطه کاهش اندازه ذرات و بالا بودن سرعت تولید) از اثر کاهش با بالا رفتن رسانایی گرمایی (به واسطه کاهش اندازه ذرات) بر نیروی کشش، قویتر است که نتیجه کلی آن بالا رفتن مقدار نیروی کشش با کاهش اندازه ذرات پرکننده در بازه اندازه ذرات یاد شده است.

نتیجه گیری

در این تحقیق، اثر عامل رها ساز تجاری MoldWiz و پرکننده کربنات کلسیم بر نیروی کشش در فرایند پولتروژن مطالعه شد و نتایج زیر به دست آمد:

- استفاده از عامل رها ساز تجاری MoldWiz در غلظت بحرانی ۳ phr و بیش از آن در فرمول بندی سامانه رزین سبب کاهش گرمای آزاد شده کلی و واکنش پخت و میزان شبکه ای شدن و تشکیل نقاط موضعی با ساختار شبکه ای متفاوت در نمونه رزینی می گردد.
- وجود عامل رها ساز تجاری MoldWiz در غلظت های زیاد، نه تنها باعث کاهش نیروی کشش نمی شود، بلکه این نیرو را افزایش می دهد. در این تحقیق، غلظت بهینه عامل رها ساز ۲ phr معین شد.
- افزایش مقدار پرکننده از ۴ تا ۸ phr موجب کاهش نیروی کشش و در مقادیر بیشتر موجب افزایش آن می شود. همچنین، کاهش اندازه ذرات پرکننده در سرعت های پایین تر از ۳۰ cm/min منجر به کاهش نیروی کشش و در سرعت های بالاتر از آن باعث افزایش نیروی کشش می شود.



شکل ۱۴- تغییرات نیروی کشش در برابر تغییرات اندازه ذرات پرکننده برای دو سرعت تولید ۱۴ و ۳۳/۵ cm/min.

نشان داده شده است. آزمایش مزبور در محدوده اندازه ذرات ۲۰۰ تا ۱۵۰۰ مش از پرکننده انجام گرفت.

چنان که مشاهده می شود با افزایش مش ذرات پرکننده (کاهش اندازه ذرات) نیروی کشش در بازه وسیعی از سرعت تولید کاهش می یابد، به طوری که کمترین مقادیر نیروی کشش برای آمیزه رزینی حاوی پرکننده با مش ۱۵۰۰ به دست می آید.

در شکل ۱۴ تغییرات نیروی کشش در برابر تغییرات مش پرکننده برای دو سرعت تولید ۱۴ و ۳۳/۵ cm/min نشان داده شده است. ملاحظه می گردد که در سرعت تولید ۳۳/۵ cm/min، افزایش مش ذرات پرکننده در بازه مش ۲۰۰ تا ۷۰۰، برخلاف سرعت تولید ۱۴ cm/min، سبب افزایش نیروی کشش می گردد. به طور کلی، این رفتار برای سرعت های کشش بزرگتر از ۳۰ cm/min روی می دهد. بر اساس معادله رئولوژیکی بیان شده توسط مونی (Moony) برای سامانه های پلیمری حاوی ذرات معدنی، گرانیوی این سامانه ها با کاهش اندازه ذرات افزایش می یابد.

نتایج بدست آمده از اندازه گیری گرانیوی سیستم های رزینی ذکر شده در جدول ۳ نیز این موضوع را تأیید می کند.

در سرعت های کم کشش با آن که با افزایش اندازه ذرات پرکننده گرانیوی آمیزه رزین افزایش می یابد، اما نیروی کشش اندازه گیری شده متأثر از افزایش گرانیوی آمیزه نیست و به شکل پیوسته کاهش می یابد. علت بروز چنین رفتاری را می توان در اثر اندازه ذرات پرکننده بر میزان رسانایی گرمایی سامانه رزین دانست. به عبارت دیگر، با کاهش اندازه ذرات پرکننده در آمیزه رزین سطح تماس ذرات یاد شده با آن و همچنین مابین خود ذرات بالا می رود، که این امر منجر به افزایش رسانایی گرمایی در آمیزه و در نتیجه کاهش نیروی کشش می شود.

اما، افزایش نیروی کشش در بازه اندازه ذرات ۲۰۰ تا ۷۰۰ مش (برای سرعت های بالاتر از ۳۰ cm/min) را می توان بدین شکل توجیه کرد

مراجع

1. Abidin A. Z., *High Speed Pultrusion of Epoxy Composites*, PhD Thesis, UMIST, UK, 1996.
2. Starr T.F., *Pultrusion for Engineers*, CRC, Chap. 4, 2000.
3. Shoujie L., Zhongman L. and Liqun X., Influence of Heat Transfer and Curing on the Quality of Pultruded Composites, *Poly. Compos.*, **23**, 256-265, 2002.
4. Arup K.M., Sanchez L. and Acree R., Processing Variables and their Effects on Pultruded Composites, *J. Adv. Mater.*, **31**, 14-26, 1994.
5. Lackey E., Vaughan J.G., Talbot P. and Burnham B., *Experimental Examination of the Effect of Internal Mold Release Agents for Pultrusion Processing*, Technical Papers-CFA Composites 2000, CDRom, 2000.
6. Karbhari V.M; Effect of Internal Mold Release Agent on the Cure and Property Variation in Resin Transfer Molding Composites, *J. Mater. Sci. Let.*, **17**, 2061-2062, 1998.