

مطالعه خواص مکانیکی و اشتعال پذیری ترکیبات قالبگیری SMC تهیه شده به روش‌های مختلف تغلیظ

مسعود اسفنده، امیر مسعود رضا دوست، محمد رؤف ابراهیمی

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

Esfandeh@yahoo.co.uk

چکیده

ترکیبات قالبگیری ورقه‌ای رزین پلی استر (SMC) از متداولترین مواد در تولید قطعات کامپوزیتی می‌باشند. سهولت کاربرد و قابلیت استفاده در فرآیندهای شکل دهی توأم با خواص مطلوب این مواد موجب شده است تا بطور گسترده‌ای در صنایع مختلف بویژه صنایع خودروسازی مورد استفاده قرار گیرند. در این تحقیق خواص مکانیکی و اشتعال پذیری برای ترکیبات قالبگیری تهیه شده به روش‌های مختلف تغلیظ مورد مطالعه قرار گرفته است. SMC تغلیظ شده به روش ایزوسیاناتی بیشترین انعطاف پذیری، SMC تغلیظ شده به روش دوتایی بیشترین مدول خمشی و کششی و SMC تهیه شده به روش قلیایی بیشترین استحکام ضربه را از خود نشان دادند. بیشترین اثر عامل کندسور کننده بر کاهش سرعت سوزش SMC تهیه شده به روش تغلیظ قلیایی بود.

مقدمه

ترکیبات قالبگیری ورقه‌ای (SMC)، موادی چرم مانند به ضخامت ۳-۵ میلی‌متر هستند که از آغشته سازی الیاف شیشه یا طبیعی [۱] بریده شده، با یک خمیر رزین و ساندویچ نمودن آن بین دو فیلم پلی اتیلنی تشکیل شده‌اند. خمیر رزین معمولاً شامل رزین پلی استر غیر اشباع، افزودنیهای کنترل کننده جمع شدگی، پرکننده، رهاساز از قالب، تغلیظ کننده، کاتالیست و رنگدانه می‌باشد [۲].

فرایند تغلیظ رزین بوسیله عوامل مختلف و از طریق مکانیزمهای متفاوت قابل انجام است [۳]. عمده ترین روشهای شیمیایی تغلیظ رزین پلی استر غیر اشباع عبارتند از: تغلیظ قلیایی، تغلیظ ایزوسیاناتی و تغلیظ دوتایی [۴ و ۵].

عوامل متعددی بر خواص مکانیکی ترکیبات قالبگیری مؤثر می‌باشند [۶]. نوع تغلیظ کننده نیز، به دلیل تفاوت در ساختار شیمیایی رزین تغلیظ شده خواص مکانیکی محصول نهایی را متأثر می‌سازد. در این تحقیق ترکیبات SMC با استفاده از سه روش تغلیظ تهیه و به روش فشاری قالبگیری شد. سپس خواص کششی، خمشی و ضربه نمونه‌های قالبگیری شده تعیین و با هم مقایسه گردید.

علاوه بر خواص مکانیکی، ساختار شیمیایی رزین تغلیظ شده می‌تواند بر درجه اشتعال پذیری ترکیب حاصله مؤثر باشد. از آنجاییکه عمده مصرف ترکیبات SMC در صنایع خودرو

در تهیه SMC، مرحله تغلیظ، خمیر رزین را از مایعی با ویسکوزیته حدود 30 Pa.s به ماده‌ای چرم مانند با ویسکوزیته 10^4 Pa.s تبدیل می‌نماید. بدین طریق خمیر با ویسکوزیته پایین قادر خواهد بود تا الیاف تقویت کننده را به سهولت آغشته سازد و پس از تغلیظ، خمیر با ویسکوزیته بالا در دمای قالبگیری قادر خواهد بود تا الیاف و دیگر مواد جامد موجود در ترکیب را به تمام نقاط قالب حمل نماید.

می‌باشد، بررسی اشتعال پذیری قطعات حاصله، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۷]. لذا در این تحقیق رفتار سوزش نمونه‌های تهیه شده به روشهای مختلف تغلیظ نیز بررسی شده و تأثیر یک نوع افزودنی کاهنده سرعت سوزش نیز مورد ارزیابی قرار گرفته است.

تست کشش بر اساس استاندارد ASTM D۶۳۸ و با استفاده از دستگاه Instron مدل ۶۰۲۵ و تست خواص ضربه با استفاده از دستگاه Izod مدل Zwick و طبق استاندارد ASTM D ۲۵۶ انجام گرفت.

تستهای انجام گرفته برای خمش از نوع سه نقطه‌ای (3 point bending) و طبق استاندارد ASTM D۷۹۰ و آزمون سرعت سوزش بر اساس استاندارد ASTM D۶۳۵ انجام شدند.

ساخت نمونه‌های SMC

روش قلیایی: برای تهیه خمیر SMC رزین پلی‌استر غیر اشباع ابتدا با کربنات کلسیم مخلوط شده و با همزن مکانیکی کاملاً یکنواخت و همگن شد. سپس عامل پخت و در انتها عامل تغلیظ افزوده شد و به کمک همزن اختلاط تکمیل شد. نمونه‌ها حاوی ۵۰ قسمت پرکننده، یک قسمت پراکسید، ۵ قسمت خمیر MgO و ۱۰۰ قسمت رزین پلی‌استر غیر اشباع بود.

مقدار الیاف در تمام نمونه‌ها ۲۵٪ وزنی انتخاب شد. پس از آغشته سازی الیاف با خمیر رزین حاصل و یکنواخت نمودن ضخامت نمونه حاصل توسط پرس سرد، نمونه تهیه شده درون آون در دمای حدود ۵۰ °C قرار می‌گرفت تا مراحل تغلیظ و رسیدن به SMC قابل قالبگیری طی شود.

روش ایزوسیاناتی: بدین منظور خمیر SMC با فرمولاسیونی شبیه آنچه در تهیه SMC با تغلیظ قلیایی به کار گرفته شد تهیه گردید با این تفاوت که به جای MgO از ۶ قسمت MDI استفاده شد.

بخش تجربی
مواد و دستگاهها

رزین پلی‌استر غیر اشباع از نوع ایزوفتالیک ۷۵۱۱۲۹ ساخت صنایع شیمیایی بوشهر با عدد اسیدی ۲۰/۳ استفاده گردید. در تغلیظ قلیایی از سوسپانسیون ۳۵٪ وزنی MgO در رزین پلی‌استر غیر اشباع با نام تجاری Luvatol 35 استفاده شد. این ماده ساخت شرکت آلمانی Lehman & Voss می‌باشد و از شرکت داخلی "TAVAN" تهیه شد. در تغلیظ ایزوسیاناتی از دی متیل فنیل ۴۰۴-ایزوسیانات (MDI) ساخت شرکت Merk استفاده شد. کربنات کلسیم مورد استفاده به عنوان پرکننده از بازار داخلی تهیه شد. دانه بندی (Mesh size) این پرکننده متغیر و در حدود ۸۰۰ بود. پراکسید آلی مورد استفاده در این تحقیق ترشیری بوتیل پر بنزوات بود که از شرکت Akzo Nobel با نام تجاری Trigonox C تهیه شد. این ماده در کلیه نمونه‌ها به میزان ۱٪ وزنی مورد استفاده قرار گرفت. نم‌الیاف شیشه (CSM) با وزنهای متوسط ۳۵۰ و ۴۵۰ گرم بر متر مربع ساخت کشور آلمان از بازار داخلی و ماده کند سوز کننده با نام تجاری LFR از شرکت Ideal Fiber Glass امارات تهیه شد.

به منظور قالبگیری نمونه‌ها از یک پرس هیدرولیک به ظرفیت ۲۵ تن، استفاده گردید. قالب مورد استفاده یک چهارچوب (Frame) آلومینیمی با ضخامت ۳ میلی‌متر و ابعاد داخلی ۲۰cm×۲۰cm بود که بین دو صفحه مسطح قرار می‌گرفت.

همانطور که در جدول مشاهده می شود استحکام و کرنش در شکست چه در خمش و چه در کشش برای SMC تغلیظ شده با روش ایزوسیاناتی افزایش یافته است. در تغلیظ قلیایی به دلیل تشکیل کمپلکس های یونی با توده هایی از زنجیرهای درگیر با هم در ساختار رزین تغلیظ شده مواجه هستیم ولی در تغلیظ ایزوسیاناتی ساختار زنجیرها خطی است و برهم کنش گروه های قطبی یورتانی و گره خوردگی های فیزیکی موجبات افزایش ویسکوزیته را فراهم می کنند. بنابراین منطقی است که این زنجیرهای خطی حتی بعد از ایجاد اتصالات عرضی هم انعطاف پذیری بهتری داشته باشند

جدول ۱- مقایسه خواص مکانیکی SMC تهیه شده با سه روش تغلیظ مختلف

خواص	SMC تهیه شده با روش قلیایی	SMC تهیه شده با روش ایزوسیاناتی	SMC تهیه شده با روش دوتایی
استحکام خمشی MPa	۱۲۹/۸	۱۸۴	۱۴۵/۴
مدول خمشی GPa	۸/۰۵	۷/۴۶	۸/۸۶۵
کرنش در شکست خمشی %	۱/۷۴	۲/۸۸	۲/۰۶۴
استحکام ضربه KJ/m ²	۲۴/۳	۲۳/۶	۲۳/۴
استحکام کششی MPa	۵۵	۷۸	۴۷/۳
مدول کششی GPa	۴/۲	۲/۹۹۳	۶/۵۳۴
کرنش در شکست کششی %	۱/۴۳	۳/۱۴	۰/۸۹
دانسیته gr/cm ³	۱/۵۵	۱/۴۸	۱/۵۷

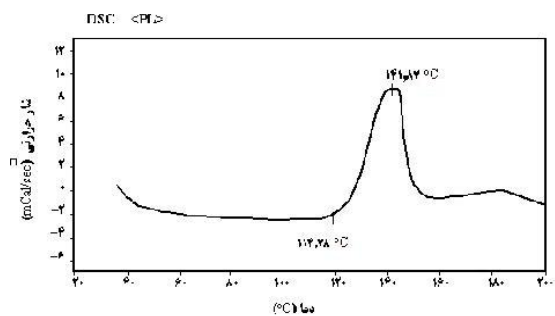
از طرفی به خاطر قطبیت بالای گروه های یورتانی چسبندگی رزین تغلیظ شده با ایزوسیانات به الیاف شیشه بهتر از چسبندگی الیاف به رزین در تغلیظ قلیایی است. همین برهم کنش بهتر باعث بهبود استحکام در این نوع SMC می شود.

اگرچه انعطاف پذیری ماتریس در تغلیظ ایزوسیاناتی نسبت به تغلیظ قلیایی افزایش یافته است ولی استحکام ضربه این نوع SMC در مقایسه با SMC قلیایی کاهش یافته است. این امر به دلیل افزایش چسبندگی ماتریس به الیاف است که امکان

روش دوتایی: روش تغلیظ دوتایی به معنی استفاده توأم از ایزوسیانات و اکسید منیزیم برای تغلیظ رزین پلی استر غیر اشباع است. در این سیستم دوتایی ۷۰٪ اکسید منیزیم لازم برای تغلیظ قلیایی خالص و ۷۰٪ ایزوسیانات لازم برای تغلیظ ایزوسیاناتی خالص به کار رفته است.

تعیین شرایط قالبگیری

به منظور تعیین شرایط پخت، نمونه رزین حاوی ۲٪ وزنی از آغازگر Trigonox C تهیه شد و تحت اتمسفر نیتروژن و با سرعت حرارت دهی ۱۰ °C/min تحت آزمون DSC قرار گرفت. منحنی این آزمون در شکل ۱ نشان داده شده است.



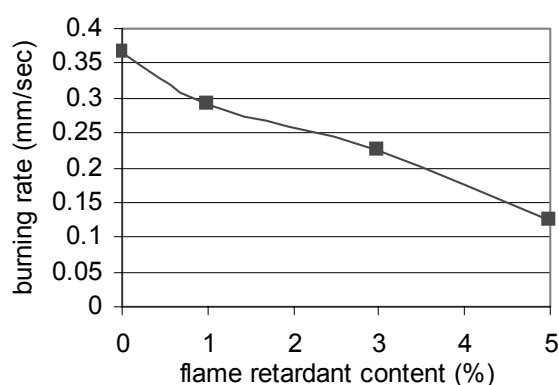
شکل ۱- منحنی گرماسنجی تفاضلی روبشی رزین حاوی ۲٪ آغازگر Trigonox-C

همانگونه که مشاهده می شود شروع پیک گرمایی ناشی از پخت در ۱۱۴ °C و ماکزیم آن در ۱۴۰ °C می باشد. با توجه به این داده ها و تغییرات دمای پرس، دمای قالب ۱۵۰ °C انتخاب شد. همچنین، فشار قالبگیری ۱۵۰ Bar تنظیم شد.

نتایج و بحث

خواص مکانیکی

پس از آنکه نمونه های SMC قالبگیری شدند، تحت آزمونهای کشش، خمش و فشار قرار گرفتند. نتایج آزمونها در جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۲- اثر مقدار دیرسوز کننده بر سرعت سوزش رزین پلی استر غیراشباع پخت شده

مشاهده می شود که در مقادیر کم ماده دیر سوز کننده سرعت سوزش کاهش یافته است بطوریکه سرعت سوزش نمونه حاوی ۵٪ ماده دیر سوز کننده نسبت به رزین خالص در حدود ۵۷٪ کاهش پیدا کرده است.

بررسی اثر دیرسوز کننده بر سرعت سوزش SMC
در این قسمت ابتدا از SMC تهیه شده بروش تغلیظ قلیایی، ایزوسیاناتی و دوتایی و سپس از نمونه های SMC حاوی ۵٪ دیرسوز کننده آزمون سوزش به عمل آمد. در شکل ۳ به صورت مقایسه ای سرعت سوزش سه نوع SMC با روش های تغلیظ مختلف آمده است. بدلیل وجود الیاف و مواد پرکننده سرعت سوزش SMC بدون افزودنی دیرسوز کننده در مقایسه با رزین خالص کمتر است و این مسئله به وضوح با مقایسه مقادیر بدست آمده از شکل های ۲ و ۳ قابل استنباط است.

SMC های تهیه شده بروش تغلیظ مختلف نیز دارای سرعت سوزش متفاوت هستند بگونه ای که SMC تهیه شده به روش قلیایی بالاترین و SMC تهیه شده بروش ایزوسیاناتی کمترین سرعت را دارد. افزودن ماده دیرسوز کننده در همه موارد منجر به کاهش سرعت سوزش SMC شده است اما درصد این کاهش مجدداً برای سیستم تغلیظ مختلف متفاوت است بطوریکه SMC تهیه شده بروش تغلیظ دوتایی ۲۶

بیرون کشیده شدن الیاف از ماتریس را کاهش می دهد و از آنجا که درصد بالایی از انرژی شکست کامپوزیتها صرف نیروی اصطکاک بیرون کشیدن الیاف از ماتریس می شود می توان انتظار داشت اثر انعطاف پذیری ماتریس با کاهش انرژی بیرون کشیدن الیاف از ماتریس خنثی شود.

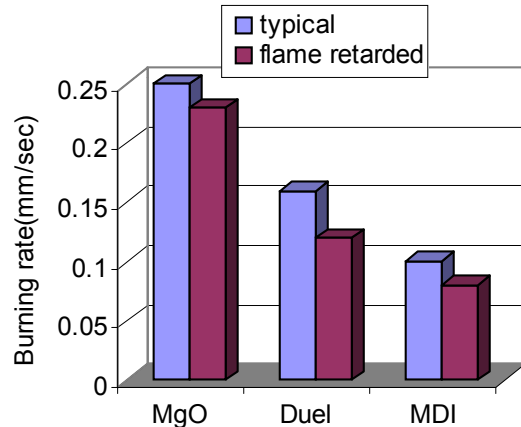
در تغلیظ دوتایی هم تغلیظ ایزوسیاناتی و هم تغلیظ قلیایی داریم یعنی ساختار ملکولهای رزین تغلیظ شده هم حاوی ساختاری از اتصالات کمپلکس یونی و هم پیوندهای یورتانی خطی است. همانطور که در جدول ۱ مشاهده می شود مدول خمشی و کششی افزایش یافته است ولی استحکام کششی و کرنش در شکست از هر دو سیستم تغلیظ خالص کمتر است. رزینی که با روش دوتایی تغلیظ می شود به دلیل وجود زنجیرهایی که از یک انتها کربوکسیل و از یک انتها هیدروکسیل هستند و همچنین گره خوردگی های فیزیکی بین زنجیرهایی که با اکسید منیزیم و زنجیرهایی که با ایزوسیانات تغلیظ شده اند باید زنجیره های درگیرتر و کم انعطاف تری نسبت به دو روش دیگر به تنهایی داشته باشد که این امر افزایش مدول و کاهش کرنش در شکست را توجیه می کند چون ساختار رزین تغلیظ شده با روش دوتایی حد واسط ساختار رزین تغلیظ شده با اکسید منیزیم و ایزوسیانات است می توان پیش بینی کرد خواص مکانیکی نیز حد واسط خواص این دو سیستم باشد. در مورد استحکام خمشی، ضربه و کرنش در شکست تست خمش این پیش بینی صحیح است.

خواص اشتعال پذیری

بررسی اثر دیرسوز کننده بر رزین

رزین پلی استر غیر اشباع با ۱، ۳، ۵ و ۱۰ درصد وزنی دیرسوز کننده مخلوط شد سپس با ۱٪ پراکسید و ۲٪ شتاب دهنده نفتنات کبالت در دمای محیط پخت گردید و سرعت سوزش هر نمونه اندازه گیری شد. نتایج آزمون سرعت سوزش در شکل ۲ آمده است.

درصد، SMC تهیه شده بروش تغلیظ ایزوسیاناتی ۲۲ درصد و SMC تهیه شده بروش تغلیظ قلیایی تقریباً ۸ درصد کاهش سرعت سوزش نشان می‌دهد. همه چیز در این سه نوع SMC غیر از نوع تغلیظ مشابه است.



شکل ۳- مقایسه سرعت سوزش SMC بدون افزودنی دیرسوز کننده و SMC حاوی ۵٪ وزنی دیرسوز کننده تهیه شده بروشهای تغلیظ قلیایی، ایزوسیاناتی و دوتایی

اگر به ساختار SMC قلیایی و ایزوسیاناتی توجه شود تنها تفاوت که می‌تواند منجر به بدسوزی SMC ایزوسیاناتی شود وجود گروه‌های یورتانی است. آنچه در آزمون سرعت سوختن اندازه‌گیری می‌شود چگونگی احتراق و سرعت گسترش آتش است. همیشه از احتراق یک ماده قابل اشتعال مقداری گرما حاصل می‌شود که این گرما دمای گازهای محصول احتراق و نمونه سوختنی را افزایش می‌دهد و نتیجتاً انتقال حرارت هدایتی کنوکسیونی و تشعشعی را به قسمت‌های سردتر نمونه زیاد می‌کند که این همه آتش را به قسمت‌های دیگر نمونه گسترش می‌دهد. تنها تفاوت مواد مختلف در گسترش شعله در مقدار گرمای خالص احتراق آنهاست. در جدول ۲ گرمای خالص احتراق پلی‌استر غیر اشباع و یک پلی‌استر یورتان آمده است. مشاهده می‌شود

تفاوت بین این دو آنچنان نیست که این تفاوت زیاد در سرعت سوزش SMC قلیایی و ایزوسیاناتی را موجب شود.

جدول ۲- مقایسه گرمای حاصل از احتراق پلی‌استر غیر اشباع و پلی‌استر یورتان [۸]

ارزش حرارتی (Btu/lb)	گرمای احتراق (Kcal/mol)	
۱۰۱۸۰	-۷۴۳,۱	پلی‌استر یورتان
۱۲۸۱۰	-۷۲۳,۱	پلی‌استر غیر اشباع

SMC مورد استفاده در این آزمون حاوی ۲۵٪ وزنی الیاف و ۲۵٪ وزنی پرکننده است که مقدار رزین موجود در آن که تنها جزء قابل سوختن است را تا نصف کاهش می‌دهد. از طرفی هم الیاف و هم پرکننده در اتلاف حرارت به محیط موثرند و می‌توانند سرعت سوزش را کاهش دهند.

آنچنان که قبلاً نیز بیان شد رزین تغلیظ شده با ایزوسیانات در دمای قالبگیری ویسکوزیته خود را حفظ می‌کند در حالی که رزین تغلیظ شده با MgO در این دما کاهش ویسکوزیته زیادی نشان می‌دهد. این مسئله موجب می‌شود لایه خارجی غنی از رزین در SMC یورتانی در حین جریان نازک و نازکتر شود در حالی که در SMC قلیایی رزین به خاطر ویسکوزیته پایین‌تر در حین قالبگیری به لایه‌های خارجی نفوذ می‌کند (یا لاقلاً بهتر از SMC یورتانی نفوذ می‌کند) و لایه غنی از رزین در قطعات تولید شده با SMC قلیایی ضخیم‌تر است. این مسئله وقتی اهمیت بیشتری پیدا می‌کند که بدانیم در قطعات پلاستیکی پر شده به خاطر ضریب هدایت حرارتی پایین و همچنین کمبود اکسیژن در نواحی داخلی تر و اتلاف حرارت توسط پرکننده و مواد به جا مانده از احتراق گسترش آتش در لایه‌های خارجی صورت می‌گیرد. استحکام ظاهری بهتر ذغال باقی مانده از سوختن نمونه‌های SMC یورتانی نیز بر این امر صحنه می‌گذارد.

آنچنان که در شکل ۳ مشاهده می‌شود سرعت سوزش در SMC‌های حاوی مواد دیرسوز کننده نسبت به SMC بدون

مراجع

1. van Voorn B.; Smit H.H.G.; Sinke R.J.; de Klerk B. Composites Part A, vol. 32, no. 9, pp. 1271, (2001).
2. Chan-Park, M. B., McGarry, F. J.,
3. Esfandeh M. ,Proceedings of the 5th Iranian Seminar on Polymer Science and Technology, AmirKabir University, Tehran, p 242, (2000).
4. Burns R” ,Polyester Moulding Compounds”. Marcel Dekker Inc., New York, (1982).
5. Alvey F.B, J. Polym. Sci., A-1, 9, 2233-45, (1971).
6. Marissen R.; Linsen J., Composites Science and Technology, vol. 59, N.11 , p. 2093, (1999).
7. Hörold S., Clariant GmbH, Hürth-Knapsack, *Polymer Degradation and Stability* , 64, 3 , P 427, (1999).
8. C. J. hilado, Flamability Handbook For plastic, fourth edition, thechnomic, Lancaster, 1990.

افزودنی دیر سوز کننده کاهش یافته است. آنچه‌ان که گفته شد این نوع دیرسوز کننده با باقی گذاشتن ذغال در فصل مشترک (اتلاف گرما به شکل یک سد حرارتی و ممانعت از نفوذ اکسیژن) شعله با قطعه سرعت سوزش را کاهش می‌دهد. وجود الیاف و پرکننده نه تنها خود تا حدی باعث اتلاف حرارت می‌شوند بلکه مانع از حرکت ذغال تشکیل شده در امتداد قطعه نیز می‌گردند که تا حد زیادی از کارایی دیرسوز کننده می‌کاهد.

خلاصه نتایج

- بمنظور ساخت و بررسی خواص ترکیبات قالبگیری ورقه‌ای (SMC) با استفاده از مواد داخلی، توسط سه روش تغلیظ SMC تهیه شد و در شرایط قالبگیری قرار گرفت.
- استحکام و تغییر طول در شکست چه در خمش و چه در کشش برای SMC تغلیظ شده با روش ایزوسیاناتی نسبت به SMC تغلیظ شده بروش قلیایی افزایش یافته است اما استحکام ضربه اندکی کاهش داشته است. مدول خمشی و کششی SMC تهیه شده به روش تغلیظ دوتایی نسبت به دو روش تغلیظ دیگر افزایش یافته است و استحکام کششی و کرنش در شکست کششی از هر دو سیستم تغلیظ خالص کمتر است.
- SMC تهیه شده به روش قلیایی بالاترین و SMC تهیه شده بروش ایزوسیاناتی کمترین سرعت را دارد.
- افزودن ماده دیرسوز کننده در همه موارد منجر به کاهش سرعت سوزش SMC شده است اما درصد این کاهش مجدداً برای سیستم تغلیظ مختلف متفاوت است بطوریکه SMC تهیه شده بروش تغلیظ دوتایی ۲۶ درصد، SMC تهیه شده بروش تغلیظ ایزوسیاناتی ۲۲ درصد و SMC تهیه شده بروش تغلیظ قلیایی تقریباً ۸ درصد کاهش سرعت سوزش نشان می‌دهد.