

آلیاژ پلی استال و الاستومر گرمانرم پلی یورتان

Study on Physical and Mechanical Properties, Thermal Behaviour and Morphology of Polyacetal and Polyurethane Thermoplastic Elastomer Blend

محمود محراب‌زاده، داریوش رضائی علم
تهران، پژوهشگاه پلیمر ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵
دریافت: ۱۳۹۴/۴/۲۹، پذیرش: ۱۳۹۴/۷/۲۹

چکیده

در این پژوهش برای افزایش استحکام ضربه‌ای پلی استال، این ماده با الاستومر گرمانرم پلی یورتان آلیاژسازی و برای این منظور آمیزه‌هایی از پلی استال شامل ۵۰-۵ درصد از الاستومر گرمانرم پلی یورتان تهیه شد. سپس، خواص فیزیکی و مکانیکی، گرمایی، رئولوژیکی و شکل‌شناسی این آمیزه‌ها بررسی گردید. در این مطالعه مشاهده شد که در آلیاژهای تهیه شده، استحکام ضربه‌ای در ۱۵ درصد وزنی از TPU و ازدیاد طول تا پارگی در ۳۰ درصد وزنی از آن به یک مقدار ماکسیمم می‌رسد، ضمن آنکه استحکام کششی، مدول الاستیک (مدول یانگ) و بلورینگی با افزایش مقدار TPU کاهش پیدا می‌کند. اندازه‌گیری خواص دینامیکی-مکانیکی نشان می‌دهد که با افزایش مقدار TPU پیچک انلاف بزرگتر می‌شود و در بررسی شکل‌شناسی آلیاژها مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار TPU اندازه ذرات فاز پراکنده الاستومر گرمانرم پلی یورتان از ۱-۱۰ μm تغییر می‌کند.

واژه‌های کلیدی: آلیاژسازی، پلی استال-الستومر گرمانرم پلی یورتان، خواص فیزیکی و مکانیکی، رفتار گرمایی

Key Words: blending, polyacetal, polyurethane thermoplastic elastomer, physical and mechanical properties, thermal behaviour

مقدمه

بوئیه زمانی که نقصهایی نظیر شکافهای ریز و خراش روی سطح آن بوجود آید استحکام آن به شدت افت می‌کند [۲].
برای اصلاح چقرمگی پلی استال باید آن را با ماده‌ای با مدول الاستیک خیلی پایینتر از خود آلیاژ کرد. این جزء با مدول پایین باید بخوبی درون فاز POM پراکنده شود تا در هنگام اعمال ضربه به عنوان متمرکز کننده تنش عمل کرده و انرژی را جذب کند و مانع از رشد ترک شود [۱].

پلی استال (POM) پلیمری بسیار سخت با درجه بلورینگی بالاست و از پلاستیکهای مهندسی بشمار می‌رود. این پلیمر دارای خواص مکانیکی، گرمایی، شیمیایی و الکتریکی بسیار خوبی است. در ضمن، این ماده دارای استحکام کششی و مقاومت خستگی بسیار زیاد است [۱]. این در حالی است که پلی استال در حالت طبیعی دارای رفتاری شکننده است،

دمای ذوب (°C)	درصد بلورینگی	شاخص جریان مذاب (g/10 min)	مقدار تنش در نقطه شکست (MPa)	مدول یانگ (MPa)	ازدباده طول ناپارگی (%)	استحکام ضربه‌ای (J/m)	ترکیب درصد آلیاژ POM/TPU
۱۶۶	۵۵	۲۶	۵۳	۱۲۳۰	۱۲	۲۶	۱۰۰/۰
۱۶۴	۴۲	۲۳	۴۷	۱۱۰۲	۱۷	۴۵	۹۵/۵
۱۶۵	۳۹	۱۸	۴۴	۹۸۹	۲۷	۶۵	۹۰/۱۰
۱۶۴	۳۸	۱۴	۳۸	۸۴۷	۴۰	۹۸	۸۵/۱۵
۱۶۶	۳۵	۱۳	۳۶	۷۹۲	۹۸	۸۲	۸۰/۲۰
۱۶۵	۳۳	۱۶	۳۳	۶۹۶	۲۲۶	۷۴	۷۰/۳۰
۱۶۴	۳۶	۱۹	۱۹	۳۵۱	۷۳	۶۳	۵۰/۵۰

نتیجه گرفته شده است که با گذشت زمان مدول الاستیک کاهش می‌یابد [۶]. در پژوهشی دیگر در بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی آلیاژهای POM/TPU دریافته‌اند که با افزایش TPU همواره استحکام ضربه‌ای و مقاومت سایشی آلیاژ افزایش می‌یابد [۷].

در این مقاله، آلیاژهایی از پلی‌استال نوع کوپلیمر با نسبتهای مختلف الاستومر گرماترم پلی‌یورتان به روش اختلاط مذاب تهیه شده و خواص فیزیکی و مکانیکی، دینامیکی - مکانیکی، رئولوژی، گرمایی و شکل‌شناسی آن بررسی شده است.

تجربی

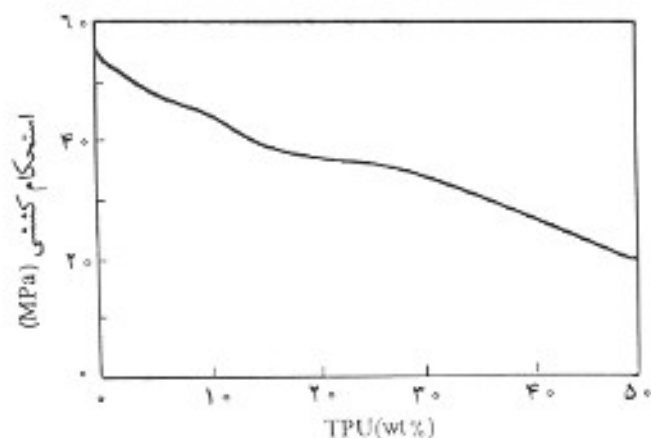
مواد

در این پژوهش از پلی‌استال نوع کوپلیمر با نام تجاری N109-02 Lucel محصول شرکت LG Chemical کشور کره و بک نوع الاستومر

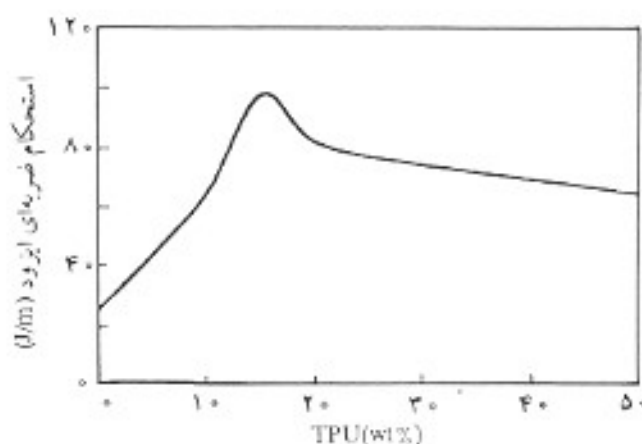
در این راستا طی تحقیقاتی که روی خواص مختلف آلیاژهای پلی‌استال و الاستومر گرماترم پلی‌یورتان (TPU) بعمل آمده نتایج مختلفی حاصل شده است، بطوری که در بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی و سازگاری آلیاژهای POM/TPU حداکثر استحکام ضربه‌ای در ۱۰ درصد وزنی از TPU بدست آمده و معلوم شده است که اجزای POM و TPU آلیاژها سازگاری جزئی دارند [۳]. همچنین، در مطالعه چفرمه‌سازی POM به وسیله TPU حداکثر ازدیاد طول ناپارگی در آلیاژ دارای ۳۰ درصد وزنی از TPU بدست آمده است [۴].

در بررسی بازدهی انواع مختلف TPU در خواص آلیاژهای پلی‌استال مشخص شده است، TPUهای بر پایه اتری که سختی شور A آنها برابر ۹۰ است در افزایش استحکام ضربه‌ای بازدهی بیشتری نسبت به سایر TPUها دارند [۱]. در حالت کلی TPU انتخاب شده باید دارای T_g پایینتر از 15°C و گرانروی نسبی بالاتر از ۰/۷ باشد [۵].

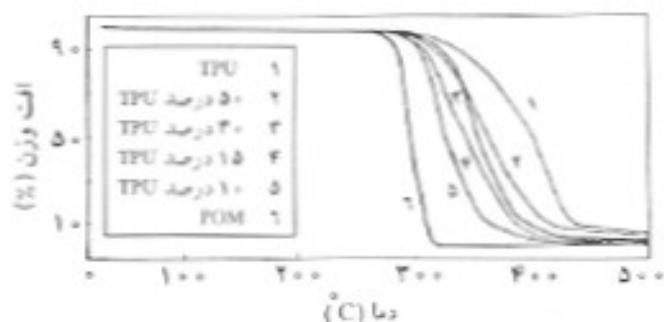
در مطالعه رفتار مدول آسایش تنش POM و آلیاژهای آن



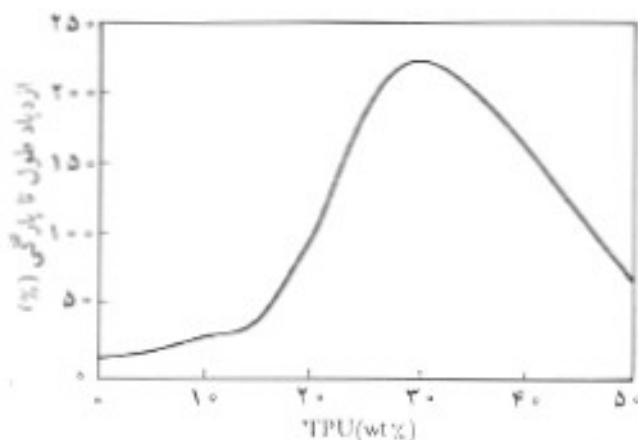
شکل ۲- استحکام کششی POM و آلیاژهای POM/TPU



شکل ۱- استحکام ضربه‌ای ایزود نمونه‌های شکافدار POM و آلیاژهای POM/TPU



شکل ۵- نمودارهای TGA، POM، TPU و آلیاژهای POM/TPU.



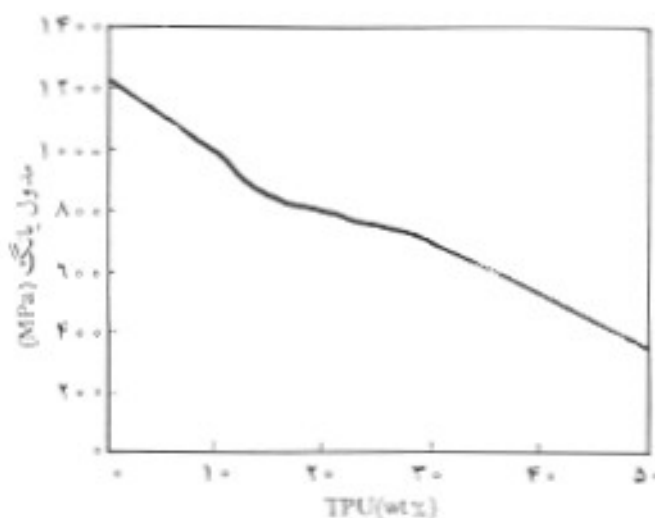
شکل ۳- درصد ازدیاد طول تا پارگی POM و آلیاژهای POM/TPU.

گرمایم پلی‌پورتان بر پایه استری با سختی شور ۸ برابر ۸۲ با نام تجاری skythane-S180A محصول کشور کره استفاده شده است.

دستگاهها

برای اختلاط مواد از مخلوط‌کن داخلی ساخت Haake استفاده شده است. اندازه‌گیری استحکام ضربه‌ای نمونه‌های شکافتار مطابق استاندارد ASTM D256 با دستگاه پاندولی ساخت شرکت Zwick و اندازه‌گیری میزان کنشش مطابق با استاندارد ASTM D728 با دستگاه ساخت Instron مدل ۶۰۲۵ انجام شده است.

برای بررسی خواص گرمایی و دینامیکی - مکانیکی نیز دستگاههای DSC ساخت Polymer Laboratory مدل STA ۶۲۵ و DMTA ساخت Polymer Laboratory و برای بررسی شکل‌شناسی سطح شکست نمونه‌های آزمون ضربه میکروسکوپ الکترون پویشی



شکل ۴- مدول یانگ POM و آلیاژهای POM/TPU.

ساخت Cambridge مدل S۲۶۰ بکار گرفته شده است. شاخص جریان مذاب (MFI) نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM D1۲۳۸ با دستگاه ساخت Daven Port نوع ۱۰-NOMFI اندازه‌گیری شده است.

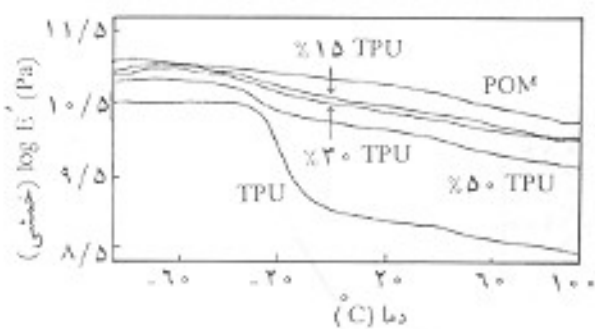
روشها

POM و TPU به روش اختلاط مذاب به کمک مخلوط‌کن داخلی با حجم تقریبی ۳۰۰ ml در دمای ۲۲۰ C و دور ۶۰ rpm در مدت زمان ۸ دقیقه با هم مخلوط شدند. آلیاژهای POM/TPU به نسبت‌های ۱۰۰/۰، ۹۵/۵، ۹۰/۱۰، ۸۵/۱۵، ۸۰/۲۰، ۷۰/۳۰ و ۵۰/۵۰ تهیه شدند. نمونه‌های مورد نیاز برای آزمایشهای مکانیکی به وسیله قالبگیری فشاری و در دمای ۲۲۰ C ساخته شدند. سپس، نمونه‌ها تحت آزمونهای استحکام ضربه‌ای ایزود (شکافتار) و کنش قرار گرفتند.

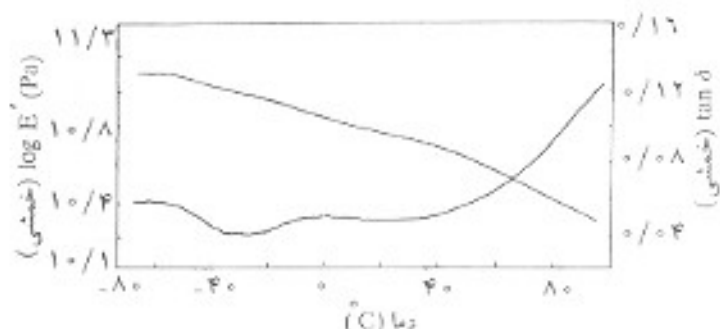
خواص گرمایی، دینامیکی، مکانیکی و بلورینگی نیز به کمک روشهای DSC، DMTA و شکل‌شناسی سطح شکست نمونه‌های آزمون ضربه با دستگاه میکروسکوپ الکترون پویشی بررسی شد. همچنین، شاخص جریان مذاب نمونه‌های مختلف نیز اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

در آلیاژهای POM/TPU، که در آن POM فاز پیوسته و TPU فاز پراکنده را تشکیل می‌دهند، ذرات پراکنده لاستیکی فاز TPU به فاز ماتریس شکننده POM اضافه می‌شوند تا چقرمگی افزایش یابد. میزان افزایش چقرمگی آلیاژها تابع مقدار فاز پراکنده TPU و اندازه و میزان توزیع ذرات آن است. در جدول ۱ مقادیر استحکام ضربه‌ای، درصد افزایش طول تا پارگی، مدول یانگ، مقدار تنش در نقطه شکست،



شکل ۸ - تغییرات مدول ذخیره با دما برای POM/TPU و TPU.



شکل ۶ - نمودار DMTA پلی استال.

درصد وزنی TPU ذرات پراکنده از این ماده در فاز پیوسته POM به شکل کروی اند. در غلظتهای بیشتر از ۳۰ درصد وزنی TPU، ذرات به سمت چسبیدن به یکدیگر و توده‌ای شدن گرایش پیدا می‌کنند و به شکل تخم مرغ (شکل کروی کشیده شده) درمی‌آیند. بنابراین، یک حالت جدایی فازی در این نقطه شروع می‌شود و مدول بانگ با سرعت بیشتری افت می‌کند. نتایج بدست آمده از آزمایش تعیین شاخص جریان مذاب (MFI) نیز مطالب یاد شده را تایید می‌کند. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار TPU تا ۳۰ درصد وزنی مقدار MFI افت پیدا می‌کند و از ۳۰ درصد وزنی به بالا دوباره افزایش آن شروع می‌شود.

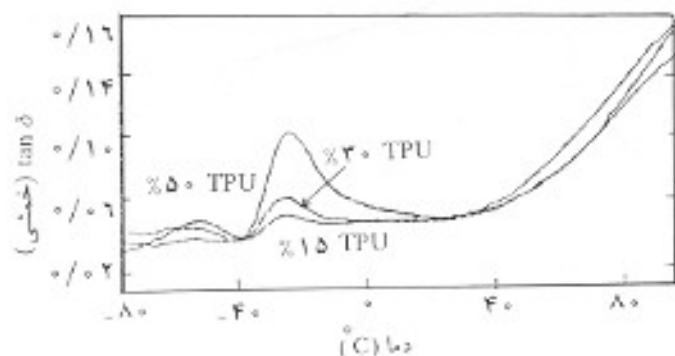
در بررسی خواص گرمایی POM و آلیاژهای POM/TPU به کمک گرماسنج پوشی تفاضلی (DSC) مشاهده می‌شود که دمای ذوب POM وقتی که با TPU آلیاژ می‌شود تغییر نمی‌کند، ولی با افزایش مقدار TPU بلورینگی کاهش پیدا می‌کند (جدول ۱). همچنین، در بررسی پایداری گرمایی مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار TPU دمای تخریب آلیاژها به دمای بالاتر جابه‌جا می‌شود و سرعت تخریب آنها نیز کاهش می‌یابد (شکل ۵).

شکل‌های ۶ تا ۹ خواص دینامیکی - مکانیکی را برای POM،

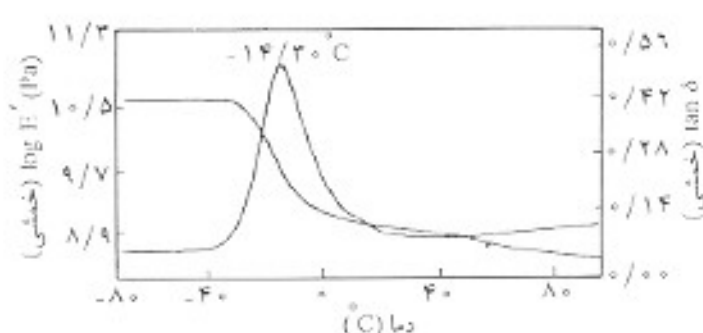
شاخص جریان مذاب، درصد بلورینگی و دمای ذوب برای POM و POM/TPU نشان داده شده است. استحکام ضربه‌ای پلی استال با افزایش مقدار TPU افزایش می‌یابد و دارای یکت ماکسیمم در ۱۵ درصد وزنی TPU است که با افزایش بیش از ۱۵ درصد وزنی TPU استحکام ضربه‌ای کاهش پیدا می‌کند (شکل ۱). این امر به دلیل توزیع یکپوخت‌تر و کوچکتر بودن اندازه ذرات TPU و سازگاری دو فاز در ۱۵ درصد وزنی از این ماده است. با افزایش بیش از ۱۵ درصد وزنی TPU، میزان چسبندگی دو فاز کمتر شده و افزایش اندازه ذرات TPU شروع می‌شود که این امر باعث کاهش استحکام ضربه‌ای می‌گردد.

در حالت کلی TPU به صورت فاز پراکنده درون فاز پیوسته POM توزیع می‌شود و به عنوان جاذب انرژی عمل می‌کند و باعث اصلاح استحکام ضربه‌ای پلی استال می‌شود.

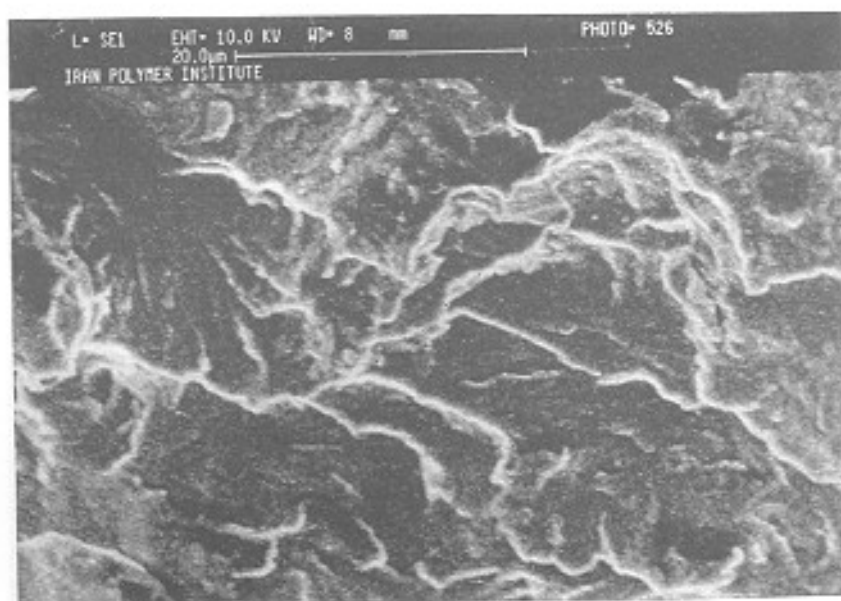
استحکام کششی در نقطه شکست برای POM و آلیاژهای POM/TPU در شکل ۲ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار TPU استحکام کششی در نقطه شکست کاهش می‌یابد. ازدیاد طول تا پارگی با افزایش مقدار TPU تا ۳۰ درصد وزنی افزایش می‌یابد و بعد از آن کاهش پیدا می‌کند (شکل ۳). با افزایش مقدار TPU در فاز POM بلورینگی کاهش می‌یابد، بنابراین مدول بانگ نیز با افزایش TPU کاهش پیدا می‌کند (شکل ۴). در غلظتهای پایینتر از ۳۰



شکل ۹ - تغییرات Tan delta برای آلیاژهای POM و TPU.



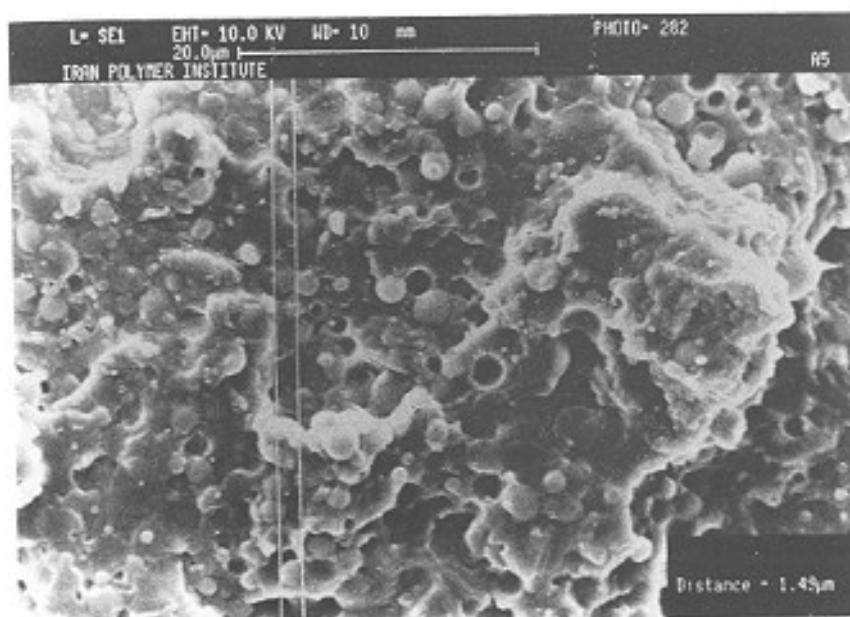
شکل ۷ - نمودار DMTA TPU



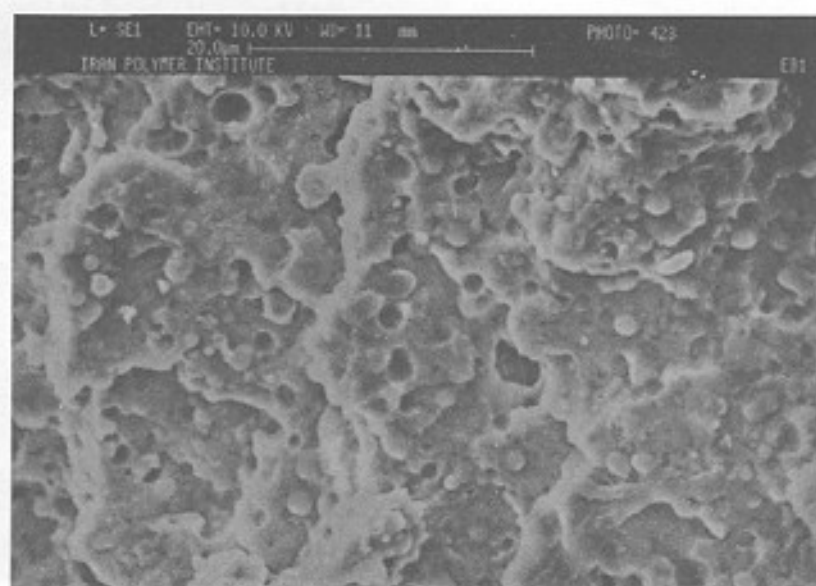
شکل ۱۰- تصویر SEM سطح شکست نمونه‌های پلی استال خالص.

انتقال شیشه‌ای (T_g) در DMTA، به وسیله بیک مدول اتلاف و کاهش در مدول ذخیره مشخص می‌شود. مدول ذخیره اندازه‌ای کیفی از سختی مواد است و مدول اتلاف نیز نشان دهنده قابلیت مواد برای پخش و اتلاف انرژی مکانیکی از طریق تغییر آن در حین حرکت‌های مولکولی است. شکل ۸ کاهش مدول ذخیره آلیاژهای POM/TPU را با

TPU و آلیاژهای این دو به صورت تابعی از دما نشان می‌دهد. با توجه به این نمودارها، در دمایی که منحنی مدول ذخیره (E') شروع به افت می‌کند منحنی آن مدول اتلاف ($\tan \delta$) از بیک ماکسیم می‌گذرد. بیک اتلاف مربوط به اجزای نرم ساختار پلیمر نظیر اجزای کوچک زنجیر است که توان حرکت و جنبش دارند. دمای



شکل ۱۱- تصویر SEM سطح شکست آلیاژ ۹۵/۵ POM/TPU.

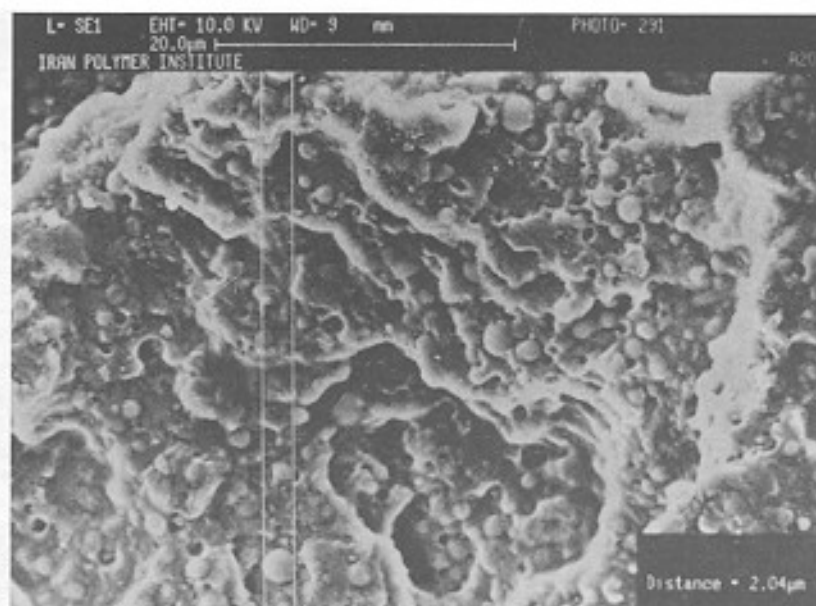


شکل ۱۲- تصویر SEM سطح شکست آلیاژ ۸۵/۱۵ POM/TPU.

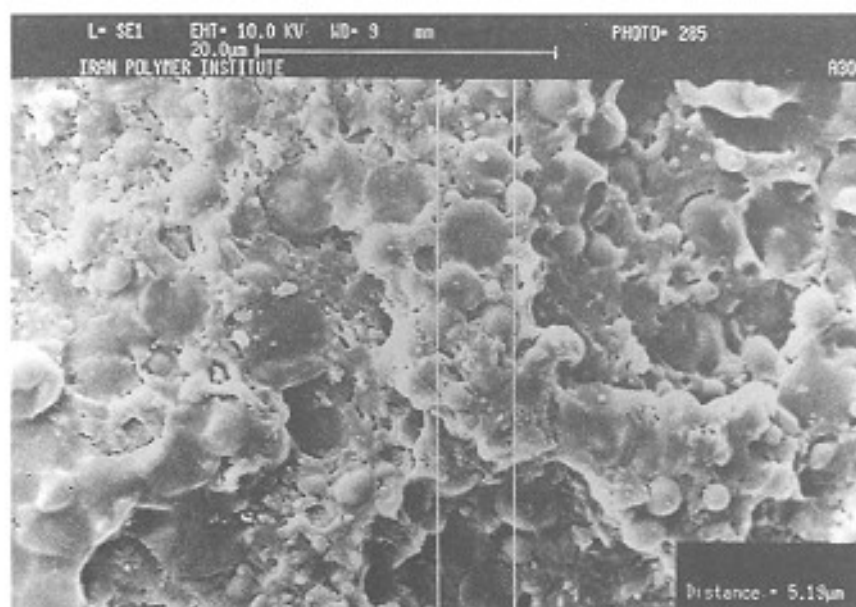
دارای دو پیک اند که اولی مربوط به پلی استال و دومی مربوط به الاستومر گرماترم پلی یورتان است (شکل ۹). نتایج بدست آمده نشان می دهد که در آلیاژهای تهیه شده، T_g فاز POM و فاز TPU به یکدیگر نزدیک شده اند. به عنوان مثال، در حالت خالص اختلاف دماهای انتقال شیشه ای دو ماده برابر با $\Delta T_g = 58^\circ C$ هستند، ولی در آلیاژ

افزایش مقدار TPU نشان می دهد. هرچه مقدار TPU در آلیاژها افزایش می یابد، به علت وجود فاز نرم TPU و کاهش بلورینگی، مدول ذخیره ای نیز کاهش می یابد.

پلی استال دارای $T_g = -73^\circ C$ (شکل ۶) و الاستومر گرماترم پلی یورتان دارای $T_g = -15^\circ C$ (شکل ۷) است و آلیاژهای POM/TPU



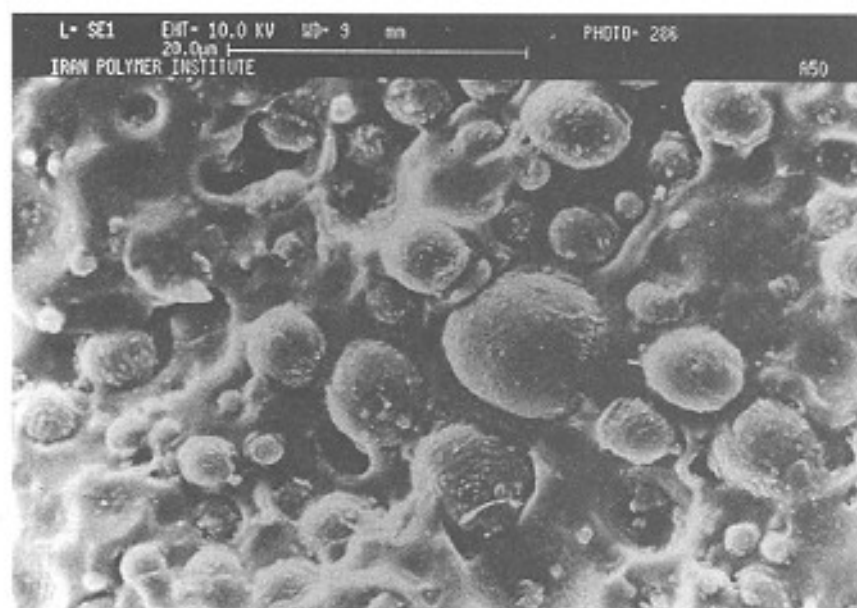
شکل ۱۳- تصویر SEM سطح شکست آلیاژ ۸۰/۲۰ POM/TPU.



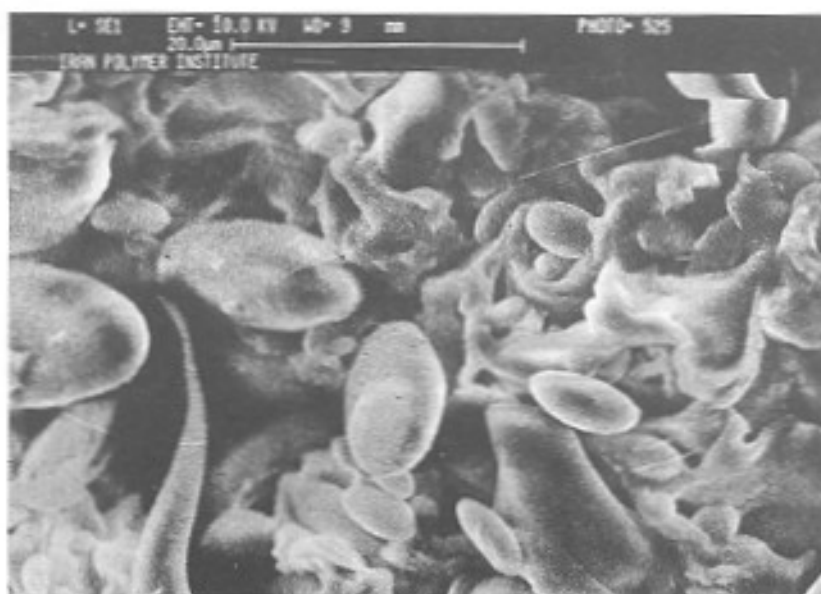
شکل ۱۴- تصویر SEM سطح شکست آلیاژ POM/TPU:70/30.

$\Delta T_g = 34^\circ C$ است. بنابراین، با افزایش مقدار TPU سازگاری آلیاژها کاهش می‌یابد و چنانچه مشاهده می‌شود در نسبت POM/TPU:85/15 آلیاژ دارای کمترین اختلاف دمای انتقال شیشه‌ای است که دلیل بر افزایش مقاومت در برابر ضربه در این ترکیب درصد است.

POM/TPU:85/15 این اختلاف در دمای انتقال شیشه‌ای برابر با $\Delta T_g = 28^\circ C$ است. این انتقال در T_g نشان دهنده برهم‌کنش فازها، سازگاری جزئی و دو فازی بودن سیستم است. هرچه مقدار TPU افزایش یابد جابه‌جایی دمای انتقال شیشه‌ای کمتر می‌شود، مثلاً برای POM/TPU:70/30 اختلاف دمای انتقال شیشه‌ای برابر با



شکل ۱۵- تصویر SEM سطح شکست آلیاژ POM/TPU:50/50.



شکل ۱۶- تصویر SEM سطح شکست آلیاژ ۶۰/۴۰ POM/TPU

در آلیاژ POM/TPU:۸۵/۱۵ پدیده سفید شدن در اثر تنش (stress whitening) به میزان بیشتری در سطح شکست مشاهده می‌شود که این پدیده می‌تواند توجه‌کننده افزایش استحکام ضربه‌ای و چقرمگی آلیاژ در اثر سازگاری بیشتر و چسبندگی بیشتر دو فاز در این ترکیب درصد باشد.

نتیجه‌گیری

حداکثر استحکام ضربه‌ای پلی‌استال در ۱۵ درصد وزنی از TPU بدست می‌آید و با افزایش بیش از این مقدار کاهش استحکام ضربه‌ای آغاز می‌شود.

آلیاژسازی پلی‌استال با الاستومر گرمانرم پلی‌پورتان باعث کاهش استحکام کششی و مدول ینگ می‌شود و از طرف دیگر ازدیاد طول تا پارگی تا ۳۰ درصد وزنی از TPU بیشتر می‌شود و افزایش بیش از ۳۰ درصد وزنی TPU ازدیاد طول تا پارگی را کاهش می‌دهد. با افزودن TPU به POM تا ۳۰ درصد وزنی، MFI کاهش و بعد از آن افزایش می‌یابد.

در آلیاژها با افزایش مقدار TPU بلورینگی کاهش می‌یابد، ولی دمای ذوب تغییر نمی‌کند. با اضافه کردن TPU به POM دمای تخریب به دماهای بالاتر منتقل می‌شود و سرعت تخریب با دما نیز کاهش می‌یابد.

در شکلهای ۱۰ تا ۱۵ شکل شناسی سطح شکست نمونه‌ها در آزمایش ضربه که به کمک میکروسکوپ الکترون پوشی گرفته شده است بررسی می‌شود. همان‌طور که از این شکلهای پیداست در همه ترکیب درصدها، میسرم آلیاژی POM/TPU شکل‌شناسی دو فازی داشته و پلی‌استال و پلی‌پورتان به دو فاز کاملاً جدا از یکدیگر تشکیل شده‌اند و ذرات پلی‌پورتان یکپارچه در فاز POM یکپارچه پراکنده شده است و حتی با افزایش میزان TPU تا ۶۰ درصد وزنی پدیده معکوس شدن فازها مشاهده نمی‌شود. در ترکیب درصدهای ۳۰ درصد وزنی از TPU، ذرات TPU به صورت کروی در ماتریس پلی‌استال توزیع شده‌اند که قطر متوسط آنها با افزایش میزان پلی‌پورتان از ۱/۴ μm در نمونه‌های با ۵ درصد وزنی از TPU به ۵/۱ μm در نمونه‌های با ۲۰ درصد وزنی از TPU افزایش می‌یابد. در ترکیب درصدهای بیشتر از ۳۰ درصد وزنی از TPU، ذرات پلی‌پورتان از حالت کروی خارج و ناخودآگاه کشیده شده و به صورت تخم مرغی تغییر حالت می‌دهند. در ترکیب درصد ۶۰ درصد وزنی از TPU بخوبی نمایان است (شکل ۱۶). اشاره می‌شود که در این ترکیب درصد با وجود آنکه فاز TPU بیشتر است ولی هنوز فاز POM غالب پیوسته است که این امر می‌تواند به دلیل کم بودن گرانروی مذاب POM باشد. با این حال، توزیع ذرات پلی‌پورتان در داخل ماتریس پلی‌استال به صورت یکپارچه و مناسبی صورت گرفته است و تجمع ذرات دیده نمی‌شود.

2. John R., Neelakantan N.R. and N. Subramanian; *Polym. Eng. Sci.*; **32**, 1, 20-6, 1992.
3. Chiang W.Y. and Songto M.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **36**, 1685-1700, 1988.
4. Chang F.Ch. and Yang M.Y; *Polym. Eng. Sci.*; **30**, 9, 543-52, 1990.
5. Dupont Co.; US.Pat. 4,804,716, 1994.
6. Kumar G., Arindam M.R , Neelakantan N.R. and Subramanian N.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **50**, 2209-16, 1993.
7. Palanivelu K., Balakrishnan S. and Rengasamy P.; *Polym. Testing*; **19**, 75-83, 2000.
8. Kumar G., Mahesh L., Neelakantan N.R. and Subnamanian N.; *Polym. Int.*; **31**, 283-9, 1993
9. Kumar G., Neelakantan N.R. and Subramanian N.; *Polym. Plast. Tech. Eng.*; **38**, 142, 33-51, 1993.

پلی‌استال و الاستومر گرماترم پلی‌یورتان در آلیاژ بطور جزئی سازگارند، ولی با افزایش بیش از ۱۵ درصد وزنی از TPU سازگاری کمتر می‌شود. TPU در فاز پیوسته POM به صورت ذرات پراکنده است و حتی در ۶۰ درصد وزنی نیز هنوز فاز TPU فاز پراکنده است و با افزایش مقدار TPU اندازه ذرات افزایش می‌یابد.

در مقادیر کمتر از ۳۰ درصد وزنی از TPU، ذرات این ماده در ماتریس POM به شکل کروی‌اند و در مقادیر بیشتر از ۳۰ درصد وزنی، ذرات TPU از حالت کروی خارج شده و تخم‌مرغی شکل و توده‌ای می‌شوند.

مراجع

1. Chiang W.Y. and Huang Ch. Y.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **38**, 951-68, 1989.