بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی، رفتار گرمایی و شکل‌شناسی آلیاژ پلی‌استال و الاستومر گرمانرم پلی‌یورتان

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: ۷۹/۴/۱۲، پذیرش: ۷۹/۷/۱۶

چکیده

در این پژوهش برای افزایش استحکام ضربه‌ای پلی‌استال، این ماده با الاستومر گرمانرم پلی‌یورتان آلیاژسازی و برای این منظور آمیزه‌هایی از پلی‌استال شامل ۵۰-۵ درصد از الاستومر گرمانرم پلی‌یورتان 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 پیک اتلاف بزرگتر می‌شود و در بررسی شکل‌شناسی آلیاژها مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار TPU اندازه ذرات فاز پراکنده الاستومر گرمانرم پلی‌یورتان از ۱۰μm به ۱ تغییر می‌کند.

واژه‌های کلیدی: آلیاژسازی، پلی‌استال، الاستومر گرمانرم پلی‌یورتان، خواص فیزیکی و مکانیکی، رفتار گرمایی

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

مقدمه

پلی‌استال (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 پلی‌استال در حالت طبیعی دارای رفتاری شکننده است، بویژه زمانی که نقصهایی نظیر شکافهای ریز و خراش روی سطح آن بوجود آید استحکام آن به شدت افت می‌کند [۲].

برای اصلاح چقرمگی پلی‌استال 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].

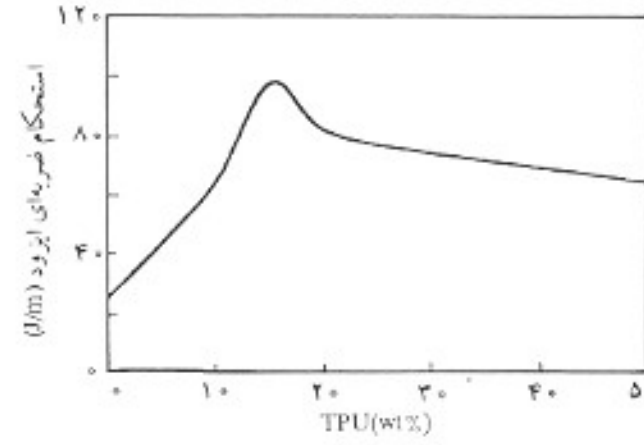
جدول ۱ - خواص مکانیکی و رئولوژیکی آلیاژهای POM/TPU.

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

در این راستا طی تحقیقاتی که روی خواص مختلف آلیاژهای پلی‌استال و الاستومر گرمانرم 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 TPU و POM آلیاژها سازگاری جزئی دارند [۳]. همچنین، در مطالعه چقرمه‌سازی POM به وسیله TPU حداکثر ازدیاد طول تا پارگی 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 ۱۵°C - و گرانروی نسبی بالاتر از ۰/۷ باشد [۵].

در مطالعه رفتار مدول آسایش تنش POM و آلیاژهای آن



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

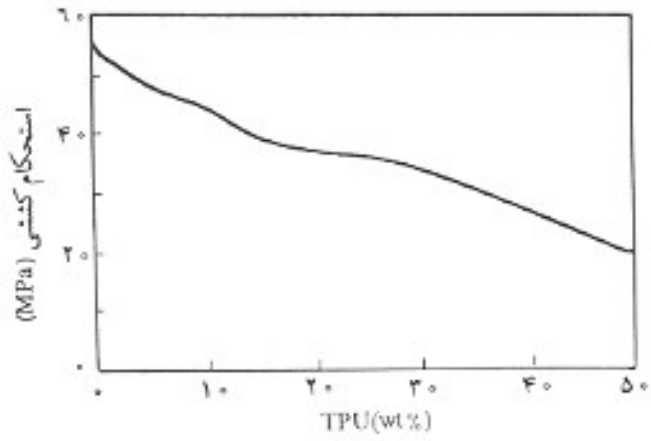
نتیجه گرفته شده است که با گذشت زمان مدول الاستیک کاهش می‌یابد [۶]. در پژوهشی دیگر در بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی آلیاژهای POM/TPU دریافته‌اند که با افزایش TPU همواره استحکام ضربه‌ای و مقاومت سایشی آلیاژ افزایش می‌یابد [۷].

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

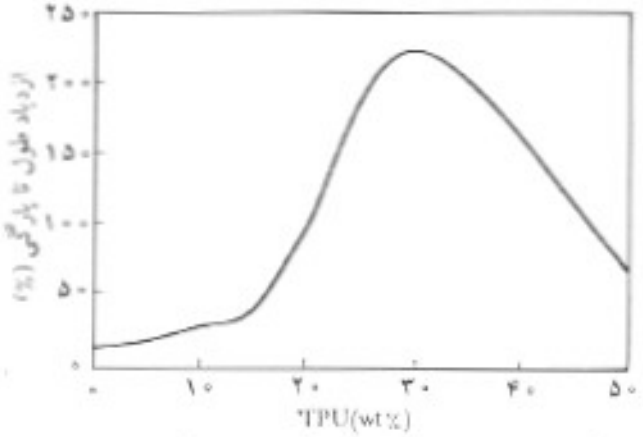
تجربی

مواد

دراین پژوهش از پلی‌استال نوع کوپلیمر با نام تجاری Lucel N۱۰۹-۰۲ محصول شرکت LG Chemical کشور کره و یک نوع الاستومر



شکل ۲ - استحکام کششی POM و آلیاژهای POM/TPU.



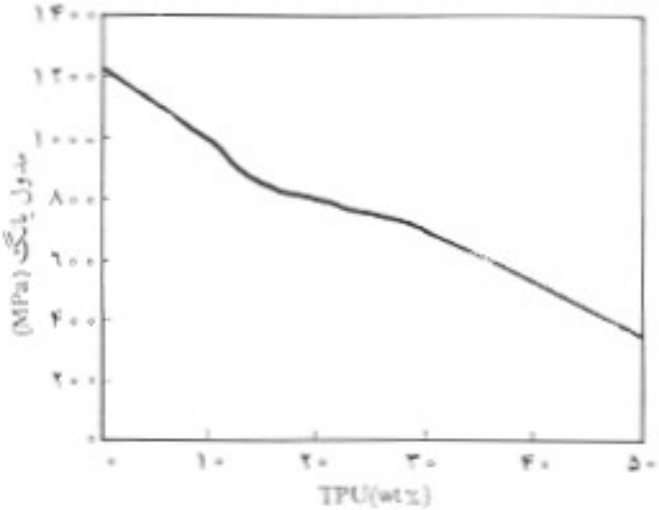
شکل ۳ - درصد ازدیاد طول تا پارگی POM و آلیاژهای POM/TPU.

گرمانرم پلی‌یورتان بر پایه استری با سختی شور A برابر ۸۲ با نام تجاری skythane-S۱۸۰A محصول کشور کره استفاده شده است.

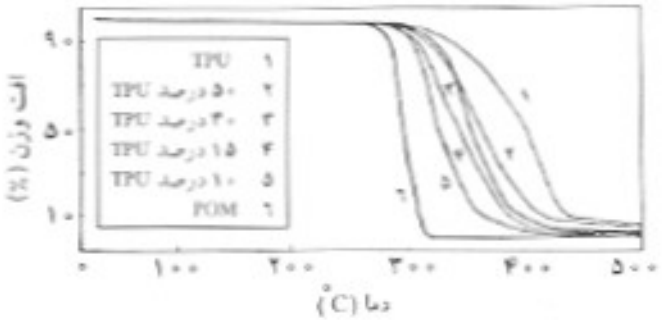
دستگاهها

برای اختلاط مواد از مخلوط‌کن داخلی ساخت Haake استفاده شده است. اندازه‌گیری استحکام ضربه‌ای نمونه‌های شکافدار مطابق استاندارد ASTM D۲۵۶ با دستگاه پاندولی ساخت شرکت Zwick و اندازه‌گیری میزان کشش مطابق با استاندارد ASTM D۶۳۸ با دستگاه ساخت Instron مدل ۶۰۲۵ انجام شده است.

برای بررسی خواص گرمایی و دینامیکی - مکانیکی نیز دستگاههای DSC ساخت Polymer Laboratory مدل ۶۲۵ STA 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.



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

ساخت Cambridge مدل S۳۶۰ بکار گرفته شده است.

شاخص جریان مذاب (MFI) نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM D۱۲۳۸ با دستگاه ساخت Daven Port نوع NO.MFI۱۰ اندازه‌گیری شده است.

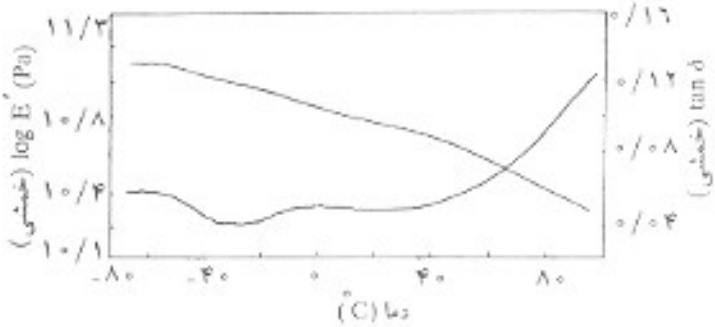
روشها

POM و TPU به روش اختلاط مذاب به کمک مخلوط‌کن داخلی با حجم تقریبی ۳۰۰mL 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 (شکافدار) و کشش قرار گرفتند.

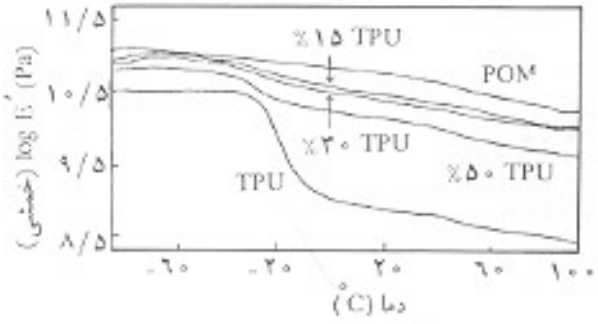
خواص گرمایی، دینامیکی - مکانیکی و بلورینگی نیز به کمک روشهای DSC، DMTA و شکل‌شناسی سطح شکست نمونه‌های آزمون ضربه با دستگاه میکروسکوپ الکترون پویشی بررسی شد. همچنین، شاخص جریان مذاب نمونه‌های مختلف نیز اندازه‌گیری شد.

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 ۶ - نمودار DMTA پلی‌استال.



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

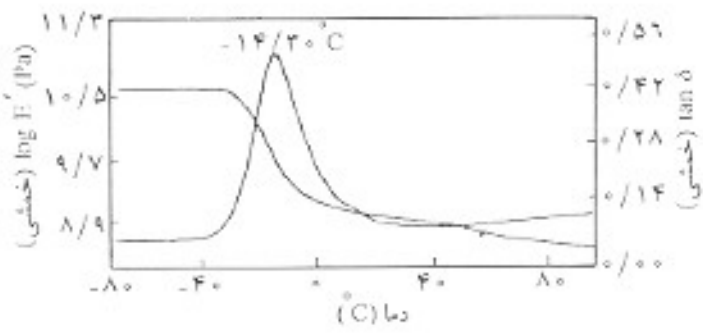
شاخص جریان مذاب، درصد بلورینگی و دمای ذوب برای POM و POM/TPU نشان داده شده است. استحکام ضربه‌ای پلی‌استال با افزایش مقدار TPU افزایش می‌یابد و دارای یک ماکسیمم در ۱۵ درصد وزنی TPU است که با افزایش بیش از ۱۵ درصد وزنی TPU استحکام ضربه‌ای کاهش پیدا می‌کند (شکل ۱). این امر به دلیل توزیع یکنواخت‌تر و کوچکتر 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 پلی‌استال می‌شود.

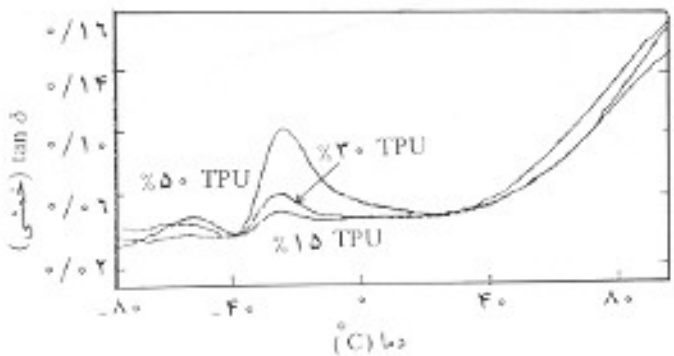
استحکام کششی درنقطه شکست برای POM و آلیاژهای POM/TPU در شکل ۲ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار TPU استحکام کششی در نقطه شکست کاهش می‌یابد. ازدیاد طول تا پارگی با افزایش مقدار TPU تا ۳۰ درصد وزنی افزایش می‌یابد و بعد از آن کاهش پیدا می‌کند (شکل ۳). با افزایش مقدار TPU در فاز POM بلورینگی کاهش می‌یابد، بنابراین مدول یانگ نیز با افزایش TPU کاهش پیدا می‌کند (شکل ۴). در غلظتهای پایینتر از ۳۰ درصد وزنی TPU ذرات پراکنده از این ماده در فاز پیوسته POM به شکل کروی‌اند. در غلظتهای بیشتر از ۳۰ درصد وزنی TPU، ذرات به سمت چسبیدن به یکدیگر و توده‌ای شدن گرایش پیدا می‌کنند و به شکل تخم‌مرغ (شکل کروی کشیده شده) درمی‌آیند. بنابراین، یک حالت جدایی فازی در این نقطه شروع می‌شود و مدول یانگ 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 پویشی 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 می یابد (شکل ۵).

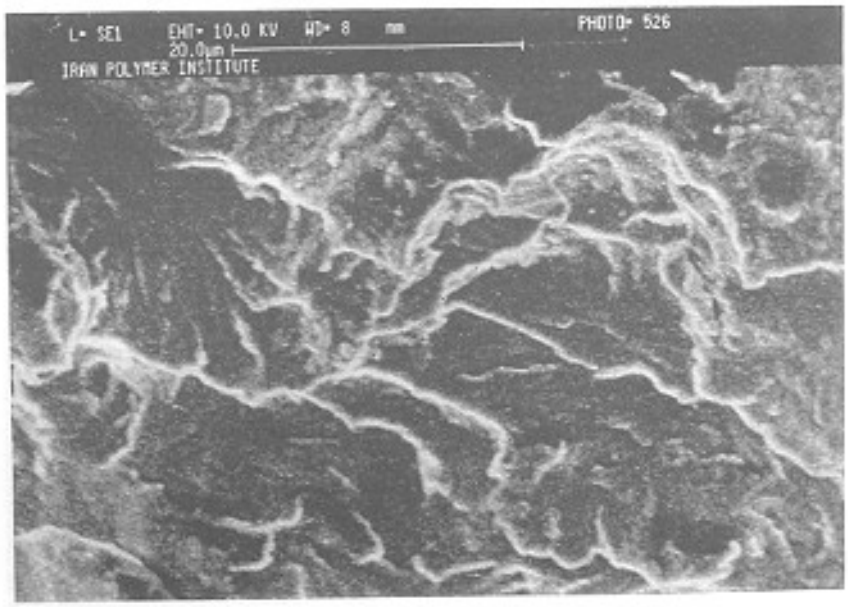
شکلهای ۶ تا ۹ خواص دینامیکی - مکانیکی را برای POM،



شکل ۷ - نمودار TPU DMTA.



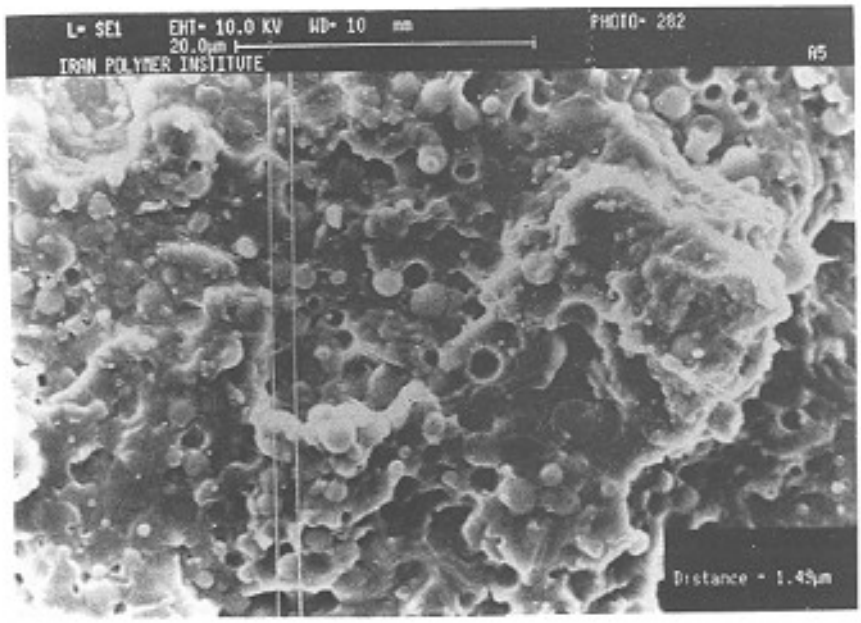
شکل ۹ - تغییرات Tan δ برای آلیاژهای POM و TPU.



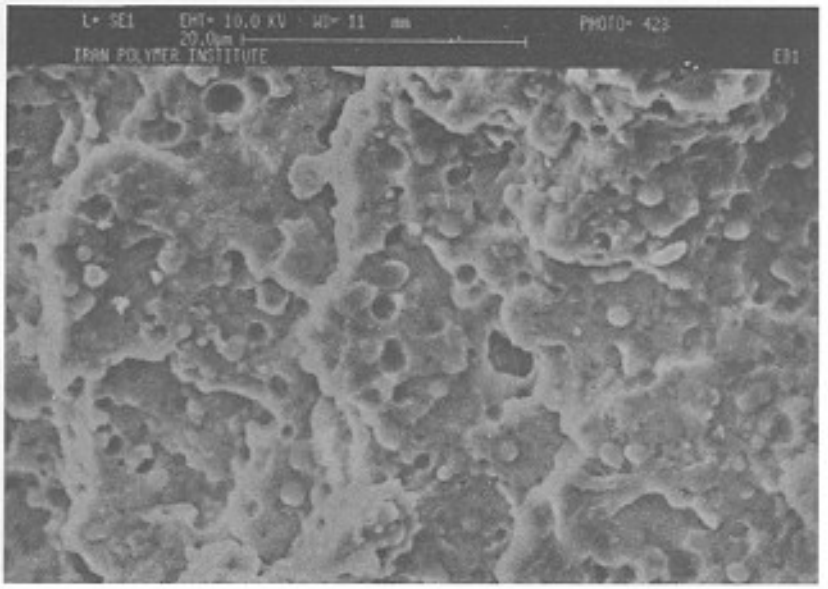
شکل ۱۰- تصویر SEM سطح شکست نمونه‌های پلی‌استال خالص.

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 δ) از یک ماکسیمم می‌گذرد. پیک اتلاف مربوط به اجزای نرم ساختار پلیمر نظیر اجزای کوچک زنجیر است که توان حرکت و جنبش دارند. دمای انتقال‌شیشه‌ای (T_g) در DMTA، به وسیله پیک مدول اتلاف و کاهش در مدول ذخیره مشخص می‌شود. مدول ذخیره اندازه‌ای کیفی از سختی‌مواد است و مدول اتلاف نیز نشان دهنده قابلیت مواد برای پخش و اتلاف انرژی مکانیکی‌ازطریق‌تغییرآن‌درحین‌حرکتهای‌مولکولی‌است.

شکل ۸ کاهش مدول ذخیره آلیاژهای POM/TPU را با



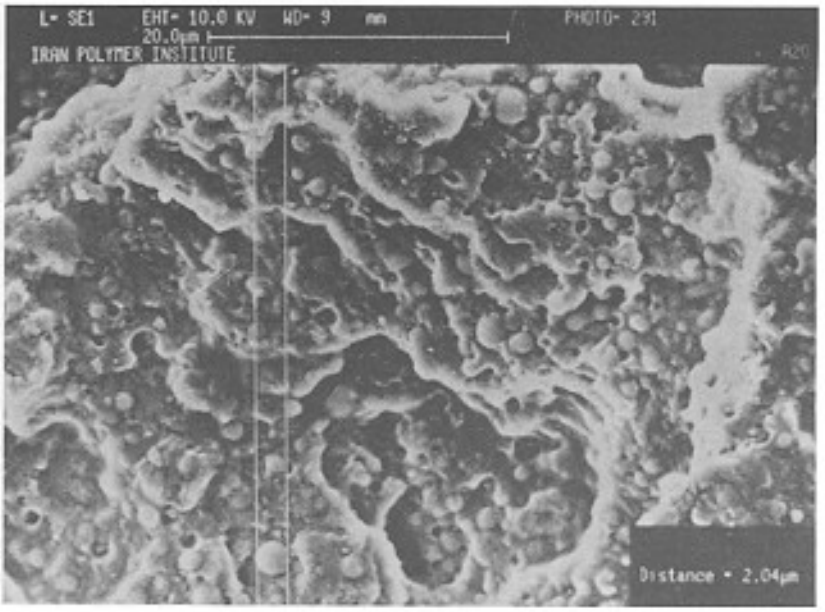
شکل ۱۱- تصویر SEM سطح شکست آلیاژ POM/TPU:۹۵/۵.



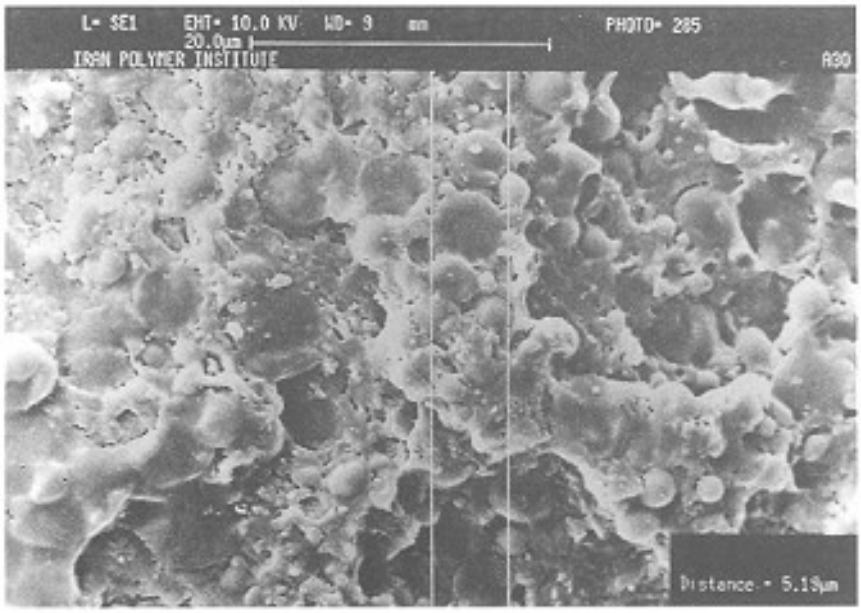
شکل ۱۲ - تصویر SEM سطح شکست آلیاژ POM/TPU:۸۵/۱۵.

افزایش مقدار TPU نشان می‌دهد. هرچه مقدار TPU در آلیاژها افزایش می‌یابد، به علت وجود فاز نرم TPU و کاهش بلورینگی، مدول ذخیره‌ای نیز کاهش می‌یابد.

پلی‌استال دارای $T_g=-۷۳^{\circ}C$ (شکل ۶) و الاستومر گرمانرم پلی‌یورتان دارای $T_g=-۱۵^{\circ}C$ (شکل ۷) است و آلیاژهای POM/TPU دارای دو پیک‌اند که اولی مربوط به پلی‌استال ودومی مربوط به الاستومر گرمانرم پلی‌یورتان است (شکل ۹). نتایج‌بدست آمده نشان می‌دهد که در آلیاژهای تهیه شده، T_g فاز POM و فاز TPUبه یکدیگر نزدیک شده‌اند. به عنوان مثال، در حالت خالص اختلاف دماهای انتقال شیشه‌ای دو ماده برابر با $\Delta T_g=۵۸^{\circ}C$ هستند، ولی در آلیاژ

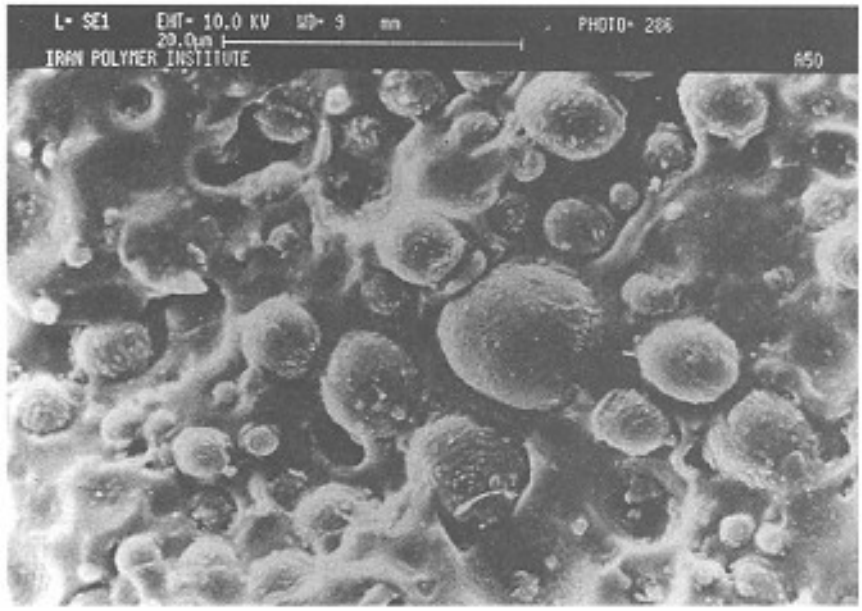


شکل ۱۳ - تصویر SEM سطح شکست آلیاژ POM/TPU:۸۰/۲۰.

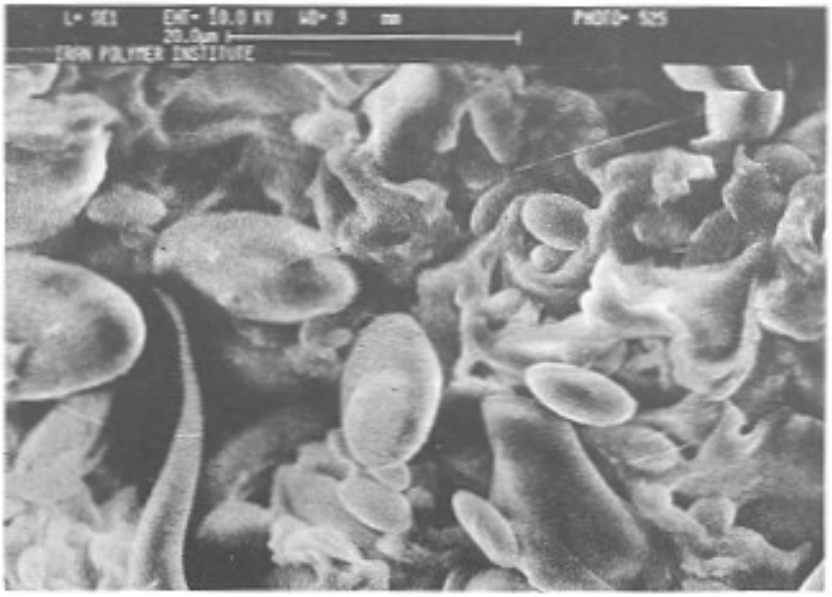


شکل ۱۴ - تصویر SEM سطح شکست آلیاژ POM/TPU:۷۰/۸۰.

POM/TPU:۸۵/۱۵ این اختلاف در دمای انتقال شیشه‌ای برابر با $\Delta Tg=۲۸^{\circ}C$ است. این انتقال در Tg نشان دهنده برهم‌کنش فازها، سازگاری جزئی و دو فازی بودن سیستم‌است. هرچه‌مقدار TPU افزایش یابد جابه‌جایی دمای انتقال شیشه‌ای کمتر می‌شود، مثلا برای POM/TPU:۷۰/۳۰ اختلاف دمای انتقال شیشه‌ای برابر با $\Delta Tg=۳۴^{\circ}C$ است. بنابراین، با افزایش مقدار TPU سازگاری آلیاژها کاهش می‌یابد و چنانچه مشاهده می‌شود در نسبت POM/TPU:۸۵/۱۵ آلیاژ دارای کمترین اختلاف دمای انتقال شیشه‌ای است که دلیل بر افزایش مقاومت در برابر ضربه در این ترکیب درصد است.



شکل ۱۵ - تصویر SEM سطح شکست آلیاژ POM/TPU:۵۰/۵۰.



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

در شکلهای ۱۰ تا ۱۵ شکل شناسی سطح شکست نمونه‌ها در آزمایش ضربه که به کمک میکروسکوپ الکترون پویشی گرفته شده است بررسی می‌شود. همان طور که از این شکلها پیداست در همه ترکیب درصدها، سیستم آلیاژی POM/TPU شکل‌شناسی دو فازی داشته و پلی‌استال و پلی‌یورتان به دو فاز کاملا جدا از یکدیگر تفکیک شده‌اند و ذرات پلی‌یورتان یکنواخت در فاز POM یکنواخت پراکنده شده است و حتی با افزایش میزان TPU تا ۶۰ درصدوزنی پدیده‌معکوس شدن فازها مشاهده نمی‌شود. در ترکیب درصدهای تا ۳۰ درصد وزنی از TPU، ذرات TPU به صورت کروی در ماتریس‌پلی‌استال توزیع شده‌اند که قطر متوسط آنها با افزایش میزان پلی‌یورتان از ۱/۴ μm در نمونه‌های با ۵ درصد وزنی از TPU به ۱/۵ μm در نمونه‌های با ۳۰ درصد وزنی از TPU افزایش می‌یابد. در ترکیب درصدهای بیشتر از ۳۰ درصد وزنی از TPU، ذرات پلی‌یورتان از حالت کروی خارج و تا حدودی 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 فاز غالب پیوسته است که این امر می‌تواند به دلیل کم بودن گرانروی مذاب POM باشد. با این حال، توزیع ذرات پلی‌یورتان در داخل ماتریس پلی‌استال به صورت یکنواخت و مناسبی صورت گرفته است و تجمع ذرات دیده نمی‌شود.

در آلیاژ POM/TPU:۸۵/۱۵ پدیده سفید شدن در اثر تنش (stress whitening) به میزان بیشتری در سطح شکست نمونه‌ها مشاهده می‌شود که این پدیده می‌تواند توجیه کننده 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 پلی‌یورتان باعث کاهش استحکام کششی و مدول یانگ 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.

پلی‌استال و الاستومر گرمانرم 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.
2. John R., Neelakantan N.R. and N. Subramanian; *Polym. Eng. Sci.*; **32**, 1, 20-6, 1992.
3. Chiang W.Y. and Songlo 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.