

"تولید کامپوزیت جدید؛ الاستومر پلی یورتان با میکرو دانه های شیشه ای منفذدار و

کاربرهای آن در زیر آب "

مقدمه:

پلی یورتان ها نوعی از پلیمرها هستند که خصوصیات مکانیکی در محدوده وسیعی دارند. در بین پلی یورتانهای مختلف، ترموپلاستیک الاستومر پلی یورتان (TPUS) اغلب در کاربردهای زیادی در زیر دریا از جمله؛ محفظه (encapsulate) وسایل سونار در زیر دریا، سیم های الکترونیکی و خط های ارتباطی دارند.

TUPS جهت محصور کردن یا کپسوله کردن سونار استفاده می شود. باید خصوصیات خوبی مخصوصاً در شرایط سخت را داشته باشد. دستگاه های سونار در عقب زیر دریایی ها یا کشتی های روسطحی قرار دارند و درون مخزن آن پر از روغن پارافین می باشد، تا از ورود آب دریا به درون آن جلوگیری شود. جهت سازگاری در شرایط عملیاتی، TPUS استفاده شده در مخزن سونار، باید دارای کمترین تورم در آب دریا و روغن پارافین را داشته باشد و در مقابل هیدرولیزه و تنش های کششی بلند مدت بدون خراب شدن خصوصیات آن مقاومت داشته باشد. TPUS از متیل دی فنیل دی ایزوسیانات¹ (MDI) و پلی تترا متیلن گلیکول² (PTMGS) ساخته شده است که بیشتر جهت ساخت محفظه های سونار بکار می رود. MDI با یک ساختار مولکولی به فرم سگمنت های³ سخت کریستالی می باشد و TPUS با استحکام مکانیکی بالا را می سازد و توانایی محصور کردن بهتری نسبت به سایر ایزوسیانات ها دارد. در مقایسه با سایر انواع پلی ال ها، PTMG یک ماده با بیشترین جذابیت می باشد که استفاده از سگمنت های نرم آن در تولید TUPS، استحکام سختی و مقاومت در برابر هیدرولیز خوبی را مهیا می کند. به هر حال TPUS تجاری موجود که ترکیبی از MDI و PTMG می باشد، نیازهای محفظه سونار را در شرایط سخت برآورده نمی کند. آنها تورم بالایی در آب دریا و روغن پارافین دارند و خصوصیات مکانیکی آنها هنگامی که در دوره های متوالی درون این مایع ها غوطه ور می شوند کاهش می یابد. بنابراین لازم است مواد جدیدی ساخته شود که نقطه ضعف های TPUS را نداشته باشد.

¹ Methyl diphenyl diisocyanate

² Polytetramethylene Glycols

³ Segment

کامپوزیت‌های TPU که شامل پرکننده‌های معدنی، از جمله مانند الیاف شیشه^۴، ذرات آئروسول و خاک رس^۵ در ساخت محفظه‌های سونار مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

میکرو دانه‌های شیشه‌ای منفذدار^۶ (HGMS) یک کاندیدا، برای پرکننده‌های معدنی کامپوزیت TPU با دانسیته کم می‌باشد. HGMS شامل شیشه‌های سخت در قسمت بیرونی و گاز‌های خنثی در قسمت داخلی می‌باشند که در نتیجه خصوصیات منحصر به فردی از جمله وزن کم و رسانایی گرمایی کم دارد براساس این خصوصیات، HGMS در ساخت کامپوزیت با پلیمرهای مختلف مورد استفاده قرار گرفته است.

کامپوزیت‌های HGMS از جمله فوم‌های ترکیبی خصوصیات چندکاره را نشان می‌دهند از جمله؛ استحکام فشاری مخصوص بالا، ثبات گرمایی بالا، دانسیته کم و جذب رطوبت که به آنها خصوصیات مناسبی را برای کاربرد در ساختار هوانوردی و زیر دریایی‌ها در مقایسه با ذرات جامد به عنوان پرکننده در کامپوزیت‌ها و فوم‌ها با ساختار سلولهای باز را می‌دهد.

چسپندگی عالی بین سطحی TPU و HGMS با سطح بالایی از توزیع HGMS درون ماتریس TPU لازم است. تا یک کامپوزیت از TPU/HGMS ساخته شود که خصوصیات مکانیکی و بازدارندگی مناسبی داشته باشد. کامپوزیت PU/HGMS چسپندگی بین سطحی بالایی را نشان می‌دهد که ممکن است با استفاده از اصلاح HGMS با مواد آلی مناسب به وجود آمده باشد.

در اینجا کامپوزیت TPU شامل HGMS که سطح آن بامواد آلی مناسب اصلاح شده مورد مطالعه قرار نگرفته گرچه HGMS اغلب با اکسیدفلز که برای کاربردهای الکتریکی می‌باشد سطح آن اصلاح شده است.

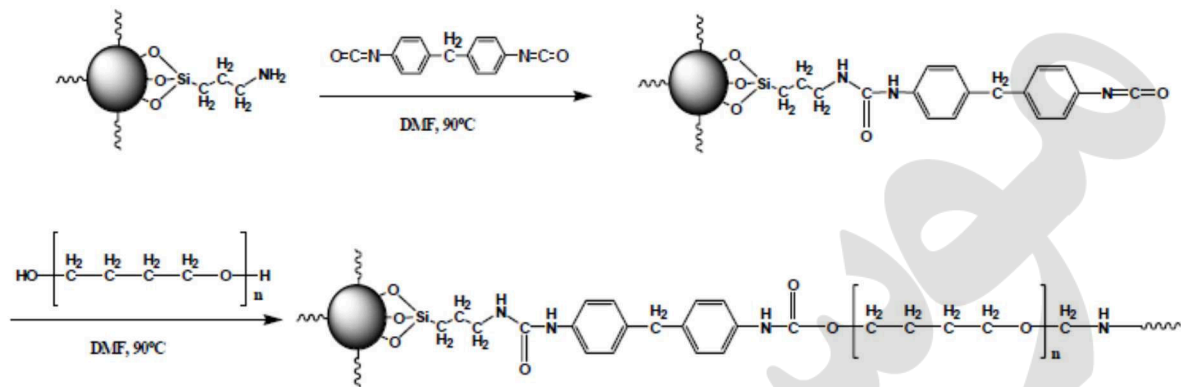
در این مقاله HGMS با TPU گرفت^۷ شده . (TPU-g-HGM) آماده شده است. سپس کامپوزیت HGM با TPU برای کاربردهای زیردریا با اختلاط مذاب تولید شده است. تأثیر گرافت TPU با HGM بر روی مورفولوژی و خصوصیات مکانیکی و بازدارندگی (نفوذ) کامپوزیت TPU/HGM شرح داده شده است.

Glass Fibers⁴

Aerosol Particles, And Clays⁵

Hollow Glass Microspheres⁶

Graft⁷



شکل (1) روش شیمیایی برای آماده سازی TPU-g-HGM

آزمایش‌ها:

گرید تجاری ترموپلاستیک الاستومر پلی یورتان (TPUS)، (SKY THANE R-185A) می باشد که از شرکت شیمیایی SK کره تهیه شده است. بر طبق اطلاعات شرکت تولید کننده این TPUS شامل 4،4 دی فنیل متان دی ایزوسانات (MDI) به عنوان سگمنت سخت و پلی تترامتیلن گلیکول (PTMG) به عنوان سگمنت نرم می باشد.

میانگین وزنی، وزن مولکولی PTMG استفاده شده برای سنتر SKY THANE R-185A (TPU-2)، $1000 \frac{gr}{mole}$ می باشد. همچنین میکروردانه‌های شیشه‌ای منفذدار که ترکیبی از سدیم بوروسیلیکات (HGM, im30k) می باشد از شرکت 3M آمریکا تهیه شده است. برای تهیه عامل آمینو HGM, NAOH اصلاح گر HGM (5 $\bar{+}$ 0.05g) 3- پروپیل آمین تری توکسی سیلان (5 $\bar{+}$ 0.01gr) حلال (100 میلی گرم سیکلو هگزان). n- پروپیل آمین (5 $\bar{+}$ 0.01gr) در دمای اتاق به مدت 30 دقیقه همزده شده و سپس در دمای 5 $\bar{+}$ 60 درجه سانتی گراد به مدت 30 دقیقه در فشار اتمسفر به صورت اضافی همزده شده است.

pu گرافت شده به HGM می تواند از HGMS اصلاح شده با آمین تهیه شود. که می تواند به فرم باندهای اوره در حضور MDI بوجود بیاید. در ابتدا 5 گرم HGM اصلاح شده با آمین درون 200 میلی لیتر MDF معلق مانده و 5 گرم MDI به سوسپانسیون اضافه شده و به مدت 2 ساعت در دمای 80 درجه سانتی گراد همزده باشد. سپس 10 گرم PTMG با وزن مولکولی متوسط $1000 \frac{g}{mol}$ و 1 و 4 بوتان دی ال (بسط دهنده زنجیر) به سوسپانسیون اضافه شده تا پلیمریزاسیون بین MDI و PTMG شکل بگیرد.

واکنش به مدت 3 ساعت در دمای 90 درجه انجام شد. بعد از خنک شدن و مخلوط، توسط غشا فیلتر شده که اندازه منافذ های آن 0.4 میکرو متر می باشد و محصول با استفاده از MDF جهت برداشته شدن مونومرهای اضافی و پلی یورتان های گرافت نشده شسته شد.

نمونه جهت تست کشش توسط استاندارد آمریکا به روش تست (ASTM) با خصوصیات No.D412 تهیه شده تست کشش دستگاه توسط (Tm,r&bcorp, modle=utm-301,korea) universal machinc که سرعت عرضی هد^۸ برابر با $500 \frac{mm}{min}$ است. خصوصیات کشش توسط میانگین آزمایش از 5 نمونه بدست آمده است.

نسبت تورم TPU و کامپوزیت با HGM درون آب دریا و پارافین آزمایش شده است. نمونه های به قطعات کوچک با ($1cm \times 3cm \times 0.3cm$ = ارتفاع \times عرض \times طول) برش خورده اند و درون حوض آب دریا (یا حوض روغن پارافین) در دمای 30 درجه سانتی گراد غوطه ور شدند.

تغییر در وزن نمونه به عنوان تابعی از زمان غوطه وری (impergenation time) اندازه گیری شده است. آب دریا مصنوعی طبق استاندارد ASTM با شماره D1141 تهیه شده است. روغن پارافین توسط Sk energy تهیه شده (گرید Yu-8 و متوسط وزن مولکولی $5000 \frac{g}{mol}$ کره) بر طبق اطلاعات سازنده این روغن پارافین دارای زنجیره های بلند نرمال می باشد. که حدوداً به هفت طرف گروهها متصل می باشد. تمام آزمایش ها کمتر از 5 بار تکرار شده و نتایج توسط متوسط نتایج هر آزمایش ها گزارش شده است. نسبت تورم (SR) با استفاده از معادله زیر محاسبه شده است.

$$SR(\%) = \frac{100(w_t - w_0)}{w_0}$$

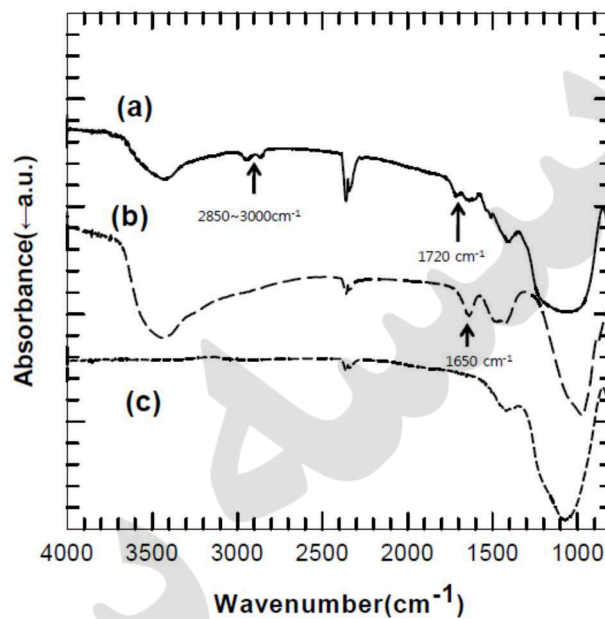
w_0 : وزن نمونه قبل از غوطه وری w_t : وزن نمونه بعد از غوطه وری در مدت زمان T

نتایج و بحث :

آنالیز FT-IR

شکل 2 طیف FT-IR, HGM اصلاح نشده و HGM اصلاح شده با آمین و پلی یورتان گرافت شده با HGM را نشان می دهد.

خصوصیات باندهای جذب شده از هر گروه عاملی برای HGM اصلاح نشده مشاهده نمی شود به استثنای یک جذب پهن که بهم پیوسته و به صورت کشیده می باشد.

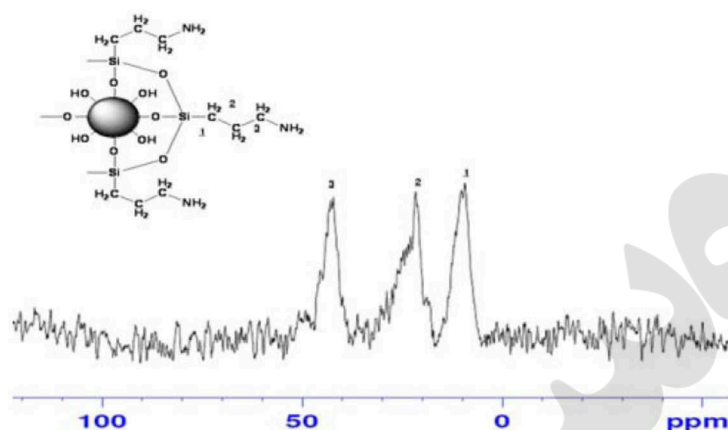


شکل (2) طیف FT-IR انواع HGM (a) TPU-g-HGM (b) HGM-NH₂ (c) HGM اصلاح نشده

($1000 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$) از Si-O-Si همانطور که در شکل 2 نشان داده شده است. در مورد HGM اصلاح شده با آمینوسیلان (b) باند جذب شده آمین اولیه (N-H) در 1650 cm^{-1} ظاهر شده است. هنگامی که واکنش بین ایزوسیانات و دی اول کامل می شود. باند یورتان شامل گروههای کربنی (C=O) شکل گرفته و پیک کشیده از گروههای کربونیل در 1720 cm^{-1} ظاهر شده است. همچنین باند متیل (C-H) حاصل از PTMG که به عنوان سگمنت نرم استفاده شده در محدوده $2850 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده است.

آنالیز ^{13}C CP/MAS NMR:

برای تأیید اصلاح سطح HGM به وسیله 3- آمینو پروپیل تتراستوکسی سیلان ^{13}C CP/MAS NMR به کار رفته است و نتایج طیف ها در شکل 3 نشان داده شده است.

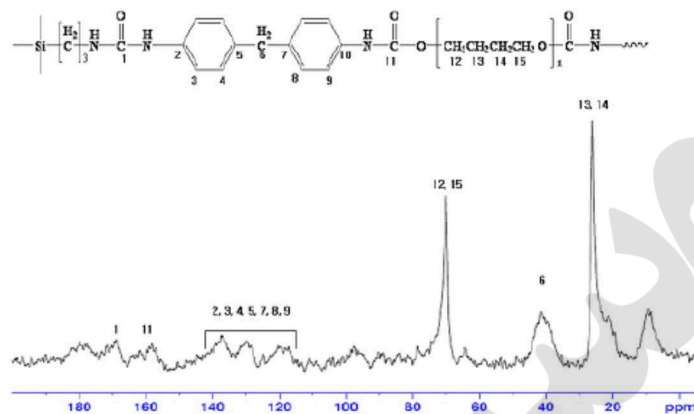


شکل (3) ساختار TPU-g-HGM و طیف $^{13}\text{Cp}/\text{MASNMR}$

طیف آمین اختتام یافته HGM پیک هایی از اتم C متشکل از گروههای آمینو پروپیل مشاهده نشده است. اگر آمینو سیلان عامل پیونددهنده با سطح HGM واکنش نداده باشد. پیک کربن در گروههای اتوکسی عامل پیوند دهنده در طیف ها قابل مشاهده هستند.

به هر حال همانطور که در شکل 3 نشان داده شده است، پیک های رزونانس گروههای آمینو پروپیل فقط مشاهده می شوند. زیرا آمینوسیلان (عامل پیوند دهنده) با گروههای هیدروکسیل موجود بر روی HGM در حضور هیدرولیز پیوند می دهند. بنابراین این نتایج را می توان استنباط کرد که amino-moieties به طرز موفقیت آمیزی بر روی HGMS شرکت کرده اند.

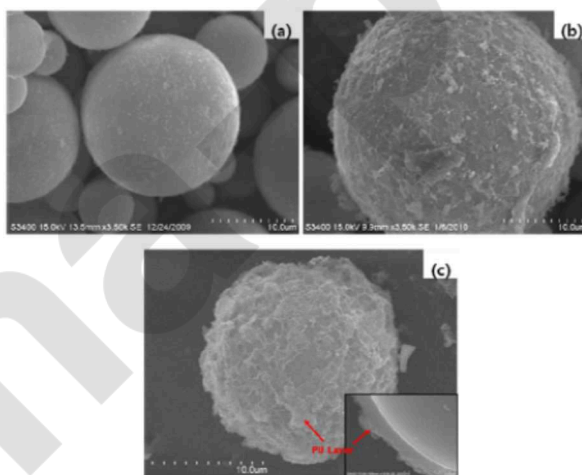
شکل 4: طیف $^{13}\text{Cp}/\text{MASNMR}$ و ساختار PU بر روی سطح HGMS را نشان می دهد. طیف-PU-G HGM دو نوع پیک قوی و تیز با مرکزیت ppm, 71/1, 27/2 را نشان می دهد که به سگمنت های نرم کربن PTMG نسبت داده می شود. (15 و 14 و 13 و 12) پیک های در 158ppm و 174ppm به ترتیب به رزونانس کربن اوره نسبت داده می شود. (1) و کربن های اوره کربونیل به حلقه آروماتیک نسبت داده می شود (11) رزونانس در 40ppm به گروههای CH_2 در MDI نسبت داده می شود.



شکل (4) ساختار HGM-NH₂ و طیف ¹³C CP/MASNMR

پیک ها در 119 و 129 ppm به پرتون های آروماتیک کربن های MDI نسبت داده می شود. در حالیکه پیک در 136 ppm به حلقه کربن های چهارتایی MDI، نسبت داده می شود. برای تایید اینکه آیا HGM با پلی اورتان توسط مکانیسم های توصیف در طول فرایند واکنش شرکت داشته است از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد.

شکل 5: عکس های SEM از (a) میکرو دانه های شیشه ای منفذ دار اصلاح نشده را نشان می دهد. (b) میکرو دانه های شیشه ای منفذ دار اصلاح شده با آمین (c) میکرو دانه های شیشه ای پوشش داده شده با پلی یورتان شکل (a) HGM 5 اصلاح نشده با بالاترین کیفیت را نشان می دهد که قطر اطراف آن 5 الی 10 میکرو متر می باشد که به روشنی قابل مشاهده است.



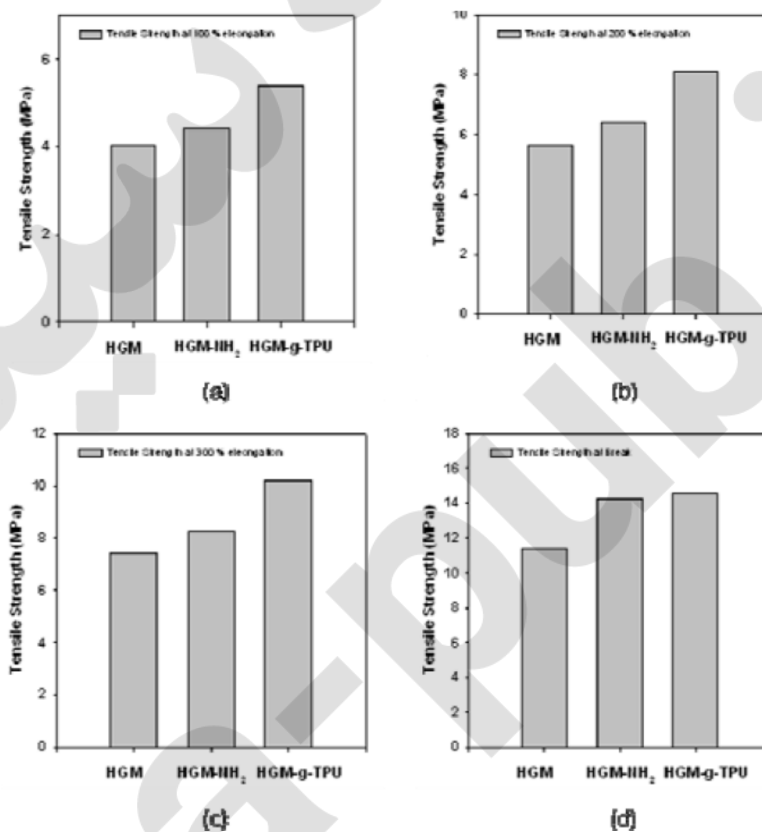
شکل (5) فتومیکروگراف انواع HGM (a) HGM اصلاح نشده (b) HGM-NH₂ (c) TPU-g-HGM با

SEM

ظاهر HGM با مقایسه کردن در شکل 5(b) و 5(c) در مقایسه با HGM اصلاح نشده، ضخامت آنها کمی بیشتر شده و سطح آنها زبرتر و ناصاف تر است. زیرا بر روی سطح HGM عامل پیوند دهنده سیلان واکنش داده و پلی یورتان بر روی HGM پلیمریزه می شود.

تأثیر سطح اصلاح شده بر روی خصوصیات مکانیکی:

در این مقاله، تأثیر واکنش های سطحی بر روی خصوصیات مکانیکی توسط تست کشش نشان داده شده است. شکل 6 تست تنش کشش بر روی HGM اصلاح نشده، HGM اصلاح شده با آمین و PU گرافت شده به HGM را در کشش های مختلف نشان می دهد.



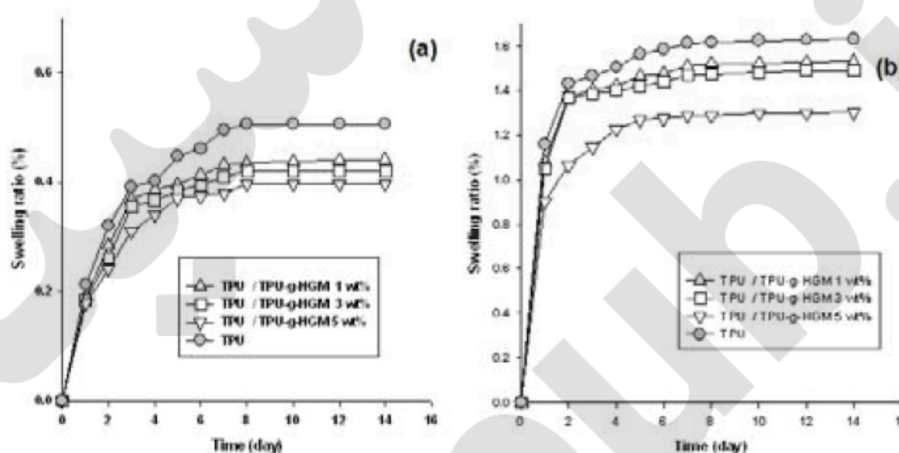
شکل (6) استحکام کششی کامپوزیت TPU در کرنش های مختلف (a) 100% (b) 200% (c) 300% همانطور که میتوان انتظار داشت؛ تنش کششی کامپوزیت پر شده با HGM اصلاح شده نشان می دهد که تنش کششی قوی تری نسبت به کامپوزیت پر شده با HGM اصلاح نشده دارد؛ زیرا پیوندهای بین سطحی قادر به انتقال موثر تنش به ذرات می باشد. همانطور که در قبل توضیح داده شد. همانطور که در شکل 6 مشاهده می شود PU-g-HGM تنش کششی قوی تری از HGM اصلاح شده با آمین در غلظت های ثابت HGM دارد.

در کامپوزیت شامل HGM اصلاح شده با آمین، نیروی برهمکنش ممکن می تواند منجر به پیوند با ماتریس پلیمر شود که یک پیوند هیدروژنی بین باندهای یورتان و آمین بر روی HGM می باشد.

و در PU-g-HGM سازگاری نیروی برهمکنش از امتزاج پذیری UP موجود بر روی HGM و ماتریس به وجود آمده است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که نیروی برهمکنش سازگار منجر به جسپندگی بین لایه ای قوی نسبت به پیوند هیدروژنی گروه آمین با باندهای یورتال از ماتریس پلیمر می شود. خصوصیات مکانیکی کامپوزیت TPU/HGM اکستروود شده نشان داده شده تا اثر غلظت پر کننده و اصلاح سطح مورد آزمایش بررسی شود.

خصوصیات تورم:

لازم است که مواد محافظ کمترین نرخ تورم را در آب دریا و روغن پارافین داشته باشد تا از آنتن زیر آبی در مقابل ورود آب دریا بدون اینکه موجب خرابی خصوصیات آنها شود محافظت کند.

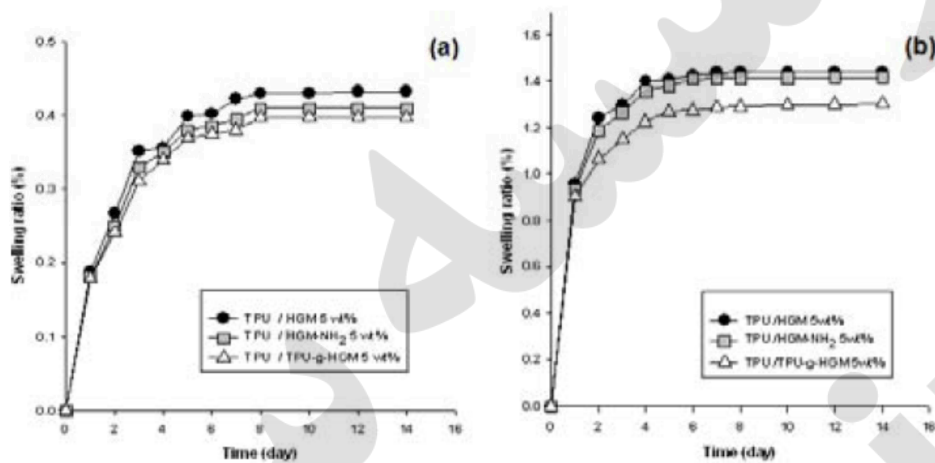


شکل (7) نرخ تورم کامپوزیت TPU حاوی مقادیر مختلفی از HGM - TPU-g (a) آب دریا (b) روغن پارافین

شکل 7. میزان نرخ تورم کامپوزیت TPU حاوی مقادیر مختلفی از HGM - TPU-g را در آب دریا و روغن پارافین به عنوان تابعی از زمان غوطه وری نشان می دهد. نسبت تورم کامپوزیت TPU با افزایش درصد TPU-g - HGM کاهش می یابد. شکل 8: نسبت تورم کامپوزیت TPU شامل 5 درصد وزنی از HGM اصلاح نشده، HGM-NH2 و TPU-g - HGM را نشان می دهد. هنگامی که کامپوزیت TPU شامل همین مقادیر از HGM می باشد. میزان تورم کامپوزیت های مختلف به صورت:

$$\text{TPU/HGM} > \text{TPU/HGM} - \text{NH}_2 > \text{TPU-g} - \text{HGM}$$

در نظر داشته باشید که سایر کامپوزیت های TPU ساخته شده با درصد های مختلف از HGM رفتار توری شبیه به کامپوزیت با 5 درصد وزنی از HGMS دارند. به طور خلاصه کامپوزیت TPU باید به اندازه کافی و راضی کننده ای غیر قابل کشش باشد تا در زیر دریا به کار برده شود و باید با مشارکت مناسبی از HGM اصلاح شده با TPU ساخته شود.



شکل (8) نسبت تورم کامپوزیت TPU شامل 5 درصد وزنی از HGM اصلاح نشده، HGM-NH₂ و TPU-g (8) به عنوان تابعی از زمان غوطه وری (a) آب دریا (b) روغن پارافین نتایج :

میکرو دانه های شیشه ای منفذ دار شامل مواد کامپوزیت ترموپلاستیک پلی یورتان جهت ساخت محفظه سونار می باشد که موجب افزایش خصوصیات مکانیکی و کاهش جذب آب نسبت به TPU خالص می باشد. برای رسیدن به سازگاری بین لایه ها TPU و HGMS سطح MGH توسط 3- پروری لامین اتری اتوکسی سیلان⁹ اصلاح شده است.

هم چنین PU به HGM گرافت شده تا اثر سطح اصلاح شده نشان داده شود. عکس های SEM نشان می دهد که بر روی سطوح اصلاح شده HGM سطح های زبری نسبت به HGM اصلاح نشده وجود دارد که به دلیل PU گرافت شده و عامل پیوند دهنده می باشد. تنش کششی کامپوزیت پر شده با HGM اصلاح شده نشان می دهد که تنش کششی قوی تری نسبت به کامپوزیت با HGM اصلاح نشده دارد. زیرا پیوندهای بین لایه ای می تواند به صورت مؤثری تنش را به ذرات انتقال دهد.

در این مورد کامپوزیت PU-g-HGM تنش کششی قوی تری نسبت به HGM اختتام یافته با آمین در درصد‌های مشابه HGM دارد. بنابراین میتوان نتیجه گرفت که نیروی برهمکنش سازگار منجر به جسپندگی بین لایه ای قوی تری نسبت به پیوند هیدورژنی گروه‌های آمین با باندهای یورتان ماتریس پلیمر ایجاد کند. در رفتار جذب آب، کامپوزیت تشکیل شده با HGM اصلاح شده تورم کمتری از نسبت به کامپوزیت تشکیل شده با اصلاح نشده دارد.

هم چنین کامپوزیت HGM PU-g-HGM جذب آب کمتری نسبت به کامپوزیت اصلاح شده با HGM اصلاح شده با آمین دارد زیرا فضاهای خالی کمتری در سطح آن وجود دارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که روش اصلاح سطح با گرافت پلیمری به طور مفیدتری موجب افزایش خصوصیات مکانیکی و مانع جذب آب نسبت به گروه‌های قطبی توسط عامل پیوند دهنده سیلان می‌شود.