

واژه‌های کلیدی:

نانو کامپوزیت
پلی یورتان گرمانرم
پلی پروپیلن
نانو خاک رس
مالٹیک‌انیدرید

مروری بر آلیاژ پلی یورتان گرمانرم/ پلی پروپیلن و اثر نانو خاک رس و سازگارکننده بر بهبود خواص آن

محسن نجفی*، نرگس نظری، سیده فاطمه سیدان
قم، دانشگاه صنعتی قم

چکیده ...

آلیاژهای پلیمری به دلیل خواص مطلوب و قیمت مناسب بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. سازگار کردن آلیاژها و دست یافتن به خواص بهینه همواره به‌عنوان چالش، مطرح بوده است. استفاده از نانوذرات در کامپوزیت‌ها موجب بهبود چشمگیر خواص آنها می‌شود. در این بین، نانو خاک رس به علت ابعاد خاص و نسبت منظر (Aspect Ratio) بالا گزینه مناسبی است. آلیاژ پلی یورتان گرمانرم/ پلی پروپیلن با وجود خواص عالی، ناسازگار است و حضور نانو خاک رس موجب سازگاری این آلیاژ و بهبود خواص مکانیکی، رسانایی الکتریکی، تأخیر در اشتعال، کاهش جذب آب و... می‌شود. افزودن سازگارکننده مالٹیک‌انیدرید سبب سازگاری بهتر و اثر هم‌افزایی می‌شود. در این مقاله، مروری بر اثر نانو خاک رس و سازگارکننده مالٹیک‌انیدرید بر خواص آلیاژ TPU/PP صورت می‌گیرد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
Najafi.m@qut.ac.ir

۱ مقدمه

آلیاژهای پلیمری ترکیب فیزیکی پلیمرهایی با ساختارهای گوناگون است که بدون برقراری پیوند شیمیایی با یکدیگر مخلوط می‌شوند. این مخلوط‌ها به دلیل ویژگی‌های مطلوب و قیمت مناسب مورد توجه قرار گرفته‌اند. گاهی برای افزایش سازگاری، جزء سومی به آلیاژها افزوده می‌شود که این جزء باید با اجزای دیگر امتزاج‌پذیر بوده، بر خواص آمیخته اثر منفی نداشته باشد. برای رسیدن به خواص مورد نظر، انتخاب اجزای آمیزه باید به گونه‌ای باشد که مزایای هر کدام از پلیمرها، معایب پلیمر دیگر را جبران کند [۱]. در این مقاله به بررسی خواص آلیاژ پلی‌یورتان گرمانرم (TPU) و پلی‌پروپیلن (PP) و اثر پرکننده نانوخاک رس (Nanoclay) و سازگار کننده بر آن می‌پردازیم.

پلی‌یورتان‌های گرمانرم موادی با ویژگی‌ها و کارایی منحصر به فرد هستند که ترکیب بی‌نظیری از خواص سودمند متعدد را در کنار هم دارند.

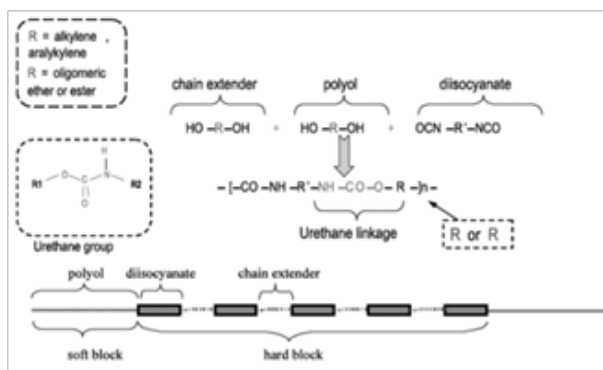
TPU شامل دو بخش نرم و سخت است: بخش نرم که از پلی‌ال (پلی‌اتر یا پلی‌استر و یا ناشناخته‌ترین آن‌ها پلی‌کاپرولاکتون) تشکیل شده است، انعطاف‌پذیری و ویژگی‌های الاستومری TPU را باعث می‌شود؛ بخش سخت که از زنجیر افزاینده و ایزوسیانات تشکیل شده است، به TPU چقرمگی و ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی مطلوب می‌دهد. طرح‌واره ساختمان TPU در شکل ۱ آورده شده است [۲].

TPU خواص خوبی از جمله مقاومت ساییدگی بالا، الاستیسیته بالا، استحکام ضربه عالی، انعطاف‌پذیری خوب، چسبندگی بالا، مقاومت بالا در برابر شرایط نامساعد محیطی و اشعه پرنرژی دارد، همچنین بازیافت‌پذیر است؛ ولی استفاده از آن مقرون به صرفه نیست. از این رو برای افزایش استحکام، مدول، سختی و نیز کاهش قیمت، می‌توان آن را با پلی‌پروپیلن آلیاژ کرد [۳]. آلیاژ PP و TPU به علت اختلاف زیاد در قطبیت و کشش بین سطحی ناسازگارند؛ به همین دلیل استفاده از پرکننده نانوخاک رس سبب کاهش قطبیت و انرژی سطحی بخش‌های سخت TPU و سازگاری آن با پلی‌پروپیلن غیر قطبی می‌شود. سازگاری بیشتر توسط عامل سازگار کننده مالئیک انیدرید (MA Anhydride) محقق می‌شود [۴-۱۱].

امروزه با ورود فناوری نانو در علم مواد، پلیمرهای

تقویت‌شده با پرکننده‌های نانو مورد توجه جوامع علمی و صنعتی قرار گرفته، از نظر علمی موضوع جدیدی در پژوهش‌ها در مقیاس‌های میکرو، گشوده شده و شناخت رفتار و برهم کنش مواد در محدوده نانو در زمره اولویت‌های پژوهشی قرار گرفته است. از دیدگاه صنعتی آنچه باعث جلب توجه بسیاری از صنایع به این موضوع شده، بهبود چشمگیر خواص کامپوزیت‌ها است؛ بنابراین نانوکامپوزیت‌ها در واقع طبقه جدیدی از کامپوزیت‌های پلیمری را تشکیل می‌دهند که در ساختار آن‌ها ذرات با ابعاد نانو مورد استفاده قرار می‌گیرد که از جمله این نانو ذرات می‌توان به نانو ذرات خاک رس اشاره کرد که به علت ابعاد خاص و نسبت منظر بالا در مقایسه با سایر پرکننده‌ها، در مقادیر بسیار اندک موجب بهبود خواص کامپوزیت‌های پلیمری می‌شود. امروزه نانو ذرات خاک رس اصلاح‌شده به‌عنوان یکی از نانو ذرات شناخته‌شده و پرمصرف، در ساختار نانوکامپوزیت‌های پلیمری در حجم قابل توجهی مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ به طوری که مصرف مقادیر اندکی از آن سبب افزایش مدول، استحکام، مقاومت گرمایی، کاهش نفوذپذیری گاز، مقاومت در برابر اشتعال و بهبود خواص فیزیکی می‌شود، همچنین این افزایش خواص در اکثر مواقع باعث کاهش خواص در موارد دیگر نمی‌شود [۱۲]؛ ولی مشکل اصلی در زمینه نانو خاک رس‌ها، جداسازی و توزیع یکنواخت صفحه‌های کوچک رسی و تبدیل رس‌های آب‌دوست به آب‌گریز به‌منظور افزایش تعامل با پلیمرها است.

کارایی این قبیل نانو کامپوزیت‌ها به میزان بسیار زیاد



شکل ۱ طرح‌واره ساختمان پلی‌یورتان گرمانرم [۲].

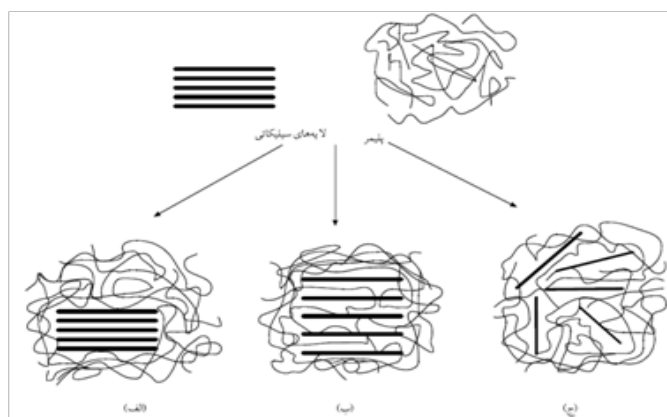
محلول‌هایی شامل زنجیرهای طویل آلی انجام می‌شود. اصولاً خاک رسی که به این روش اصلاح می‌شود را خاک رس آلی دوست شده (Organoclay) می‌نامند. فواصل میان لایه‌های سیلیکاتی در خاک رس‌های اصلاح‌شده به صورت تابعی از بار آنیونی لایه و نوع یون‌های واقع در میان لایه‌ها و خصوصاً نوع اصلاح‌کننده تغییر می‌کند. فاصله میان لایه‌های اصلاح‌شده در اثر تعویض یون با یون‌های آلکیل آلومینیوم با افزایش طول زنجیر آلکیل افزایش می‌یابد [۱۴].

فو و ناگویب [۱۵] در تحقیقی با عنوان بررسی تأثیر نانو خاک رس بر خصوصیات مکانیکی کامپوزیت‌ها، بیان کردند که تنها ۵٪ ماده مونت‌موریلونیت (Montmorillonite) به خاطر داشتن نسبت منظر بالا و تشکیل ساختار لایه‌لایه‌ای (Exfoliation) و بین لایه‌ای (Intercalation) باعث افزایش قابل ملاحظه‌ای در مدول الاستیسیته، مقاومت کششی، مقاومت خمشی و ازدیاد طول در نقطه شکست کامپوزیت می‌شود. البته آن‌ها عنوان کردند که افزایش بیش از حد مجاز نانوذرات، موجب کاهش مقاومت مکانیکی در کامپوزیت‌ها می‌شود.

در مقاله مروری حاضر خواص TPU/PP در حضور نانو خاک رس و سازگارکننده مالئیک‌انیدرید مورد توجه قرار گرفته که در این راستا خواص مکانیکی، حرارتی، بازدارندگی شعله، الکتریکی، جذب آب و ریزساختار آن بررسی شده است. عمده‌ی نتایج ارائه شده در مقاله مربوط به مقالاتی است که توسط کانان و همکاران از سال ۲۰۰۸ تا ۲۰۱۵ به چاپ رسیده است [۴-۱۱].

به ساختار و چگونگی آرایش فاز تقویت‌کننده بستگی دارد. صفحات تشکیل‌دهنده خاک رس در حالت طبیعی موازی یکدیگر هستند ولی هنگام اختلاط با پلیمرها، در حین عملیات شکل‌دهی و حرارت‌دهی ممکن است این صفحات شکل اصلی خود را از دست داده، از یکدیگر فاصله بگیرند. شکل ۲ حالت‌های ممکن آرایش لایه‌های خاک رس را در زمینه‌های پلیمری نشان می‌دهد. اگر فرایند اختلاط خاک رس و پلیمر به‌طور مطلوب انجام نشود، لایه‌های سیلیکاتی خاک رس با حفظ فواصل بین لایه‌ای در زمینه پلیمری توزیع می‌شوند. (شکل ۲ الف) چنین فرایندی منجر به تولید میکروکامپوزیت دوفازی می‌شود و کامپوزیت حاصل دارای خواص چندان مطلوبی نیست. هنگامی که اختلاط فازهای زمینه و تقویت‌کننده به‌طور مناسب انجام شود، زنجیرهای پلیمری به درون فضاهای خالی بین لایه‌های خاک رس نفوذ کرده، موجب تشکیل نانو کامپوزیت با خواص مطلوب می‌شود. در این حالت ممکن است آرایش اولیه صفحات موازی خاک رس حفظ شود یا اینکه کاملاً به هم بریزد (شکل ۲ ب و ج) [۱۳].

بیشتر پلیمرها به دلیل داشتن زنجیرهای هیدروکربنی، آب‌گریزند و در نتیجه با ذرات خاک رس آب‌دوست، ناسازگار هستند لذا به‌منظور افزایش سازگاری، اصلاح سطح خاک رس ضروری است تا انرژی سطحی آن کاهش یافته، با پلیمر سازگاری داشته باشد. عمل آلی ساختن و فعال کردن سیلیکات‌های لایه‌ای خاک رس، در



شکل ۲ حالت‌های ممکن از آرایش لایه‌های خاک رس در کامپوزیت‌های پلیمر/خاک رس: الف) میکروکامپوزیت دوفازی، ب) نانو کامپوزیت نفوذی بدون تغییر آرایش لایه‌ها (بین لایه‌ای) و ج) نانو کامپوزیت نفوذی با تغییر آرایش لایه‌ها (لایه‌لایه‌ای) [۱۳].

۲ شرایط آزمون

در مجموع مقالات مورد بررسی از نانو خاک رس مونت موریلونیت اصلاح شده آلی C10A Organoclay (Modified Montmorillonite Clay) استفاده شده است. در این مقالات برای حفظ ویژگی‌های اساسی TPU از جمله خواص الاستومری، مقاومت چسبندگی، میرایی و دمای انعطاف پذیری پایین از TPU (بر پایه‌ی اتر و استر) به عنوان فاز پلیمری زمینه (Matrix) در آلیاژ TPU/PP با نسبت ۷۰/۳۰ استفاده شده است؛ از ۵٪ پلی پروپیلن مالئیک شده (MA-g-PP) به عنوان سازگارکننده (که غلظت مالئیک انیدرید (MA) در آن به میزان ۱٪ است) و ۳٪ پرکننده نانو خاک رس (C10A) استفاده شده است. جدول ۱ و ۲ فرمول بندی کلی اجزای آمیزه که به دو روش تهیه شده است را نشان می‌دهد. براساس جدول ۱، در تهیه آلیاژ TPU(C10A)/PP/MA-g-PP ابتدا نانو خاک رس به TPU افزوده و سپس با PP آلیاژ شده و MA-g-PP به عنوان سازگار کننده به نانو کامپوزیت حاصل افزوده می‌شود. در جدول ۲ برای تهیه آلیاژ TPU/PP(C10A)/MA-g-PP ابتدا نانو خاک رس به PP

افزوده و با TPU آلیاژ شده و سپس MA-g-PP به ترکیب اضافه می‌شود.

کلیه نانو کامپوزیت‌ها در اکسترودر دو پیچ و نمونه‌های مورد نیاز برای آزمایش‌ها نیز با قالب‌گیری تزریقی تهیه شده است [۴-۱۱].

۳ آزمون دینامیکی مکانیکی (DMA)

آزمون DMA یکی از روش‌های حرارتی است که برای تعیین مشخصه‌هایی مثل ویسکوز یا الاستیک بودن مواد پلیمری کاربرد دارد.

کانان و همکاران [۴] به بررسی مدول ذخیره، مدول اتلاف و فاکتور پراکندگی نانو کامپوزیت TPU/PP/MA-g-PP نانو خاک رس پرداخته‌اند. شکل ۳ و ۴ منحنی مدول ذخیره و اتلاف نانو کامپوزیت‌های بر پایه اتر و استر که حاوی سازگارکننده مالئیک انیدرید و بدون آن است را برحسب دما در فرکانس ثابت ۱۰ Hz نشان می‌دهد.

در شکل ۳ مدول ذخیره آلیاژ TPU/PP/MA بر پایه استر ۷/۹۰ GPa گزارش شده است که در حضور ۳٪ تقویت‌کننده C10A تا ۷۰٪ بهبود می‌یابد. همه‌ی

جدول ۱ ترکیب درصد نانو کامپوزیت‌های نوع اول [۸].

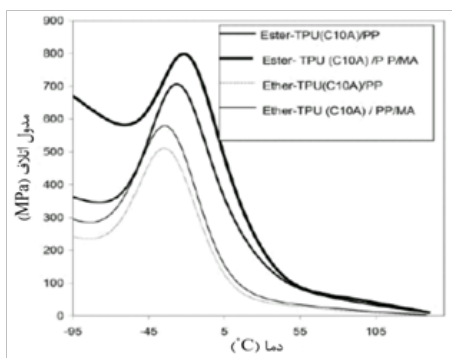
MA-g-PP(wt%)	PP-nano(wt%)	TPU-nano(wt%) ^a	آلیاژ
	۳۰	۷۰	Ester-TPU(nano)/PP
۵	۲۵	۷۰	Ester-TPU(nano)/PP/MA-g-PP
	۳۰	۷۰	Ether-TPU(nano)/PP
۵	۲۵	۷۰	Ether-TPU(nano)/PP/MA-g-PP

^a۳٪ نانو

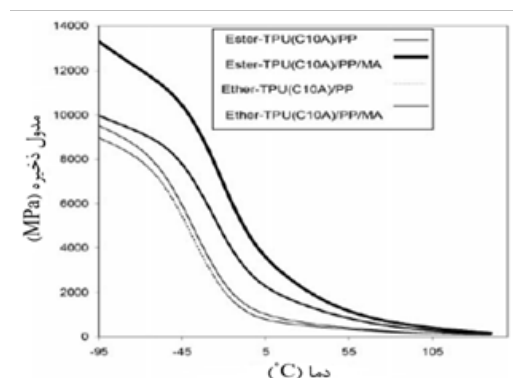
جدول ۲ ترکیب درصد نانو کامپوزیت‌های نوع دوم [۸].

PP-g-MA درصد	PP-nano درصد	PP درصد	TPU درصد	آلیاژ
۵		۲۵	۷۰	Ester-TPU/PP/MA-g-PP
	^b ۳۰		۷۰	Ester-TPU/PP-nano
۵	^c ۲۵		۷۰	Ester-TPU/PP-nano/MA-g-PP
۵		۲۵	۷۰	Ether-TPU/PP/MA-g-PP
	^b ۳۰		۷۰	Ether-TPU/PP-nano
۵	^c ۲۵		۷۰	Ether-TPU/PP-nano/MA-g-PP

^b۷٪ نانو c. ۸/۴٪ نانو



شکل ۴ منحنی مدول اتلاف نانوکامپوزیت های TPU/PP بر پایه اتر و استر در فرکانس ثابت ۱۰ Hz [۴].



شکل ۵ منحنی مدول ذخیره نانو کامپوزیت های TPU/P بر پایه اتر و استر در فرکانس ثابت ۱۰ Hz [۴].

هیچ گردن دادنی مشاهده نمی شود. با آلیاژ کردن PP و TPU استعداد گردن دادن PP حذف و مدول کاهش می یابد (شکل ۵). مدول آلیاژ TPU/PP همواره بین مدول گونه های خالص آن است. در این مواد زمانی که از دیاد طول از ۹۰۰٪-۸۰۰ تجاوز کند، لغزش نمونه از فکها مشاهده می شود و شکست به علت فاز لاستیکی در TPU، رخ نمی دهد [۵].

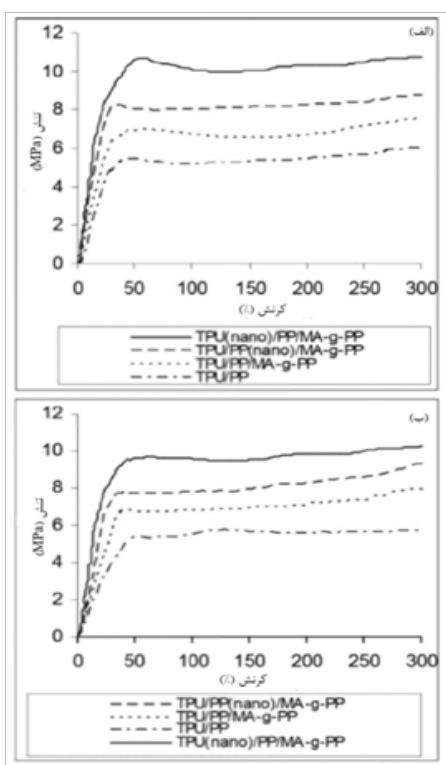
کانان و همکاران به بررسی تأثیر سازگارکننده و پرکننده خاک رس بر خواص مکانیکی آلیاژهای پلی اولفین TPU/PP پرداخته اند و کوپلیمر پلی پروپیلن TPU-g-AA و (PPCP) را سازگارکننده های خوبی برای آلیاژهای TPU/PP، TPU/LDPE، TPU/HDPE بیان کرده اند. مطابق نتایج، ویژگی های مکانیکی آلیاژها مثل استحکام کششی، استحکام ضربه و سختی پس از افزودن پرکننده خاک رس افزایش یافته است [۶].

بر اساس مطالعات کانان [۶] خواص مکانیکی آلیاژ TPU/PP در حضور سازگارکننده و نانو خاک رس بهبود می یابد. در این آمیزه ها هنگامی که جزء نانو به TPU اضافه شده است، شاهد افزایش مدول بیشتری نسبت به زمانی که نانو به PP افزوده شده است، هستیم که به علت امتزاج پذیری بهتر و تأثیر کامل نانو خاک رس برای کاهش کشش بین سطحی بخش های سخت TPU است. همه ی نمونه ها ناحیه کشش سرد را نشان می دهند و با توجه به وجود جزء لاستیکی TPU به نقطه ی شکست نمی رسیم. PP نسبت به TPU

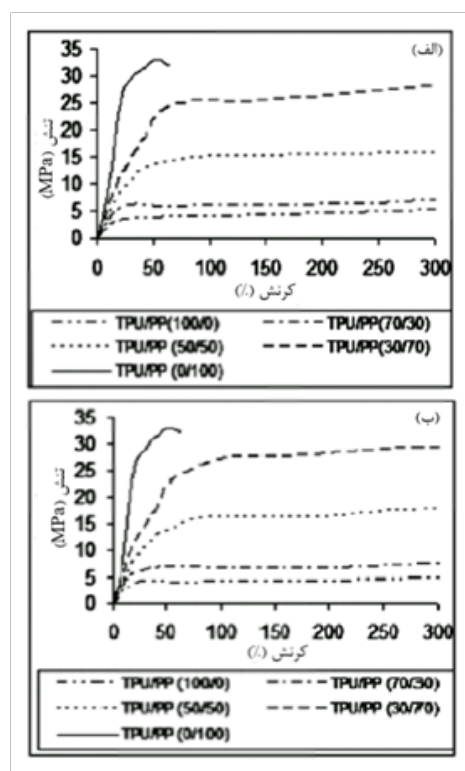
آلیاژها، کاهش شدیدی در مدول ذخیره در دمای حدود 60°C - نشان می دهند. مقادیر بالاتر برای مدول ذخیره به افزایش برهم کنش بین فاز TPU و PP به محض افزودن سازگارکننده وابسته است. اگرچه افزودن سازگارکننده باعث سازگاری آلیاژ می شود اما لزوماً امتزاج پذیری را در پی ندارد. در مقادیر بالای سازگارکننده مدول ذخیره به علت شکستن کلوخه های سازگارکننده کم می شود. در دمای محیط مدول ذخیره آلیاژ TPU(C10A)/PP بر پایه استر بیشتر از اتر است که ممکن است به علت پخش مناسب لایه های خاک رس در پلیمر زمینه باشد. مطابق شکل ۴ حضور نانو خاک رس باعث افزایش سازگاری و ظهور قله اتلاف می شود که نشانه امتزاج پذیری آمیزه است. افزودن مالٹیک انیدرید باعث افزایش دمای انتقال شیشه ای می شود. نتایج نشان می دهد که T_g (به دست آمده از منحنی "E") برای آلیاژ بر پایه استر (از دمای 25°C تا 20°C -)، 5°C بیشتر از آلیاژ بر پایه اتر است.

۴ خواص مکانیکی

نتایج حاصل از آزمون کشش به طور معمول برای بررسی هر ماده به منظور کنترل کیفیت و پیش بینی چگونگی واکنش آن ماده تحت انواع دیگری از نیروها به کار می رود. به طور کلی منحنی تنش-کرنش PP و آلیاژهای آن (زمانی که PP ماتریس باشد) ناحیه الاستیک خطی، ناحیه تسلیم و گردن دادن را نشان می دهد اما در TPU،



منحنی‌های تنش-کرنش برای الف) آلیاژ TPU/PP بر پایه استر و ب) آلیاژ TPU/PP بر پایه اتر [۴].



۵ منحنی‌های تنش-کرنش برای الف) آلیاژهای ناسازگار TPU/PP بر پایه استر و ب) آلیاژهای ناسازگار TPU/PP بر پایه اتر [۸].

کانان و همکاران [۸] خواص مکانیکی و دینامیکی آلیاژ TPU/PP را با مدل‌های نظری بررسی کردند و آن‌ها از مدل‌های نظری مختلفی برای مقایسه با ویژگی‌های مکانیکی آزمایشگاهی که وابسته به نیروهای بین مولکولی و سازگاری است، استفاده کرده‌اند.

مدل‌های نظری که رفتار مکانیکی آلیاژها را پیش‌بینی می‌کند شامل مدل‌های Parallel، Series، Halpin-Tsai، Takayanagi، Kemer، Budiansky، Coran هستند. اکثر این مدل‌ها برای نمونه‌های همسانگرد و همگن به کار می‌رود. مدل‌های موازی و متوالی بیشترین و کم‌ترین حد استحکام کششی را پیش‌بینی می‌کنند. مدل موازی که همان قانون مخلوط‌هاست و توسط ویجت پیشگویی شده است، زمانی استفاده می‌شود که نیرو در جهت موازی اعمال می‌شود.

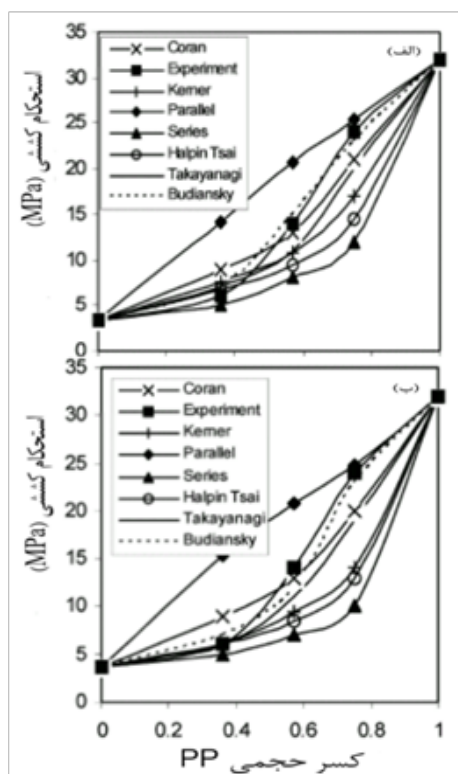
زمانی که نیروی اعمالی در جهت عمود بر راستای کامپوزیت باشد از مدل متوالی که همان عکس قانون

مدول بالاتری دارد. به محض افزودن TPU به PP کرنش افزایش و تنش کاهش می‌یابد. تنش در ازدیاد طول ۲۰٪، ۱۰۰٪ و ۲۰۰٪ با افزودن سازگار کننده به علت بهبود برهم کنش بین مولکولی افزایش می‌یابد. افزایش در استحکام کششی به افزایش چسبندگی بین مولکولی TPU و PP وابسته است. آلیاژهای سازگار TPU/PP بر پایه اتر و استر تنش بیشتری در ازدیاد طول مربوط از گونه‌های ناسازگار آن نشان می‌دهند (شکل ۶).

نتایج مطالعات نشان می‌دهد که TPU(C10A)/PP/MA بهترین خواص کشسان و مقاومت سایشی را نشان می‌دهد.

۵ مقایسه نتایج نظری با داده‌های آزمایشگاهی

مدل‌های نظری نگرشی از خواص اجزای سازنده، ساختار، سازوکار و خواص سطح مشترک آلیاژ می‌دهند. این نظریه‌ها در دودسته تقسیم‌بندی می‌شوند: بر اساس نسبت اجزای سازنده و بر اساس ریزساختار.



شکل ۷. مقایسه مدل‌های نظری و تجربی استحکام کششی برای آلیاژ ناسازگار TPU/PP بر پایه اتر و (ب) آلیاژ ناسازگار TPU/PP بر پایه اتر [۸].

به‌اندازه ذرات فاز پراکنده بستگی دارد. داده‌های آزمایشگاهی استحکام کششی به‌علت فقدان برهم‌کنش مطلوب بین فاز PP و TPU، توسط هیچ‌یک از مدل‌های نظری توجیه نشد. از مقایسه مدل‌های نظری با داده‌های تجربی مدول کششی، می‌توان نتیجه گرفت که مدل Budiansky بیشترین مطابقت را با داده‌های تجربی دارد (شکل ۷).

۶ تجزیه گرما وزنی (TGA)

یکی از روش‌ها برای بررسی ویژگی‌های گرمایی پلیمرها تجزیه گرما وزنی است. در منحنی TGA و مشتق آن DTG، تغییرات جرم ماده به‌عنوان تابعی از دما یا زمان ثبت می‌شود. این اندازه‌گیری اطلاعاتی در مورد ماهیت مواد و پدیده‌های فیزیکی مانند جذب، دفع و همچنین پدیده‌های شیمیایی مانند جذب شیمیایی،

مخلوط‌هاست، استفاده می‌شود. این مدل توسط روس پیشنهاد شده است.

مدل Halpin-Tsai رفتار مکانیکی آلیاژها را به‌خوبی نشان می‌دهد. این مدل برای تعیین خواص آلیاژهای پلیمری که شامل فاز پیوسته و ناپیوسته است، استفاده می‌شود. مدل Takayanagi ترکیبی از مدل موازی و متوالی است. این مدل هم در جهت موازی و هم در جهت عمود بر راستای کامپوزیت استفاده می‌شود.

مدل دیگر برای زمانی که چسبندگی عالی بین دو فاز وجود دارد، مدل Kerner است. زمانی که سامانه، همسانگرد و چسبندگی بین دو فاز خوب است، این مدل کاربرد دارد.

مدل Budiansky فرض می‌کند که فاز پراکنده در یک نقطه در میانه‌ی کامپوزیت پیوسته می‌شود. بر اساس این مدل داریم:

$$\frac{\phi_1}{1 + \varepsilon \left(\frac{E_1}{E} - 1 \right)} + \frac{\phi_2}{1 - \varepsilon \left(\frac{E_2}{E} - 1 \right)} = 1 \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{2(4 - 5\nu)}{15(1 - \nu)} \quad (2)$$

مقادیر نظری برای استحکام کششی آلیاژ TPU و PP با جایگذاری $E_1 = 3/9$ برای TPU بر پایه اتر و $E_2 = 4$ برای TPU بر پایه اتر و $E_2 = 32/6$ MPa برای PP به‌دست آمدند. همچنین برای مقادیر نظری، مدول کششی آلیاژ ذکر شده $E_1 = 90$ (برای TPU بر پایه اتر و اتر) و 1450 MPa $E_2 = 1450$ MPa برای PP استفاده شده است.

۵-۱ مقایسه مقادیر نظری با داده‌های آزمایشگاهی

در منحنی‌های آزمایشگاهی تنها افزایش کمی با افزودن ۳۰٪ وزنی PP به TPU در استحکام کششی به‌علت نیروی سطح مشترک ضعیف بین فاز پراکنده PP و فاز پیوسته‌ی TPU مشاهده می‌شود. چسبندگی بین مولکولی ضعیف باعث شکست زودرس نمونه به‌عنوان نتیجه سازوکار ترک می‌شود. در صورتی که با افزودن ۸۰٪ وزنی PP به TPU شاهد افزایش زیاد استحکام کششی هستیم. در آلیاژهای امتزاج‌پذیر استحکام کششی معمولاً

می‌شود. افزایش دمای تخریب آلیاژهای سازگار به علت بهبود چسبندگی فصل مشترک دو جزء است. نانو خاک رس خواص حرارتی سامانه را بهبود می‌بخشد و با حضور توأم نانو خاک رس و سازگار کننده MA-g-PP، به بیشترین مقدار پایداری حرارتی می‌رسیم. آلیاژ TPU/PP بر پایه استر در مقایسه با اتر، سازگاری و پایداری حرارتی بیشتری دارد.

۷ تجزیه گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

این روش می‌تواند برای مطالعه رفتار امتزاج‌پذیری، اندازه‌گیری گرما یا دمای انجماد و تبلور، دمای انتقال شیشه‌ای، درجه حرارت و گرمای ذوب و تبخیر، درجه حرارت و گرمای تجزیه، گرمای واکنش و انحلال استفاده می‌شود.

DSC مقدار انرژی گرمایی جذب‌شده یا نشریافته از سطح جسم زمانی که گرما می‌بیند، سرد می‌شود یا در دمای ثابت نگه‌داری می‌شود را اندازه‌گیری می‌کند [۵]. شیباتا [۱۶]، ران [۱۷] و لیا [۱۸] در خصوص خواص حرارتی مکانیکی آلیاژ TPU/PP مطالعه کرده‌اند. کانان و همکاران [۵ و ۶] به بررسی رفتار ذوب و بلوری شدن و T_g آلیاژ TPU/PP پرداخته‌اند. خلاصه مطالعات آن‌ها حاکی از آن است که دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت TPU بر پایه اتر به دلیل پیوندهای هیدروژنی ضعیف‌تر، پایین‌تر از استر است. در حضور سازگار کننده MA-g-PP، دمای انتقال شیشه‌ای برای آلیاژ TPU بر پایه استر، کاهش بیشتری نسبت به اتر به دلیل امتزاج‌پذیری بهتر دارد. (T_g استر از $48/6$ - به $42/5$ - $^{\circ}\text{C}$ و T_g اتر از $50/3$ - به $48/5$ - $^{\circ}\text{C}$ تغییر می‌کند.) منحنی DMA نیز این مطلب را اثبات می‌کند.

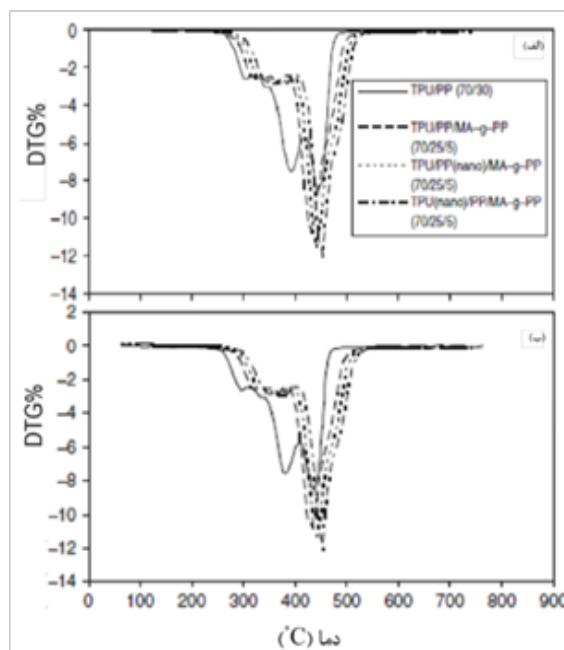
شکل ۹ بیان می‌کند که نانو خاک رس به‌عنوان عامل هسته‌گذاری باعث افزایش تبلور می‌شود. اما سازگار کننده تأثیر محسوسی بر رفتار ذوب و بلورین آلیاژهای TPU/PP ندارد. تأثیر سازگار کننده بیشتر برای سازگاری بین سطحی است از این رو مداخله آن بر تبلور پلیمر خیلی کم است. نقطه‌ی ذوب PP (188 $^{\circ}\text{C}$) و محدوده ذوب TPU (170 - 190 $^{\circ}\text{C}$) کم است؛ از این‌رو انتقال T_M برای هر آلیاژ کم است.

تخریب حرارتی، واکنش‌های جامد-گاز، تعداد مراحل شکست حرارتی می‌دهد.

این آزمون می‌تواند میزان کاهش رطوبت، حلال و نرم‌کننده، اکسایش، درصد وزنی پرکننده و درصد وزنی خاکستر را گزارش کند. این اندازه‌گیری‌های کمی معمولاً بر اثر اعمال حرارت انجام می‌گیرند. اما در برخی از آزمایش‌ها ممکن است پس از خنک شدن، اطلاعات مورد نیاز حاصل شود.

کانان و همکاران [۶] در مطالعه‌ای دیگر به بررسی رفتار حرارتی آلیاژ TPU/PP می‌پردازند. نتایج به‌دست‌آمده از منحنی TGA نشان می‌دهد که پایداری حرارتی PP از TPU بیشتر است و با افزودن PP به TPU پایداری حرارتی آلیاژ بهبود می‌یابد. شکل ۸ منحنی DTG بر حسب دما برای آلیاژ TPU/PP بر پایه اتر و استر در حضور نانو خاک رس و مالئیک بدون حضور آن‌ها را نشان می‌دهد.

با توجه به شکل MA-g-PP تأثیر قابل توجهی بر خواص حرارتی آلیاژها دارد و باعث افزایش پایداری حرارتی سامانه و کاهش درصد از دست دادن وزن



شکل ۸. تأثیر سازگار کننده MA-g-PP و نانو خاک رس بر منحنی DTG آلیاژهای TPU/PP (الف) بر پایه اتر و (ب) بر پایه استر [۶].

۸ مطالعه رفتار ریخت‌شناسی نانو کامپوزیت‌های بر پایه TPU/PP

آلیاژهای TPU/PP به علت اختلاف در قطبیت و کشش بین سطحی ناسازگارند و می‌توان با استفاده از نانو خاک رس انرژی سطحی بخش‌های سخت TPU و قطبیت آن را کاهش داد که منجر به سازگاری آلیاژ TPU/PP شود. در آلیاژهای سازگار انرژی بین سطحی کم و ریزساختار پایدار و تثبیت شده است [۵].

پخش بهتر نانو خاک رس در ماتریس پلیمری به دو دلیل است: ابتدا مالئیک انیدرید با گروه‌های هیدروکسیل لایه‌های سیلیکات پیوند هیدروژنی می‌دهد، سپس واکنش شیمیایی بین مالئیک انیدرید و اتصال یورتان در بخش‌های سخت TPU انجام می‌شود [۴-۱۱].

پوسچکه و همکاران [۹ و ۲۰] به بررسی آلیاژ TPU/PP بدون سازگارکننده پرداختند. نتایج تحقیقات آن‌ها بیانگر این است که آلیاژ TPU/PP بر پایه پلی‌اتر ریزساختار ظریف‌تری (Finer) نسبت به آلیاژ TPU/PP بر پایه پلی‌استر دارد که دلیل این امر را کشش بین سطحی

کمتر بخش‌های نرم آلیاژ TPU/PP بر پایه پلی‌اتر با PP بیان کرده است. لو [۲۱ و ۲۲] به بررسی ریزساختار نانو کامپوزیت PU/نانو خاک رس با آزمون‌های SAXS و AFM پرداخته و نشان داده که با افزایش سطح تماس خاک رس انرژی سطحی بخش‌های سخت پلی‌یورتان کاهش می‌یابد (از ۴۶ به ۳۲ m N/N) و بر این اساس نانو خاک رس عامل فعالیت سطح شناخته شده است. سانگ [۲۳] نیز با آزمون SAXS و AFM نتایج مطالعات وی را تأیید کرده است.

ونگ [۲۴] دو عامل مهم برای دستیابی به توزیع خوب و پوسسته‌پوسسته شدن لایه‌های سیلیکات خاک رس را به صورت زیر بیان کرده است:

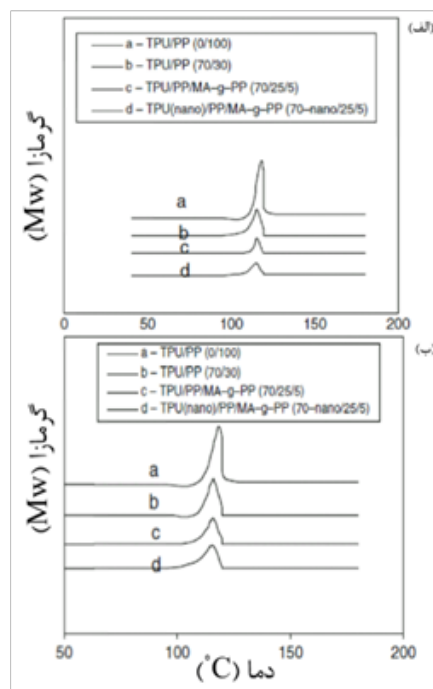
- ۱) سازگارکننده با ماتریس PP امتزاج پذیر باشد.
 - ۲) سازگارکننده باید شامل میزان معینی از گروه‌های قطبی در مولکول باشد تا با TPU واکنش دهد.
- معمولاً MA-g-PP این دو فاکتور را دارد. زمانی که MA در سامانه وجود نداشته باشد، فقط ساختار درونی به دست می‌آید و کلوخه‌های بزرگ زیادی در فاز پلیمری زمینه وجود دارد. زمانی که سازگارکننده در سامانه وجود داشته باشد، پراکنندگی نانو خاک رس بهبود می‌یابد. کانان و همکاران [۶] ریزساختار آلیاژ TPU/PP را توسط آزمون‌های SEM، AFM و XRD مطالعه کرده‌اند.

با توجه به تصاویر حاصل از AFM زمانی که خاک رس به سامانه TPU/PP اضافه می‌شود، اختلاف رنگ زمینه ناحیه تیره و روشن کاهش می‌یابد که نتیجه بهبود پراکنندگی است.

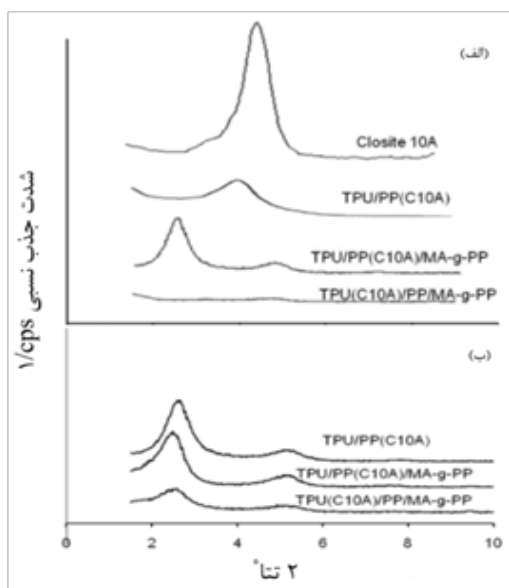
در تصاویر TEM مشاهده شده است که میزان پراکنندگی خاک رس در نانو کامپوزیت TPU بر پایه اتر ضعیف‌تر از استر است.

شکل ۱۰ تصاویر SEM آلیاژ TPU(C10 A)/PP با سازگارکننده و بدون آن را بیان می‌کند. اندازه ذرات پراکنده PP (Disperse) در آلیاژ TPU(C10A)/PP/MA بر پایه استر به دلیل حضور سازگارکننده مالئیک انیدرید کاهش قابل توجهی یافته است.

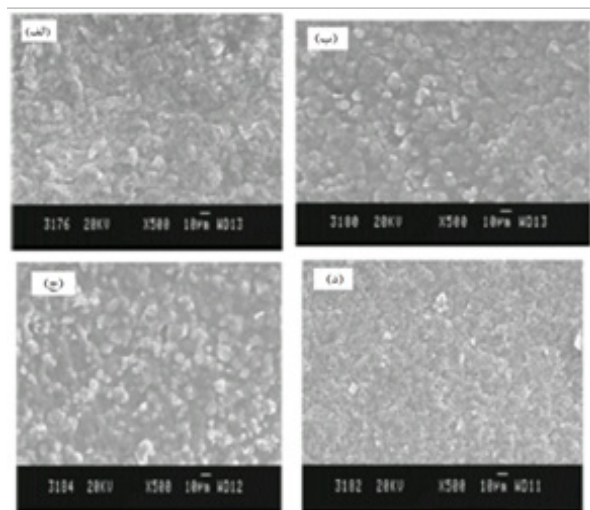
نتایج حاکی از آن است که MA-g-PP سازگارکننده مؤثری برای آلیاژ TPU/PP است. آلیاژ TPU/PP/MA بر پایه استر کارایی خوبی داشته، باعث استحکام بالای پلی‌یورتان به علت واکنش شیمیایی مالئیک انیدرید با گروه‌های یورتانی در بخش‌های سخت TPU و همچنین تشکیل پیوند هیدروژنی با لایه‌های سیلیکات C ۱۰ A،



شکل ۹ تأثیر سازگارکننده MA-g-PP و نانو خاک رس بر رفتار بلورینگی آلیاژهای TPU/PP ۷۰/۳۰ (الف) بر پایه استر و (ب) بر پایه اتر [۶].



شکل ۹ الگوی XRD مربوط به تاثیر افزودن نانو خاک رس بر آلیاژهای ناسازگار و سازگار TPU/PP (الف) بر پایه استر و (ب) بر پایه اتر [۹].



شکل ۱۰ تصاویر SEM برای آلیاژ TPU(C10A)/PP (الف) بر پایه اتر و (ب) آلیاژ TPU(C10A)/PP/MA (ج) بر پایه اتر و (د) آلیاژ TPU(C10A)/PP/MA-g-PP (ب) بر پایه استر و (د) آلیاژ TPU(C10A)/PP/MA بر پایه استر [۷].

XRD را نشان می‌دهد. نتایج مطالعات کانان و همکاران بیان می‌کند که فاصله‌ی لایه‌های سیلیکاتی به علت تداخل زنجیرهای پلیمری بین لایه‌ها افزایش یافته است. برای آلیاژ ناسازگار TPU(C10A)/PP بر پایه استر، قله در $2\theta = 4.3^\circ$ به علت افزایش ناچیز فضا در حضور زنجیرهای غیرقطبی PP در مقایسه با نانو خاک رس خالص ظاهر شده است. در آلیاژ سازگار TPU(C10A)/PP/MA به دلیل پخش خوب نانو خاک رس در حضور سازگارکننده قله‌ای مشاهده نشده است. برای آلیاژ TPU(C10A)/PP/MA بر پایه اتر دو قله در $2\theta = 2.8^\circ$ و $2\theta = 4.3^\circ$ با شدت کمتر در مقایسه با آلیاژ ناسازگار آن دیده شده است؛ بنابراین سازگارکننده صرف نظر از نوع TPU به پخش بهتر ذرات نانو خاک رس کمک می‌کند؛ اگرچه توزیع نانو خاک رس برای گونه استر بهتر است [۵].

۱۰ خواص الکتریکی نانوکامپوزیت

یکی از کاربردهای الاستومرهای گرمانرم استفاده در کابل‌ها به عنوان مواد عایق است. در سال‌های اخیر توجه ویژه‌ای به TPU برای استفاده در پوشش کابل‌ها

می‌شود. TPU بر پایه استر پیوندهای هیدروژنی بیشتری از TPU بر پایه اتر دارد که باعث بهبود سازگاری می‌شود [۷].

۹ تفرق اشعه X (XRD)

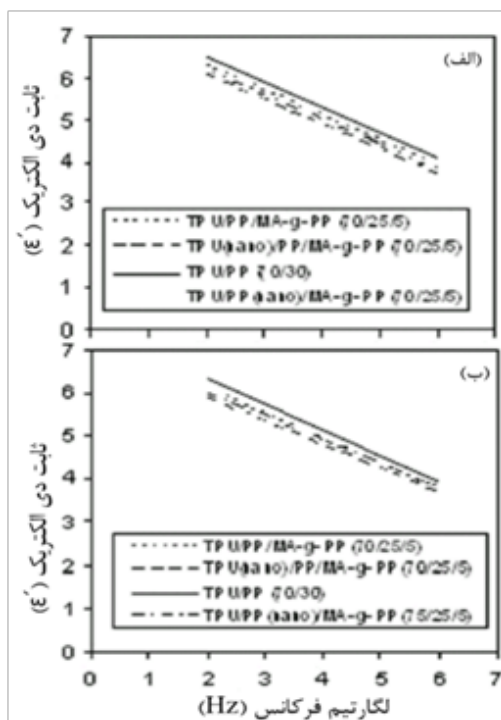
تفرق اشعه ایکس در مشخصه‌یابی ساختار بلوری مواد، از جمله اندازه‌گیری میانگین فواصل بین لایه‌های اتمی، بررسی ساختار بلوری مواد ناشناخته، تعیین مشخصات ساختاری شامل پارامتر شبکه، اندازه و شکل فاز پراکنده کاربردهای فراوان دارد. همچنین در تشخیص فازهای بلوری و موقعیت آن‌ها و اندازه‌گیری ضخامت فیلم‌های نازک و چندلایه استفاده می‌شود. در اثر برخورد اشعه‌ی ایکس به بلورها پدیده تفرق (Diffraction) حاصل می‌شود درحالی‌که اشعه ایکس در برخورد با مواد آمورف، پراکنده (Scatter) می‌شود. نتایج XRD به‌تنهایی برای شناسایی ساختار درونی و لایه‌لایه شدن نانوکامپوزیت‌ها کفایت نمی‌کند و همراهی تصاویر میکروسکوپی لازم است [۵ و ۹].

شکل ۱۱ تاثیر افزودن نانو خاک رس بر آلیاژهای ناسازگار و سازگار TPU بر پایه اتر و استر در الگوی

نانو خاک رس، هیدروکسید منیزیم و هیدروکسید آلومینیم) هستند. ضدشعله‌های بدون هالوژن، دوست‌دار طبیعت‌اند و اثر بهتری نسبت به هالوژن دارها دارند. در میان ضدشعله‌های هالوژن دار، ضدشعله‌های بر پایه برم تأثیر بیشتری دارند. برخی از ضدشعله‌های هالوژن دار مورد استفاده برای PP و TPU، تترا برم بیس فنل A (Tetrabromo Bisphenol A) و دکا برم دی فنل اکسید DECA (Decabromo Biphenyl Oxide) هستند [۱۱].

پلیمرهایی که با نانو خاک رس ترکیب شده‌اند، در مقایسه با مواد پلیمری رایج، مقاومت گرمایی و ضدشعله بیشتری نشان می‌دهند و کارایی بیشتری در خاموش کردن شعله دارند. خواص ضدشعله خوب نانو خاک رس به علت تشکیل لایه‌ای زغالی در هنگام سوختن نانوکامپوزیت است. زغال خود به‌عنوان عایق و ماده‌ای نسوز عمل کرده، میزان آزاد شدن گازهای فرار در سطح شعله را کاهش می‌دهد [۲۵].

خواص بازدارندگی شعله نانوکامپوزیت‌ها توسط



۱۲ تأثیر افزودن نانو خاک رس بر ثابت دی الکتریک آلیاژهای TPU/PP (الف) بر پایه استر و (ب) بر پایه اتر در دمای ثابت ۳۰ °C [۱۰].

به علت استحکام، ازدیاد طول، مقاومت در برابر روغن، مقاومت الکتریکی و سایشی بالا شده است. ضعف TPU گرانی آن است که PP به دلیل ارزانی و خواص خوبی مثل مقاومت حجمی بالا (ρ_v) و ثابت دی الکتریک کم (ϵ') برای آلیاژ با TPU مناسب است. آلیاژ TPU/PP در مواردی که نیاز به مواد نارسا است استفاده می‌شود. مقاومت حجمی از رابطه ۳ محاسبه می‌شود که در آن R مقاومت بر حسب اهم، A مساحت سطح بر حسب سانتی متر مربع و t ضخامت نمونه بر حسب سانتی متر است.

$$\rho_v = \frac{RA}{t} \quad (3)$$

ثابت دی الکتریک نیز از رابطه ۴ حاصل می‌شود که در آن C بیانگر ظرفیت، t ضخامت نمونه، A سطح مقطع الکتروود و $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ است.

$$\epsilon' = \frac{Ct}{\epsilon_0 A} \quad (4)$$

کانان [۱۰] خواص الکتریکی آلیاژ TPU/PP بر پایه استر و اتر و افزودن نانو خاک رس را بررسی کرده است. شکل ۱۲ منحنی ثابت دی الکتریک بر حسب فرکانس را برای آلیاژهای TPU/PP بر پایه اتر و استر نشان می‌دهد. نتایج، گویای این است که TPU ثابت دی الکتریک بالایی دارد و با افزودن PP ثابت دی الکتریک آن به علت کاهش قطبیت سامانه، کم می‌شود. مقدار مقاومت آلیاژ بین مقاومت PP و TPU است. سازگارکننده اثر قابل توجهی بر کاهش ثابت دی الکتریک دارد. کمترین مقدار ثابت دی الکتریک در ۵٪ سازگارکننده به دست می‌آید. اثر سازگارکننده در افزایش میزان مقاومت به علت کاهش گروه‌های قطبی در سامانه، کاملاً آشکار و بدیهی است. بالاترین میزان مقاومت ویژه در غلظت ۵٪ سازگارکننده مشاهده شده است. اما با حضور ۳٪ از سازگارکننده MA-g-PP مقاومت ویژه آن تفاوتی با آلیاژ ناسازگار ندارد.

با افزودن نانو خاک رس به آلیاژ TPU/PP مقدار مقاومت (pv) افزایش و ثابت دی الکتریک (ϵ') کاهش می‌یابد.

۱۱ خواص بازدارندگی شعله

ضدشعله‌ها بر پایه‌ی هالوژن و بدون هالوژن (مانند

برای PP و TPU و آلیاژ آن‌ها با ضدشعله بر پایه هالوژن DECA و ظرفیت‌های مختلف نانو خاک رس نشان می‌دهد. از نتایج آزمون نرخ سوختن این گونه برداشت می‌شود که با افزودن نانو خاک رس به آلیاژ TPU/PP نرخ سوختن در مقایسه با گونه‌های خالص آن کاهش پیدا کرده است. مطالعات نشان می‌دهد که قابلیت اشتعال کمتر نانو کامپوزیت پلیمر/خاک رس به علت آرایش چندلایه ساختار کربن دار سیلیکات در فاز فشرده است. نتایج مطالعات کانان نشان می‌دهد که در آلیاژ TPU/PP به جای استفاده از ضدشعله‌های بر پایه برم، برای افزایش خواص مکانیکی، بهتر است از نانو خاک رس استفاده شود [۱۱].

۱۲ خاصیت جذب آب

جذب سطحی آب ممکن است خواص فیزیکی و مکانیکی سامانه را تغییر دهد. در بیشتر مواقع جذب سطحی آب برهم کنشی با گروه‌های عاملی در ناحیه آمورف پلیمر ایجاد می‌کند؛ از این رو خاصیت جذب سطحی، مولفه‌ای مهم به حساب می‌آید. میزان نفوذ آب وابسته به ساختار پلیمر، حجم آزاد، تحرک زنجیرهای پلیمری، درجه و نوع اتصالات عرضی، درصد بلورینگی، ماهیت گروه استخلافی، حضور پرکننده و دما است. TPU جذب سطحی آب بالایی به دلیل حضور گروه کربونیل (اتر و استر) دارد که می‌تواند با آب پیوند هیدروژنی تشکیل دهد؛ اما جذب سطحی رطوبت باعث زوال ویژگی‌های آن می‌شود که با آلیاژ کردن آن با پلیمرهای غیرقطبی مثل PP برطرف می‌شود؛ از این رو با افزودن PP به TPU جذب سطحی سامانه که وابسته به قطبیت کلی سامانه است، کاهش می‌یابد. میزان جذب سطحی آلیاژ همواره بین جذب سطحی پلیمرهای خالص آن است [۹].

آمینب‌هاوی [۲۶] ویژگی‌های نفوذ آب به آلیاژ ایزوتاکتیک پلی‌پروپیلن و لاستیک اتیلن‌پروپیلن در دماهای مختلف را بررسی کرده است. مطابق مطالعات وی، افزایش دما باعث افزایش تحرک و حجم آزاد بین زنجیرها می‌شود که میزان نفوذ آب را زیاد می‌کند. جدول ۴ میزان جذب سطحی آلیاژهای موردنظر را نشان می‌دهد. مطالعات کانان [۹] در خصوص جذب سطحی آلیاژ مربوط حاککی از آن است که در بین پلیمرهای خالص، TPU بر پایه استر بالاترین میزان

آزمون شاخص اکسیژن حدی (LOI/Limiting Oxygen Index)، سوختن عمودی (UL-94/Vertical Burning Test)، پاسخ سوختن و نرخ سوختن بررسی می‌شود که به صورت زیر بیان می‌شوند.

آزمون پاسخ سوختن (Ignition Response Test) مطابق استاندارد ASTM D3713 انجام می‌شود. این آزمون محدود به شناسایی پاسخ مواد پلاستیکی در حالت عمودی به شعله کوچک کنترل شده است و برای شعله‌های بزرگ کاربرد ندارد. اگر نمونه زمان زیادی برای سوختن صرف کند، خاصیت بازدارندگی شعله بهتری دارد. با افزودن نانو خاک رس به نمونه‌ها، زمان سوختن افزایش می‌یابد.

آزمون نرخ سوختن (Rate of Burning Test) مطابق استاندارد ASTM D635 انجام می‌شود. روش آزمون بدین صورت است که پلاستیک‌ها به شکل مفتول یا بریده شده از ورق، در حالت افقی قرار می‌گیرند. هرچه نرخ سوختن کمتر باشد خاصیت بازدارندگی شعله بهتری دارد.

کانان [۱۱] برای بررسی خواص بازدارندگی شعله آلیاژ TPU/PP از ضدشعله هالوژن دار بر پایه برم DECA استفاده کرده است. نتایج آزمون سوختن عمودی برای آلیاژ خالص TPU/PP و آلیاژ پر شده با ۳٪ نانو خاک رس نشان می‌دهد که به علت چکه کردن در حین سوختن، آزمون UL-94 را نتوانستند توجیه کنند. اما با افزودن ۵٪ نانو خاک رس، نمونه چکه نکرد و سوختن بهبود یافت. مقدار LOI آلیاژ خالص TPU/PP، ۱۸٪ است و افزودن سازگارکننده مالئیک‌انیدرید و ۵٪ نانو خاک رس خاصیت بازدارندگی شعله خوبی به آلیاژ TPU/PP می‌دهد که بیشترین مقدار LOI (۲۸/۵٪) و نرخ UL-94 را در پی دارد. ضدشعله‌های بر پایه هالوژن به طور مؤثر LOI سامانه را افزایش و خواص مکانیکی مثل ازدیاد طول، استحکام کششی و مقاومت سایشی را کاهش می‌دهند اما نانو خاک رس علاوه بر خاصیت بازدارندگی شعله به بهبود خواص مکانیکی آلیاژ نیز کمک می‌کند. سازوکار بازدارندگی شعله نانو کامپوزیت‌های نانو خاک رس بر اساس شکل‌گیری زغال است. تشکیل زغال توجیهی برای بهبود ثبات نانو کامپوزیت در برابر حرارت، جداسازی فیزیکی پلیمر و قسمت سوخته آن است.

جدول ۳ نتایج آزمون نرخ سوختن و پاسخ سوختن را

جدول ۳ نتایج آزمون نرخ سوختن و زمان پاسخ سوختن برای نانوکامپوزیت های مختلف TPU/PP [۱۱].

آلیاژ	نرخ سوختن (mm/min)	زمان پاسخ سوختن (s)
PP	۱۷/۵۴	۵-۱۰
Ester-TPU	۲۰/۹۳	۵-۱۰
Ether-TPU	۲۰/۹	۵-۱۰
Ester-TPU/PP	۱۸/۳	۵-۱۰
Ether-TPU/PP	۱۸/۲	۵-۱۰
nano)/PP/MA-g-PP / Ester-TPU(۱۶/۳	۱۵-۲۰
nano)/PP/MA-g-PP/ Ester-TPU(۱۵/۰	۲۰-۲۵
nano)/PP/MA-g-PP/ Ether-TPU(۱۶/۴	۱۵-۲۰
nano)/PP/MA-g-PP/ Ether-TPU(۱۵/۵	۲۰-۲۵
DECA)۲۰:/TPU/PP (۱۵	۲۵-۳۰
ether)و(ester		

به علت تأثیر کامل نانو خاک رس برای کاهش کشش بین سطحی بخش های سخت TPU نشان می دهد. گروه های هیدروکسیل لایه های سیلیکات با گروه کربونیل TPU و مالئیک انیدرید، پیوند هیدروژنی برقرار می کنند که کاهش کشش بین سطحی بخش های سخت TPU را در پی دارد. این تغییر در کشش بین سطحی به توزیع بهتر PP در TPU کمک می کند. در جدول ۲، به دلیل این که نانو خاک رس ابتدا به PP افزوده شده، توزیع و واکنش نانو خاک رس با TPU کمتر شده است.

جذب آب را دارد. درصد جذب آب مصرفی سامانه با افزایش غلظت TPU در آلیاژ، افزایش می یابد که این ویژگی وابسته به ریزساختار آلیاژهاست. در آلیاژ TPU/PP (۷۰/۳۰) زمانی که TPU فاز پلیمری زمینه باشد، سرعت انتقال مولکول های آب بیشتر از زمانی است که در آلیاژ TPU/PP (۳۰/۷۰)، PP ماتریس باشد. آلیاژ TPU/PP بر پایه استر جذب آب کمتری نسبت به اتر دارد. با افزودن نانو خاک رس به آلیاژ TPU/PP میزان جذب آب به دلیل امتزاج پذیری کاهش و با افزودن سازگارکننده میزان آب مصرفی تا غلظت بحرانی ۵٪ کاهش و سپس افزایش می یابد [۵].

جدول ۴ درصد جذب آب نانوکامپوزیت های TPU/PP [۵]

آلیاژ	جذب آب (%)
Ether-TPU/PP	۰/۶۹۰
Ether-TPU(C10A)/PP	۰/۶۶۶
Ether-TPU(C10A)/PP/MA	۰/۵۹۶
Ester-TPU/PP	۰/۷۲۰
Ester-TPU(C10A)/PP	۰/۵۷۲
Ester-TPU(C10A)/PP/MA	۰/۴۴۲

۱۳ نتیجه گیری

در این مقاله مطالعات اخیر پژوهشگران طی سالیان متعدد در زمینه اثر پرکننده نانو خاک رس و سازگارکننده مالئیک انیدرید بر خواص آلیاژهای TPU/PP پرداخته شد، بر این اساس نتایج زیر حاصل شده است: آلیاژهای TPU/PP بر پایه استر عملکرد کلی خوبی نسبت به آلیاژهای بر پایه اتر دارد زیرا TPU بر پایه استر با وجود گروه های کربونیل هم در بخش های سخت یورتان و هم در بخش های پلی ال، پیوندهای هیدروژنی بیشتری نسبت به TPU بر پایه اتر ایجاد می کند. جدول ۱ در مقایسه با جدول ۲ امتزاج پذیری بهتری

پلیمرهایی که با نانو خاک رس‌ها ترکیب شده‌اند در مقایسه با مواد پلیمری رایج خواص مکانیکی، فیزیکی و رسانایی الکتریکی بهتری نشان می‌دهند؛ بازدارندگی شعله بالاتر و کارایی بیشتری در خاموش کردن شعله دارند و تغییر شکل آن‌ها در معرض دماهای بسیار بالا یا مواد شیمیایی کمتر است. یکی از نتایج مهم باردار بودن نانو خاک رس‌ها (توانایی تعویض یون‌ها)، امکان سازگار کردن خصلت متضاد آن‌ها یعنی ذات کاملاً آب‌دوست با پلیمرها است چراکه خیلی از پلیمرها آب‌گریزند. عملکرد ضروری برای تشکیل نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نانو خاک رس تغییر قطبیت نانو خاک رس و تبدیل آن به مواد آلی

دوست (آب‌گریز) است.

MA-g-PP سازگارکننده خوبی برای آلیاژ TPU/PP شناخته شد و بهترین غلظت آن برای دستیابی به بالاترین خواص ۵% به دست آمد. با حضور سازگارکننده در آلیاژ پخش بهتر نانو خاک رس در ماتریس پلیمری میسر شد. استفاده هم‌زمان از نانو خاک رس و سازگارکننده مالئیک اثر هم‌افزایی در سازگاری آلیاژ و بهترین پخش نانو خاک رس در ماتریس پلیمری را در پی دارد؛ از این رو آلیاژ TPU(C10A)/PP/MA بر پایه استر بهترین خواص را در بین تمامی آلیاژها دارد.

مراجع

۱. میرزاظاهری مژگان، فراهانی معصومه، سجادی سماحه، مروری بر آلیاژسازی پلیمری و اثر آن بر بهبود خواص مکانیکی پلیمرها، پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران، شماره ۲، ۵-۱۶، ۱۳۹۵.
2. A guide to thermoplastic polyurethanes (TPU).TPU-AMER-ICAS@hunsman.com.
۳. کوره پزان مهدیه، دنیای پلی اورتان ها، رشد آموزش شیمی، شماره ۱، ۲۳-۲۵، ۱۳۹۰.
4. Kannan M., Joseph K., Thomas S., "Dynamic Mechanical Properties of Nanoclay Filled TPU / PP Blends with Compatibiliser", *Plastics Rubber and Composites*, 44, 6, 245-251, **2016**.
5. Kannan M., Vidyapeetham A. V., Joseph K., "Thermomechanical Behavior of Nanoclay Filled TPU / PP Blends", *E-Polymers*, 133, 1-15, **2008**.
6. Thomas S., Joseph K., "Thermogravimetric Analysis and Differential Scanning Calorimetric Studies on Nanoclay-Filled TPU / PP Blends", *Journal of Thermal Analysis*, 112, 1231-1244, **2013**.
7. Kannan M., Bhagawan S. S., Joseph K., Thomas S., "Mechanical Properties and Morphology of Nanoclay- Filled Different TPU/PP Blends", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48, 871-876, **2014**.
8. Kannan M., Bhagawan S., Thomas S., Joseph K., "Comparison of Theory with Experimental Data for Nanoclay-Filled TPU / PP Blend", *American Chemical Society*, 51, 13379-13392, **2012**.
9. Kannan M., Bhagawan S. S., Thomas S., Joseph K., "Nanoclay Effect on Transport Properties of Thermoplastic Polyurethane / Polypropylene (TPU/PP) Blends", *Journal of Polymer Research*, 20, 201-220, **2013**.
10. Kannan M., Bhagawan S. S., Thomas S., Joseph K., "Studies on Electrical Properties of Nanoclay Filled Thermoplastic Polyurethane/Polypropylene Blends", *Polymer Composites*, **2014**.
11. Kannan M., Thomas S., Joseph K., Vidyapeetham A.V., "Flame-Retardant Properties of Nanoclay-Filled Thermoplastic Polyurethane/Polypropylene Nanocomposites", *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **2017**.
۱۲. کرد بهزاد، استفاده از ذرات نانو رس در بهبود خواص کاربردی کامپوزیت چوب-پلاستیک، مجله مواد مهندسی، شماره ۴، ۳۶۹-۳۷۷، ۱۳۸۸.
۱۳. سیروس آذر محمد، کوبکی مهرداد، محمدحسن زهیر، بررسی خواص مکانیکی هیدروژل های نانوکامپوزیتی پلی وینیل الکل، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، شماره ۵، ۲۸۰-۲۷۳، ۱۳۸۳.
۱۴. فروغ فرد ابوطالب، پورکمالی انارکی علی، قاسمی اسماعیل، مقایسه خواص مکانیکی نانوکامپوزیت های پلی پروپیلن/خاک رس و پلی اتیلن/خاک رس، مجله علمی پژوهشی مهندسی مکانیک مدرس، شماره ۵، ۸۳-۹۰، ۱۳۹۲.
15. Fu J., Naguib E., "Effect of Nanoclay on the Mechanical Properties of PMMA/Clay Nanocomposites Foam", *Journal of Cellular Plastics*, 42, 325-342, **2006**.
16. Shibata M., Teramoto N., Inoue Y., "Mechanical Properties, Morphologies and Crystallization Behavior of Plasticized Poly (L -Lactide)/ Poly (Butylene Succinate- Co - L -Lactate) Blends", *Polymer*, 48, 2768-2777, **2007**.
17. Run M., Yao C., Wang Y., "Polymer Morphology, Isothermal and Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Poly (Methylene Terephthalate)", *European Polymer Journal*, 42, 655-662, **2006**.
18. Lai S., "Properties and Preparation of Compatibilized Nylon 6 Nanocomposites/ABS Blends : Part II – Physical and Thermal Properties", *European Polymer Journal*, 43, 1660-1671, **2007**.
19. Wallheinke K., "Blends of Thermoplastic Polyurethane and Maleic Anhydride Grafted Polyethylene", *Polymer Engineering and Science*, 39, 1035-1048, **1999**.
20. Stutz H., Po P., "Surface Tension, Interfacial Tension and Morphology in Blends of Thermoplastic Polyurethanes and Polyolefins . Part I . Surface Tension of Melts of TPU Model Substances and Polyolefins", 43, 6965-6972, **2002**.
21. Lu Q., Macosko C. W., "Comparing the Compatibility of Various Functionalized Polypropylenes with Thermoplastic Polyurethane (TPU)", *Polymer*, 45, 1981-1991, **2004**.
22. Lu Q., Hoyer T. R., Macosko C. W., "Reactivity of Common Functional Groups with Urethanes : Models for Reactive Compatibilization of Thermoplastic Polyurethane Blends" *Polymer Science*, 40, 2310-2328, **2002**.
23. Song M., Xia H. S., Yao K. J., Hourston D.J., "A study on Phase Morphology and Surface Properties of Polyurethane/Organoclay Nanocomposite", *European Polymer Journal*, 41, 259-266, **2005**.
24. Wang S., Min K., "Solid Polymer Electrolytes of Blends of Polyurethane and Polyether Modified Polysiloxane and Their Ionic Conductivity" *Polymer*, 51, 2621-2628, **2010**.
۲۵. دیده بان خدیجه، شعبان میثم، خالقی مقدم ماهرو، نانوکامپوزیت های پلی وینیل کلراید بررسی اجمالی خواص مکانیکی

و گرمایی، فصلنامه علمی ترویجی بسپارش، شماره ۱، ۵۰-۶۰، ۱۳۹۶.
26. Aminabhavi T. M., Khinnavar R. S., "Diffusion and Sorption of Organic Liquids Through Polymer Membranes:10.

Polyurethane, Nitrile-Butadiene Rubber and Epichlorohydrin versus Aliphatic Alcohols", *Polymer*, 34, 1006-1018, 1993.