مقاله مروری

فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی
سال ششم، شماره ۴، شماره پیاپی ۲۴، زمستان ۱۴۰۰
Vol. 6, No. 4, Issue No. 24
Winter 2022, Quarterly
صفحه ۳۹-۳۵

Iran Polymer Technology: Research and Development

تقویت آمیخته پلی‌استال–پلی‌یورتان گرمانرم برای استفاده در نگهدارنده سپر

رسول محسن‌زاده*

تهران، دانشگاه فنی‌وحرفه‌ای، گروه مهندسی مکانیک

چکیده ...

پلی‌استال، پلاستیک مورد استفاده برای ساخت نگهدارنده (Bracket) سپر است. ازآن‌جایی‌که پلی‌استال در گروه پلاستیک‌های مهندسی قرار می‌گیرد و تمامی انواع آن در تولید قطعات حساس بخش‌های مختلف صنعتی به مصرف می‌رسند، مقاومت به ضربه یکی از مهم‌ترین خواص مورد انتظار از پلی‌استال‌ها است. پلی‌استال با توجه به ریزساختار بلوری و همچنین نوع بافت بلوری خود، در برابر ضربه عملکرد ضعیفی از خود نشان می‌دهد. وضعیت وقتی نگران کننده‌تر می‌شود که بدانیم پلی‌استال در گروه پلاستیک‌های حساس به شکاف (Notched) نیز قرار دارند و چنانچه در زمان تولید یا کاربری، شکافی در قطعه ایجاد شود، مقاومت به ضربه آن نسبت به نمونه بدون شکاف کمتر می‌شود. با توجه به این‌که نگهدارنده سپر در معرض ضربه قرار دارد، بنابراین چنانچه جنس این قطعه از نظر چقرمگی بهبود یابد، باعث کاهش آسیب جلوبندی خودرو در تصادفات خواهد شد. از جمله راهکار افزایش چقرمگی پلی‌استال، آمیخته‌سازی با لاستیک است. گرمانرم پلی‌یورتان (TPU) به‌دلیل سازگاری مناسب با پلی‌استال، کاربرد بیشتری در آمیخته‌سازی با پلی‌استال و افزایش چقرمگی آن دارد. بااین‌حال، افزودن TPU در زمینه پلی‌استال منجر به کاهش استحکام می‌شود. بنابراین، برای بهبود هم‌زمان استحکام و چقرمگی، از تقویت‌کننده‌ها استفاده شده است. تقویت‌کننده‌های استفاده‌شده در آمیخته POM-TPU، شامل الیاف شیشه و همچنین نانوذرات همچون نانوذرات خاک رس و نانوذرات کربنات‌کلسیم است.

واژه‌های کلیدی:

براکت سپر،
پلی‌استال،
گرمانرم پلی‌یورتان،
چقرمگی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
r_mohsenzadeh@tvu.ac.ir

۱ مقدمه

درک اولیه پاسخ ماده به بارگذاری استاتیک و چرخه‌ای در پیش‌بینی رفتار آن برای طیف گسترده‌ای از کاربردهای مهندسی ضروری است. آزمایش‌های کششی، ضربه و خستگی علاوه بر این‌که داده‌های تحلیلی در اختیار قرار می‌دهند، نشان‌دهنده شکننده بودن مواد نیز هستند. شرایط جایگزین رفتار چقرمگی یا شکننده‌بودن توسط ترکیب و مورفولوژی ماده قابل کنترل است. در مواد پلیمری، مورفولوژی با گویچه‌های درشت و پیوندهای عرضی از تسلیم پلیمر جلوگیری کرده، رفتار ماده را شکننده می‌کنند. در مقابل، افزودن ذرات لاستیکی به‌عنوان فاز دوم، دمای کاری بالا، نرخ کرنش کم و حالت تنش دو محوری (به جای سه محوری)، انرژی کرنش اعمال‌شده را پخش کرده، رفتار ماده را شکننده‌تر می‌کند. پلیمرهای شکل‌پذیر کمتر در معرض واماندگی ناگهانی هستند، بااین‌حال، دارای استحکام پایین‌تری هستند.

نگهدارنده سپر، قطعه‌ای از جنس پلی‌استال است که بدنه خودرو را به قسمت جلوبندی خودرو مرتبط می‌سازد. نگهدارنده سپر با ایجاد فاصله میان سپر و بدنه خوردو، منجر به کاهش آسیب بدنه در صورت تصادف‌های سطحی می‌شود. افزایش چقرمگی نگهدارنده باعث افزایش عمر این قطعه شده، از آسیب به جلوبندی در حد زیادی می‌کاهد.

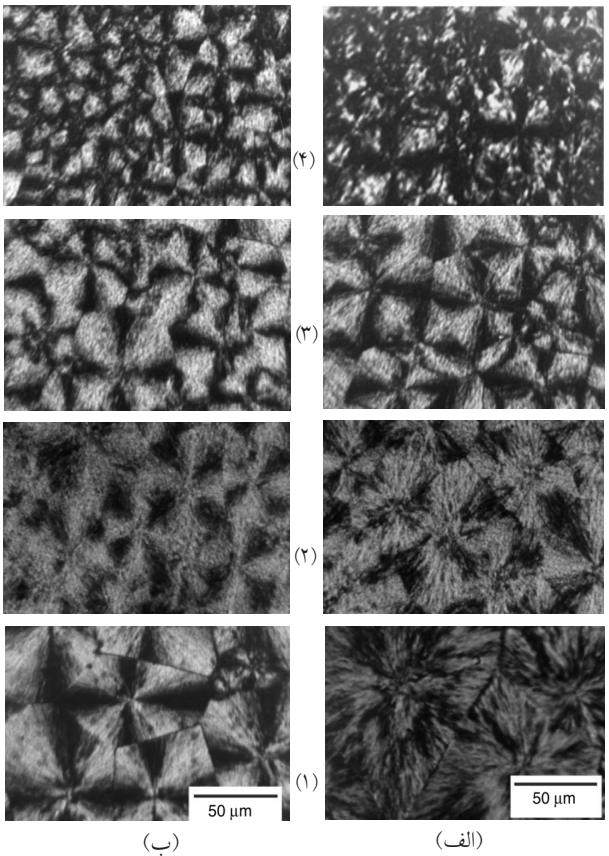
پلی‌استال (POM) از انواع مواد گرمانرم با ساختار بلوری است که به‌طور وسیعی در تولید سپر استفاده می‌شود. این پلیمر دارای سفتی، استحکام، مقاومت خزشی و مقاومت حرارتی نسبتاً خوب در مقایسه با سایر پلیمرها بوده، در گروه پلیمرهای مهندسی قرار دارد. با این وجود، استحکام ضربه شکاف‌دار نسبتاً پایین و حساسیت به اشعه UV، ضعف‌های عمده پلی‌استال است و اغلب محدودیت های زیادی برای کاربردهای این پلیمر ایجاد می‌کند.

افزایش مقاومت به ضربه‌پذیری پلی‌استال برای قطعاتی که در معرض بارهای ناگهانی قرار دارند همچون نگهدارنده سپر خودرو، از جمله چالش‌های صنعتگران است که در ادامه مروری بر پژوهش‌های انجام‌گرفته در این راستا خواهیم کرد.

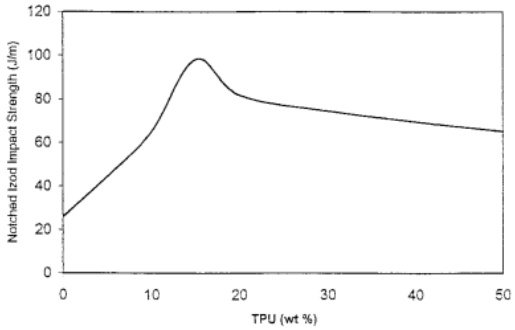
۲ آمیخته پلی‌استال–گرمانرم

۲–۱ بدون تقویت‌کننده

استحکام ضربه‌ای پلی‌استال را می‌توان با ادغام فاز دیگری با مدول کمتر مثل لاستیک در فاز زمینه بهبود بخشید. این جزء با مدول پایین باید به‌خوبی در فاز زمینه پلی‌استال پخش شود تا در حین اعمال بار به‌عنوان عامل تمرکز تنش عمل کرده، با جذب و استهلاک انرژی از گسترش ترک بکاهد. از بین الاستومرهای مورد استفاده برای اختلاط با پلی‌استال، پلی‌یورتان گرمانرم (TPU) بهترین عامل افزایش چقرمگی بوده، به‌دلیل سازگاری خوب با پلی‌استال می‌تواند هم‌زمان باعث افزایش طول عمر و پایداری حرارتی پلی‌استال شود [۴–۱]. این نتیجه احتمالاً به‌دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه‌های پلی‌استال و TPU است که منجر به سازگاری مناسب بین این دو پلیمر شده است [۵]. در این راستا طی تحقیقاتی که روی خواص مختلف آمیخته POM-TPU انجام گرفته است، نتایج مختلفی حاصل شده است. به‌طوری‌که، گا و همکاران [۶]، برای سازگاری بیشتر آمیخته POM-TPU، از سازگارکننده SEBS-graft-MA استفاده کردند. آن‌ها با افزودن تا ۴۰ درصد وزنی از TPU به زمینه پلیمری POM توانستند به ساختاری با گویچه‌های ریزتر دست یابند. علاوه‌براین، افزودن سازگارکننده منجر به ساختار هرچه ریزتر نیز شد. شکل ۱ ساختار آمیخته‌های مختلف POM-TPU



شکل ۱ تصاویر میکروسکوپی آمیخته‌های POM–TPU. الف: بدون سازگارکننده (۱) ۹۰/۱۰، (۲) ۸۵/۱۵، (۳) ۷۰/۳۰ و (۴) ۶۰/۴۰ و ب: با سازگارکننده (۱) ۹۰/۱۰، (۲) ۸۵/۱۵، (۳) ۷۰/۳۰ و (۴) ۶۰/۴۰ [۶].



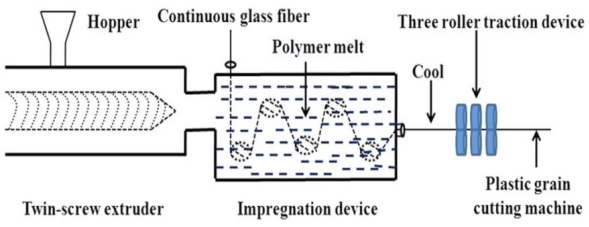
شکل ۲ اثر افزودن TPU بر چقرمگی POM [۵].

به‌کار گرفته شده در پژوهش آن‌ها را نشان می‌دهد.

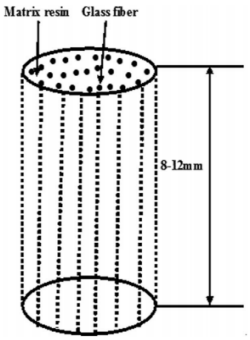
محراب‌زاده و همکاران [۵]، با افزودن تا ۱۵ درصد TPU به پلیمر زمینه POM، افزایش مقاومت ضربه‌ای تا حدود ۳۷۷ درصد را مشاهده کردند. به‌طوری‌که با افزایش بیشتر TPU، چقرمگی کاهش یافت (شکل ۲). علاوه‌براین، آن‌ها بیشترین مقدار افزایش طول تا نقطه پارگی را برای آمیخته (POM-TPU) ۷۰/۳۰ مشاهده کردند. ضمن آن‌که مدول الاستیک و استحکام با افزودن TPU کاهش پیدا کرد. افزون‌براین، آن‌ها با اندازه‌گیری خواص دینامیکی-مکانیکی، دریافتند که با افزودن TPU، مدول ذخیره و بلورینگی کاهش و مدول اتلاف افزایش می‌یابد.

۲-۲ تقویت‌کننده میکرونی

برخی دیگر از پژوهشگران برای افزایش استحکام و مدول آمیخته POM-TPU، از تقویت‌کننده‌ها استفاده کرده‌اند. هی و همکاران [۷]، برای تقویت مکانیکی آمیخته POM-TPU، از تقویت‌کننده‌های الیاف بلند استفاده کردند. آن‌ها آمیخته‌های مبتنی بر زمینه POM-TPU و تقویت‌کننده شیشه طول بلند را با استفاده از دستگاه مخصوص که خودشان طراحی کرده بودند، تهیه کردند. فرایند آمیخته‌سازی و گویچه نهایی برای تهیه نمونه‌ها در شکل ۳ و ۴ نشان داده شده است. آن‌ها خواص دینامیکی-مکانیکی نمونه‌های کامپوزیتی را بررسی کردند. نتایج



شکل ۳ فرایند آمیخته‌سازی POM-TPU-LGF [۷].



شکل ۴ گویچه حاصل از آمیخته‌سازی [۷].

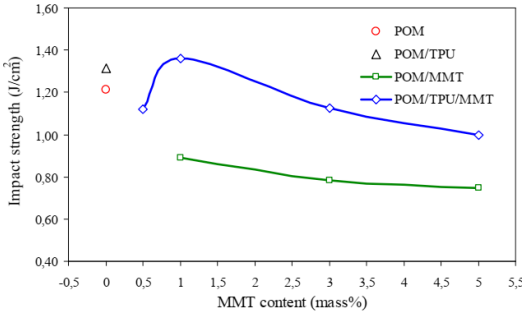
نشان داد که مدول ذخیره و دمای انتقال شیشه‌ای کامپوزیت‌ها با افزایش تقویت‌کننده الیاف شیشه افزایش یافت. علاوه‌براین مدول اتلاف با افزودن الیاف شیشه کاهش یافت. افزایش فرکانس نیز بر مدول ذخیره اثر افزایشی داشت.

۲-۳ تقویت‌کننده نانو

در سال‌های اخیر، نانو کامپوزیت‌های پلیمری، به‌دلیل برخورداری از خواص بهبودیافته خود نسبت به پلیمرهای خالص، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران و صنعتگران قرار گرفته‌اند [۸]. نانوذرات معدنی در مقایسه با ذرات معدنی میکرونی دارای سطح ویژه بسیار زیادتری است و به‌کارگیری آن در زمینه‌های پلیمری باعث بهبود سفتی، خواص ضربه‌ای و مقاومت به سایش می‌شود [۹]. به ویژه هنگامی که ذرات به‌طور یکنواخت در بستر پلیمری پراکنده شوند، بهبودیافتگی خواص به حداکثر خود خواهد رسید [۱۰]. افزودن نانوذرات پرکننده در پلیمرهای نیمه‌بلوری سبب افزایش جوانه‌های بلوری در هنگام انجماد شده، از این رو علاوه بر کوچک‌ترشدن اندازه دانه‌های بلوری، موجب افزایش بلورینگی و بهبود یکنواختی در زمینه پلیمری می‌شود [۱۱،۱۲].

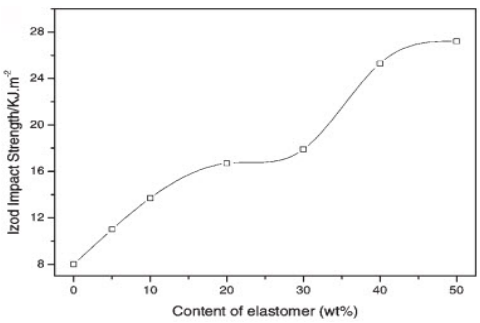
آقنیزکا و همکاران [۱۳]، از نانوذرات خاک رس برای تقویت مکانیکی و حرارتی آمیخته POM-TPU استفاده کردند. نتایج نشان داد، افزودن نانوذرات خاک رس (MMT) منجر به افزایش مقاومت حرارتی شد. علاوه‌براین، نانوذرات خاک رس تا ۱ درصد وزنی باعث بهبود چقرمگی آمیخته شد و در مقادیر بیشتر از ۱ درصد وزنی، مقاومت ضربه‌ای آمیخته را کاهش داد. شکل ۵ رفتار چقرمگی نانوکامپوزیت POM-TPU-MMT را نشان می‌دهد.

برخی دیگر از پژوهشگران، با توجه به شکل کروی نانوکربنات‌کلسیم، اثر آن را بر خواص مکانیکی و حرارتی نانوکامپوزیت‌های پلیمری مورد آزمایش قرار داده‌اند. به‌کارگیری

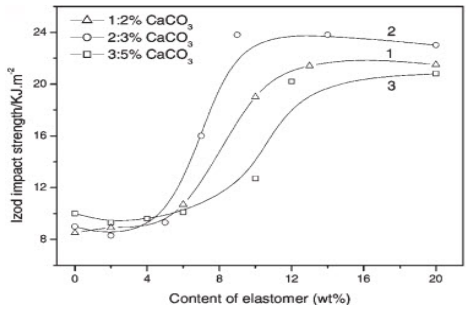


شکل ۵ رفتار چقرمگی آمیخته POM-TPU-MMT [۱۳].

نانوذراتی با ساختاری همسان-گرد، مثل نانوکربنات کلسیم که دارای ساختاری شبه‌کروی است، احتمالاً می‌تواند باعث بهبود مقاومت زمینه پلیمر شود. از مزایای به‌کارگیری نانوذرات کربنات کلسیم در زمینه پلیمری به مواردی چون روان‌کاری و بهبود خواص سایشی [۱۴-۱۶]، پخش انرژی ضربه [۱۷] و خاصیت جوانه‌زنی [۱۸,۱۹] می‌توان اشاره کرد. این‌ها مواردی هستند که به‌طور مستقیم بر دوام مواد پلیمری اثر می‌گذارند. گا و همکاران [۲۰]، برای دستیابی به افزایش هم‌زمان چقرمگی و استحکام زمینه پلیمری پلی‌استال، از لاستیک TPU و نانوذرات کلسیم کربنات استفاده کردند. آن‌ها برای آمیخته‌سازی از روش دومرحله‌ای استفاده کردند. بدین صورت که ابتدا نانوذرات کلسیم‌کربنات و TPU آمیخته شدند و سپس کامپوزیت حاصل با پلی‌استال به‌صورت ذوبی آمیخته شد. در این حالت نانوذرات آمیخته شده با پلی‌استال از پوشش TPU برخوردار است. آن‌ها، علاوه‌بر حضور TPU و ذرات کلسیم‌کربنات، اثر اندازه ذرات کلسیم‌کربنات در مقاومت ضربه‌ای آمیخته POM-TPU بررسی کردند. نتایج نشان داد، افزودن TPU در زمینه POM، چقرمگی را افزایش داد (شکل ۶). علاوه‌براین، افزودن نانوذرات کلسیم‌کربنات تا ۳ درصد وزنی، منجر به افزایش چقرمگی شد (شکل ۷). آن‌ها با بررسی تأثیر اندازه نانوذرات کلسیم‌کربنات



شکل ۶ اثر افزودن TPU بر رفتار چقرمگی آمیخته POM-TPU [۲۰].

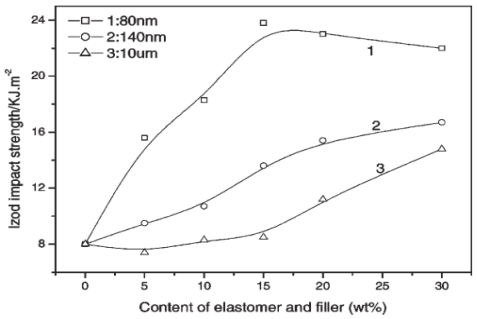


شکل ۷ اثر درصد وزنی نانوذرات کلسیم‌کربنات بر چقرمگی آمیخته POM-TPU-nano $CaCO_3$ [۲۰].

در چقرمگی آمیخته POM-TPU، دریافتند که نانوذرات با اندازه کمتر اثر افزایشی بر مقاومت ضربه‌ای دارد. شکل ۸، رفتار چقرمگی نانوکامپوزیت سه‌فازی POM-TPU-$CaCO_3$، را در سه اندازه نانوذرات کلسیم‌کربنات نشان می‌دهد.

۳ نتیجه‌گیری

نگهدارنده سپر از جنس پلی‌استال است که میان سپر خودرو و بدنه آن قرار می‌گیرد. وظیفه اصلی نگهدارنده این است که با وصل شدن به بدنه خودرو علاوه بر ایجاد فاصله میان سپر و بدنه (در صورت تصادف‌های سطحی نمی‌گذارد آسیبی به بدنه وارد شود) وظیفه نگه‌داری و تحمل وزن سپر را نیز بر عهده دارد و اجازه نمی‌دهد که وزن سپر مستقیماً روی بدنه باشد. TPU از جمله مواد پلیمری مهندسی است که برای افزایش چقرمگی به پلی‌استال و دیگر مواد مهندسی افزوده می‌شود. برای افزایش هم‌زمان چقرمگی و استحکام کامپوزیت، در کنار TPU، می‌توان از تقویت‌کننده استفاده کرد. الیاف شیشه و نانوذرات خاک رس و نانوذرات کلسیم‌کربنات از جمله تقویت‌کننده‌ها هستند که برای حصول این امر به آمیخته POM-TPU اضافه شده‌اند.



شکل ۸ اثر اندازه نانوذرات کلسیم‌کربنات بر رفتار چقرمگی آمیخته POM-TPU-nano $CaCO_3$ [۲۰].

مراجع

1. Chiang W.Y. and Huang C.Y., The Effect of the Soft Segment of Polyurethane on Copolymer-type polyacetal/polyurethane Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 38, 951-968, **1989**.

2. Palanivelu K., Balakrishnan S., and Rengasamy P., Thermoplastic Polyurethane Toughened Polyacetal Blends, *Polymer Testin*g, 19, 1, 75-83, **2000**.

3. Uthaman R.N., Pandurangan A., and MajeedV S.A., Mechanical, Thermal, and Morphological Characteristics of Compatibilized and Dynamically Vulcanized Polyoxymethylene/ethylene Propylene Diene Terpolymer Blends, *Polymer Engineering & Science*, 47, 934-942, **2007**.

4. Pielichowski K. and Leszczynska V., Structure-property Relationships in Polyoxymethylene/thermoplastic Polyurethane Elastomer Blends, *Journal of Polymer Engineering*, 25, 359-373, **2005**.

5. Mehrabzadeh M. and Rezaie D., Impact Modification of Polyacetal by Thermoplastic Elastomer Polyurethane, *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 2573-2582, **2002**.

6. Gao X., Qu C., and Fu Q., Toughening Mechanism in Polyoxymethylene/thermoplastic Polyurethane Blends, *Polymer International*, 53, 1666-1671, **2004**.

7. He M., Zhang D., Guo J., Mechanical, Thermal, and Dynamic Mechanical Properties of Long Glass Fiber-reinforced Thermoplastic Polyurethane/polyoxymethylene Composites, *Polymer Composites*, 35, 2067-2073, **2014**.

8. Mohsenzadeh R., Majidi H., Soltanzadeh M., Wear and Failure of Polyoxymethylene/calcium Carbonate Nanocomposite Gears, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 234, 811-820, **2019**.

9. mohsenzadeh R. and Shelesh-Nezhad K., Experimental Studies on the Durability of PA6-PP-$CaCO_3$ Nanocomposite Gears, *Journal of Science and Technology of Composites*, 3, 147-156, **2016**.

10. Sahebian S., Zebarjad S., and Sajjadi S., The Effect of Temperature and Nano-sized Calcium Carbonate on Tensile Properties of Medium Density Polyethylene, *Polymer Science and Technology*, 21, 133-140, **2008**.

11. Bhattacharya S., Kamal M., and Gupta R., Polymeric Nanocomposites: Theory and Practice, Munich, Germany: Hanser, 383. **2008**.

12. Kong X., Chakravarthula S., and Qiao Y., Evolution of Collective Damage in a Polyamide 6–silicate Nanocomposite, *International Journal of Solids and Structures*, 43, 5969-5980, **2006**.

13. Leszczyńska A. and Pielichowski K., The Mechanical and Thermal Properties of Polyoxymethylene (POM)/organically Modified Montmorillonite (OMMT) Engineering Nanocomposites Modified with Thermoplastic Polyurethane (TPU) Compatibilizer, *Materials Science Forum,* **2012**.

14. Soudmand B. and Shelesh-Nezhad K., Failure and Wear Analysis of Poly (Butylene Terephthalate) Nanocomposite Spur gears, *Tribology International*, 151, 106439, **2020**.

15. Mohsenzadeh R., Majidi H., Soltanzadeh M., Wear and Failure of Polyoxymethylene/calcium Carbonate Nanocom-Posite Gears, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, *Part J: Journal of Engineering Tribology*, **2019**. doi.org/10.1177/1350650119867530

16. Soudmand B., Shelesh-Nezhad B., and Hassanifard S., Toughness Evaluation of Poly (Butylene Terephthalate) Nanocomposites, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 108, 102662, **2020**.

17. Khezri J., Rash-Ahmadi S. , and Alizadeh Kaklar J., Effect of the Interphase Properties on the Fracture Energy and Fatigue Behavior of Thermoset Resins Containing Spherical Fillers, *Journal of Applied Polymer Science*, 51293, **2021**.

18. Liendo F., Arduino M., Deorsola F.A., Nucleation and Growth Kinetics of $CaCO_3$ Crystals in the Presence of Foreign Monovalent Ions, *Journal of Crystal Growth*, 578, 126406, **2022**.

19. Al-Samhan M., The Influence of Nano $CaCO_3$ on Nucleation and Interface of PP Nano Composite: Matrix Processability and Impact Resistance, *Polymers*, 13, 9, 1389, **2021**.

20. Gao X., Qu C., Zhang Q., Peng Y., Brittle-ductile Transition and Toughening Mechanism in POM/TPU/$CaCO_3$ Ternary Composites, *Macromolecular Materials and Engineering,* 289, 1, 41-48, **2004**.