

## The Effect of Process Parameters on the Synthesis of Thermoplastic Polyurethane Elastomer Through Reactive Melt Blending

Mohammad Barmar\*, Shervin Ahmadi, and Sajjad Nazifi

Department of Polyurethane and Advanced Materials, Faculty of Polymer Science, Iran polymer and Petrochemical Institute, P. O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 29 May 2019, accepted: 19 April 2020

### ABSTRACT

**Hypothesis:** Thermoplastic polyurethane elastomers are generally synthesized by one of the methods of one-shot, pre-polymer and semi pre-polymer. In the preparation of polyurethanes by these methods the viscosity is increased as the reaction progresses, while the reaction is difficult to control. Therefore, the reaction extrusion method has received much attention in recent years due to high temperature reaction, better mixing of components and more convenient reaction control as well as increased reaction rate due to the elimination of post curing time. The purpose of this study was to study the process parameters of polyurethane elastomer synthesis using reactive extrusion.

**Methods:** Here a prepolymer was synthesized with a polyester polyol (based on adipic acid) and diphenyl methane diisocyanate in a glass reactor. Then butanediol chain extender was added to the prepared prepolymer in a micro extruder at three different temperatures and residence times to obtain the final polymer. FTIR and intrinsic viscosity tests were then taken from 9 prepared samples to determine the optimum temperature and residence time.

**Finding:** The results showed that the temperature of 165°C and the residence time of 10 min were the optimum conditions for the elastomer synthesis through reactive extrusion. Then, by designing three formulations, three thermoplastic elastomer specimens were prepared by adding butanediol chain extender to the prepolymers, in a micro-extruder, and their physical mechanical properties were studied. The results showed that using this method and the obtained process conditions, it is possible to provide polyurethane thermoplastic elastomers with desirable properties in shorter time.

#### Keywords:

thermoplastic polyurethane  
elastomer,  
reactive melt blending,  
prepolymer,  
residence time,  
process temperature

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [m.barmar@ippi.ac.ir](mailto:m.barmar@ippi.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Barmar M., Ahmadi S., and Nazifi S., The Effect of Process Parameters on the Synthesis of Thermoplastic Polyurethane Elastomer Through Reactive Melt Blending, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 41-49, 2020.

# اثر عامل‌های فرایند بر تهیه الاستومرهای گرمانرم پلی‌یورتان با آمیخته‌سازی واکنشی مذاب

محمد برمر\*، شروین احمدی، سجادنظیفی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم پلیمر، گروه پلی‌یورتان و مواد پیشرفته، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۸/۳/۸، پذیرش: ۱۳۹۹/۱/۳۱

قابل دسترس در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و سوم، شماره ۱

صفحه ۴۹-۴۱، ۱۳۹۸

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2020.1719

## چکیده

**فرضیه:** الاستومرهای گرمانرم پلی‌یورتان به‌طور کلی با یکی از روش‌های تک‌مرحله‌ای، پیش‌پلیمری و نیمه‌پیش‌پلیمری تهیه می‌شوند. در تهیه پلی‌یورتان با این روش‌ها، گراندرویی با پیشرفت واکنش افزایش می‌یابد و کنترل واکنش به‌سختی انجام می‌شود. بنابراین روش اکستروژن واکنشی به‌دلیل انجام واکنش در دمای زیاد، اختلاط بهتر اجزا، کنترل راحت‌تر واکنش و نیز افزایش سرعت واکنش به‌دلیل حذف مرحله طولانی پخت، در سال‌های اخیر توجه‌های زیادی را به‌خود اختصاص داده است. هدف از این پژوهش، مطالعه عامل‌های فرایند تهیه الاستومر پلی‌یورتان با استفاده از اکستروژن واکنشی است.

**روش‌ها:** بدین منظور، پیش‌پلیمر با پلی‌ال پلی‌استری (بر اساس آدیپیک اسید) و دی‌فنیل متان دی‌ایزوسیانات در راکتور شیشه‌ای تهیه شد. سپس، در سه دما و زمان اقامت مختلف با افزایش زنجیرافزای بوتان دی‌ال در میکرواکسترودر واکنش تا تشکیل پلیمر ادامه یافت. سپس، برای تعیین دما و زمان اقامت بهینه از ۹ نمونه به‌دست‌آمده آزمون‌های FTIR و گراندرویی ذاتی گرفته شد.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد، دمای  $165^{\circ}\text{C}$  و زمان اقامت ۱۰ min، شرایط بهینه برای تهیه الاستومر از راه اکستروژن واکنشی است. سپس با طراحی سه فرمول‌بندی، سه نمونه الاستومر گرمانرم با افزودن زنجیرافزای بوتان دی‌ال به پیش‌پلیمر در میکرواکسترودر تهیه و خواص فیزیکی مکانیکی آن‌ها مطالعه شد. نتایج نشان داد، با استفاده از این روش و شرایط فرایند به‌دست‌آمده، تهیه الاستومرهای گرمانرم پلی‌یورتان با خواص مطلوب در زمان‌های کوتاه‌تر امکان‌پذیر است.

## واژه‌های کلیدی

الاستومر گرمانرم پلی‌یورتان،

آمیخته‌سازی واکنشی مذاب،

پیش‌پلیمر،

زمان اقامت،

دمای فرایند

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

[m.barmar@ippi.ac.ir](mailto:m.barmar@ippi.ac.ir)

## مقدمه

ساخت الاستومرهای گرمانرم پلی‌یورتان با استفاده از پلیمر شدن توده‌ای معمولاً با دو روش پیش‌پلیمر و تک‌مرحله‌ای انجام می‌شود. روش پیش‌پلیمر از مهم‌ترین و متداول‌ترین روش‌های تهیه پلی‌یورتان‌هاست. پیش‌پلیمرها را می‌توان از دو راه پلیمر شدن توده‌ای و در حلال مناسب به‌دست آورد. در روش پیش‌پلیمر شدن مذاب پلی‌ال و دی‌ایزوسیانات خشک و عاری از رطوبت به نسبت NCO/OH بزرگ‌تر از واحد در حالت مذاب با یکدیگر مخلوط می‌شوند. سپس، واکنش در شرایط دمایی و مدت زمان معین ادامه می‌یابد، تا پیش‌پلیمر حاصل شود. بیشتر الاستومرهای گرمانرم پلی‌یورتان با روش پلیمر شدن توده‌ای تولید می‌شوند. تولید صنعتی این مواد با روش‌های ریخته‌گری یا اکستروژن واکنشی (reactive extrusion REX) انجام می‌شود [۱، ۲]. اکسترودرهای تک‌پیچی و دوپیچی به‌طور گسترده به‌عنوان راکتورهای جریان پیوسته برای اصلاح پلیمر به‌کار گرفته می‌شوند. در این فرایندها اصلاح شیمیایی می‌تواند به تغییر در خواص پلیمر از جمله افزایش پایداری گرمایی، بهبود خواص مکانیکی، چسبندگی، نوری و تجزیه‌پذیری منجر شود. اکستروژن واکنشی به‌عنوان فرایند مهندسی شده است که دو عملیات جداگانه واکنش‌های شیمیایی برای تشکیل یا اصلاح درشت‌مولکول‌های پلیمری و نیز فرایند پلیمر را برای ساخت‌وساز به محصولات پلیمری، به‌هم متصل می‌کند [۳].

واکنش دهنده‌ها معمولاً از راه قیف خوراک وارد اکسترودر می‌شوند. با وجود این، واکنشگرهای مایع یا گازهای مختلف را می‌توان از نقاطی ویژه در امتداد سیلندر اکسترودر با استفاده از پمپ‌های تزریق، به محیط واکنش تزریق کرد. مخلوط واکنش از راه پیچ‌های اکسترودر به سمت دای منتقل می‌شود تا واکنش به درصد تبدیل مناسب برسد. در این مرحله و پس از حذف هر محصول جانبی فرار، محصول پلیمری مذاب از راه دای پمپ می‌شود و پس از آن سرد، جامد و سپس گرانول می‌شود. بنابراین، تولید و فراروش می‌تواند در یک مرحله انجام شود. به‌ویژه زمانی که مخلوط واکنش بسیار چسبناک باشد (همچون سامانه‌های پلی‌یورتانی)، بازده اختلاط اجزا به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد و ناهمگنی‌های حاصل از ترکیبات شیمیایی و دما می‌تواند به کیفیت ضعیف محصولات منجر شود. در این شرایط، اختلاط بهینه عامل مهمی در استفاده از اکسترودر به‌عنوان راکتور است. به‌عنوان مثال، در فرایند پلیمر شدن در راکتور، با گذشت زمان، گرانیوی افزایش می‌یابد و پس از عبور از نقطه‌ای ویژه، سامانه واکنش از نظر اختلاط و انتقال گرما کنترل‌ناپذیر می‌شود. در این مرحله، مواد واکنش دهنده را می‌توان برای تکمیل واکنش به اکسترودر منتقل کرد. در فرایند REX از هر دو نوع اکسترودر تک و

دوپیچی استفاده می‌شود، اما اکسترودر دوپیچی به‌طور فزاینده‌ای بیش از تک‌پیچی به‌کار گرفته می‌شود. فرایند اکستروژن واکنشی از سال‌های ۱۹۶۰ برای فرایند پلیمر شدن استفاده شده است [۴]. دلیل‌های اصلی این موضوع، کنترل گسترده توزیع زمان اقامت (RTD)، اختلاط و قابلیت انتقال گرما و مواد است. با اکسترودر نمی‌توان با مواد رقیق آبکی به‌خوبی کار کرد. بنابراین، ابتدا باید آن‌ها را داخل راکتور واکنش داده تا با افزایش گرانیوی، ادامه واکنش در داخل اکسترودر رخ دهد. حداقل گرانیوی مناسب مواد برای استفاده در اکسترودر ۱ Pa.s است. Huyn و همکاران [۵] فرایند اکستروژن واکنشی پلی‌یورتان را بررسی کردند. آن‌ها با استفاده از شبیه‌سازی ریاضی و تجربه‌های عملی، تحلیل مهندسی درباره فرایند اکستروژن واکنشی پلی‌یورتان گرمانرم را انجام دادند. در این مطالعه، از مواد اولیه ۴،۴-دی‌فنیل‌متان دی‌ایزوسیانات (MDI)، کاپرولاکتون با وزن مولکولی  $M_w = ۸۲۴$  و ۴،۱-بوتان دی‌ال با نسبت مولی ۲/۱/۱ استفاده شد. با حل مدل ریاضی که شامل معادله‌های بقای جرم، انرژی و اندازه حرکت است، مقادیر سرعت، غلظت، دما، گرانیوی و تغییرات فشار تعیین شد. سپس، از مقایسه نتایج شبیه‌سازی با تجربی مشخص شد، نتایج تجربی با پیشگویی مدل تطابق خوبی داشته است. Frye و همکاران [۶] برای تهیه پلی‌یورتان، ابتدا پلی‌ال پلی‌استری تهیه شده از آدیپیک اسید و اتیلن گلیکول را با ۴،۱-بوتان دی‌ال و ۴،۴-دی‌فنیل‌متان دی‌ایزوسیانات مخلوط کرده سپس به اکسترودر دوپیچی منتقل کردند. در نهایت، محصولی با استحکام کششی ۶۰۰۰ psi و ۵۰٪ ازدیاد طول به‌دست آمد. Rausch و همکاران [۷] نیز با استفاده از اکسترودر دوپیچی همسوگرد، پلی‌یورتان تهیه کردند. اجزای پیچ در بخش اختلاط طوری طراحی شده بود که در دیواره جداچه داخلی سیلندر و در جهت حرکت مخالف محور (shaft) همسوگرد، نیروی برشی اعمال شود. ظرفیت داخلی اکسترودر ۱۱ lb/h و نیز متوسط زمان اقامت ۱۵۰ s بود. خوراک ورودی به اکسترودر شامل مخلوطی از پلی‌ترامتیلن گلیکول اتر، ۴،۱-بوتان دی‌ال، پایدارکننده و روان‌کننده و در نهایت ۴،۴-دی‌فنیل‌متان دی‌ایزوسیانات بود که از مخازن جداگانه و در دمای ۶۰°C وارد اکسترودر شد. سرعت خوراک‌دهی طوری تنظیم شد که نسبت NCO:OH در خوراک برابر ۱:۰/۵ باشد. محلول ۵۰٪ قلع اکنتات در دی‌اکتیل فتالات به مقدار ۰/۵٪ وزنی کل مخلوط واکنش به خوراک گلیکول تزریق شد. محصول با استحکام کششی ۵۵۸۰ psi و ۳۴۰٪ ازدیاد طول به‌دست آمد. Verhoeven و همکاران [۸] اثر واکنش و پلیمر شدن بر فرایند اکستروژن واکنشی الاستومرهای گرمانرم پلی‌یورتان را مطالعه کردند. مواد استفاده‌شده پلی‌ال پلی‌استری، مخلوط ایزومری ۴،۲- و ۴،۴-

## دستگاه‌ها

برای شناسایی و بررسی گروه‌های عاملی به دست آمده از سنتز پلی‌یورتان و نیز اطمینان از تکمیل سنتز پلی‌یورتان، طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه مدل 55Equinox ساخت شرکت Bruker آلمان به کار گرفته شد. برای بررسی پایداری گرمایی پلی‌یورتان‌های تهیه شده از گرماوزن‌سنج مدل TGAI سوئیس استفاده شد. گرمادهی به نمونه‌ها از دمای  $25^{\circ}\text{C}$  تا  $600^{\circ}\text{C}$  با سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  زیر جو نیتروژن انجام شد. وزن نمونه‌ها  $12\text{ mg}$  بود. از دستگاه اندازه‌گیری خواص گرمایی-مکانیکی-دینامیکی مدل Tritec2000DMA محصول شرکت Triton انگلستان برای بررسی دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌های سنتزی، استفاده شد. نمونه‌های تهیه شده به شکل مکعب مستطیل با ابعاد  $30 \times 10 \times 2\text{ mm}$  تهیه شدند و زیر تنش سینوسی با بسامد  $1\text{ Hz}$  و در محدوده دمایی  $100^{\circ}\text{C}$  تا  $150^{\circ}\text{C}$ ، زیر جو نیتروژن و سرعت گرمادهی  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  قرار گرفتند. برای اندازه‌گیری سختی پلی‌یورتان‌های تهیه شده از روش استاندارد ASTM D2240 استفاده شد.

## روش‌ها

برای تهیه پیش‌پلیمر پلی‌یورتان از راکتور شیشه‌ای با درب چنددهانه و ظرفیت  $250\text{ mL}$  برای ورود گاز نیتروژن و مواد واکنش‌دهنده، همزن مکانیکی، حمام روغن و دستگاه گرم‌کن صفحه داغ استفاده شد. برای تکمیل واکنش پلی‌یورتان، میکرواکستروژن ساخت پژوهشگاه با ظرفیت  $25\text{ g}$  به کار گرفته شد. این میکرواکستروژن برای انجام اختلاط در حالت مذاب محصولات پلیمری مناسب است و امکان ساخت محصولات در مقیاس بسیار کم و حدود  $20\text{ g}$  یا  $28\text{ cm}^3$  را فراهم می‌کند. این دستگاه شامل بخش‌هایی از قبیل سامانه گرمایش، محفظه اختلاط، پیچ‌های اختلاط، موتورهای الکتریکی، فشارسنج‌های مذاب، اجزای تنظیم جریان و دای است. در شکل ۱ نمای داخلی میکرواکستروژن نشان داده شده است. ویژگی این دستگاه وجود کانال جانبی است که امکان چرخش مواد و در نتیجه، تکمیل فرایند واکنش را فراهم می‌کند. دلیل لزوم این طراحی، طول با قطر کم دستگاه مزبور است. در این طرح، از سرعت  $150\text{ rpm}$  استفاده شد.

مقدار گرانیوی پلیمر می‌تواند ملاکی برای وزن مولکولی آن باشد، به طوری که در شرایط یکسان، افزایش گرانیوی نشانگر افزایش وزن مولکولی است. برای اندازه‌گیری گرانیوی پلیمرها روش‌های مختلفی وجود دارد که متداول‌ترین آن‌ها بر اساس اندازه‌گیری زمان جاری شدن محلول پلیمری رقیق از لوله موئین با طول معین است

دی‌فنیل متان ایزوسیانات و دی‌ال پروپان متیل بود. متغیرهای مقدار کاتالیزگر، خروجی محصول، سرعت چرخش و دمای دیواره سیلندر، بررسی شدند. نتایج تجربی با نتایج مدل مقایسه شد. مطابقت خوبی میان نتایج تجربی و پیش‌بینی شده با مدل مشاهده شد. در مجموع این نتیجه حاصل شد که واکنش و پلیمرشدن موجب محدودیت در مقادیر تبدیل حداکثری و نیز مجموعه‌ای از واکنش‌های ناخواسته در فرایند پخت پس از اکستروژن می‌شود. سمسارزاده و همکاران [۹] اکستروژن واکنشی پلی‌یورتان ایزوسیانات (PUIR) را مطالعه کردند. در این مطالعه از تولوئن دی‌ایزوسیانات، پلی‌پروپیلن گلیکول و دی‌بوتیل قلع دی‌لورات (DBTDL) به عنوان کاتالیزور استفاده شد. اثرهای سرعت پیچ و تغییرات دما بر زمان اقامت مخلوط در حال واکنش، بررسی شد. سپس شکل‌شناسی، ساختار، پایداری گرمایی و خواص فیزیکی-مکانیکی بررسی شد. چهار عامل متغیر عبارت از دمای سیلندر (T)، سرعت چرخش پیچ (N)، نسبت استوکیومتری NCO:OH (r) و درصد وزنی کاتالیزگر (C) بود. با توجه به نتایج، کاهش سرعت چرخش از  $25\text{ rpm}$  به  $15\text{ rpm}$  باعث افزایش متوسط زمان اقامت شده و توزیع وزن مولکولی در سرعت‌های برش زیاد پهن تر شد. نتایج طیف‌نمایی زیرقرمز نشان داد، فقط در سرعت برش  $20\text{ rpm}$  تبدیل گروه‌های ایزوسیانات کامل شده است. با توجه به اثر دمای سیلندر بر توزیع زمان اقامت با افزایش دما، کاهش زمان اقامت رخ می‌دهد. همچنین در دماهای  $90^{\circ}\text{C}$  تا  $165^{\circ}\text{C}$ ، شکل‌شناسی بهتری مشاهده شد. در پژوهش حاضر، برای اولین بار از ترکیب روش‌های ناپیوسته پیش‌پلیمر و نیز پیوسته اکستروژن واکنشی استفاده شد. دلیل استفاده از روش پیش‌پلیمر، دستیابی به شکل‌شناسی یکنواخت‌تر و نیز دلیل استفاده از میکرواکستروژن واکنشی مجهز به کانال جانبی، کنترل گرانیوی مخلوط واکنش و کاهش زمان پخت بود.

## تجربی

### مواد

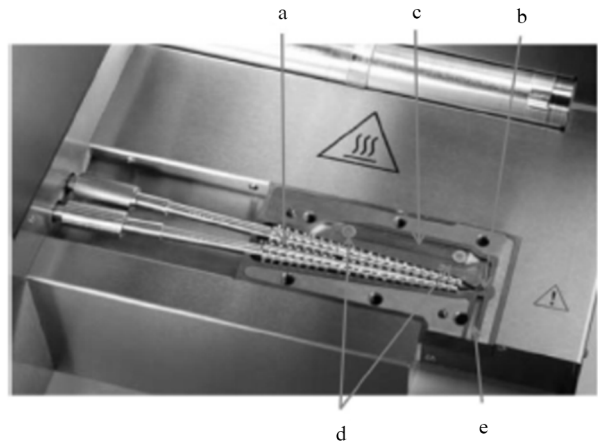
از پلی‌استر بر پایه آدیپیک اسید ۲۰۰۰ ساخت شرکت HELIOS به عنوان پلی‌ال، از دی‌ایزوسیانات ۴،۴-دی‌فنیل متان دی‌ایزوسیانات (MDI) ساخت شرکت پتروشیمی کارون و از زنجیرافزای ۴،۱-یوتان دی‌ال و کاتالیزگر دی‌بوتیل قلع دی‌لورات، ساخت شرکت Sigma-Aldrich، به عنوان مواد اصلی برای سنتز الاستومر استفاده شد. گفتنی است، در مرحله تهیه پیش‌پلیمر، از جریان گاز نیتروژن برای ایجاد محیط خشک و بدون رطوبت استفاده شد.

محاسبه شده از زنجیرافزای ۱،۴-بوتان‌دی‌ال (BDO)، مخلوط شد. سپس، به داخل قالب ریخته شده و به مدت ۲۴ h داخل گرم‌خانه  $100^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد. در ادامه، برای حذف زمان طولانی پخت، مرحله اصلی تشکیل الاستومرهای پلی‌یورتان، یعنی افزایش زنجیر، در اکسترودر واکنشی انجام شد.

## نتایج و بحث

### بررسی تعیین شرایط دمایی و زمانی مناسب در اکستروژن واکنشی

طبق مطالب پیش‌گفته، ابتدا فرمول‌بندی مناسب الاستومر گرمانرم بر پایه پلی‌ال استری، MDI و BDO، با نسبت مولی به ترتیب ۱/۳/۲ با روش معمولی پیش‌پلیمر تهیه شد. سپس، از همین فرمول‌بندی به‌عنوان فرمول‌بندی پایه برای بررسی عامل‌های فرایند اکستروژن واکنشی مرحله افزایش زنجیر استفاده شد. یکی از عامل‌های فرایند، دمای اکستروژن واکنشی بود. برای بررسی اثر دما سه دمای ۱۵۵، ۱۶۰ و  $165^{\circ}\text{C}$  در نظر گرفته شد. همچنین، سه زمان اقامت ۵، ۱۰ و ۱۵ min نیز برای مطالعه نقش زمان اقامت انتخاب شد. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، میکرواکستروژن استفاده‌شده دارای کانال جانبی بود، بنابراین با بستن درب خروجی، مواد با عبور از کانال جانبی در چرخه جریان قرار می‌گرفتند، پس از رسیدن به زمان اقامت مدنظر، درب اکسترودر باز شده، مواد از دستگاه خارج می‌شدند. بدین شکل زمان اقامت مواد به‌راحتی کنترل‌پذیر بود. بدین ترتیب، ۹ نمونه در شرایط دما و زمان‌های اقامت مختلف تهیه شدند. برای بررسی روند واکنش و نیز اطمینان از انجام کامل واکنش، طیف‌سنجی زیرقرمز به‌کار گرفته شد. در شکل ۲ طیف زیرقرمز نمونه تهیه‌شده در دمای  $165^{\circ}\text{C}$  و زمان ۵ min نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، پیک‌های مشخصه پلی‌یورتان، از قبیل پیوند دوگانه کربن-کربن آروماتیک مربوط به حلقه آروماتیک دی‌ایزوسیانات در عدد موجی  $1580\text{ cm}^{-1}$ ، گروه کربونیل مربوط به پیوند اوره در  $1680\text{ cm}^{-1}$ ، گروه کربونیل مربوط به پیوند یورتان در  $1720\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی پیوند کربن-هیدروژن مربوط به پلی‌ال در  $2950\text{ cm}^{-1}$  و در نهایت ارتعاش کششی نیتروژن-هیدروژن در  $3380\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شدند. یکی از پیک‌های مهمی که تعیین‌کننده است، پیک مربوط به گروه‌های آزاد ایزوسیاناتی، در عدد موجی  $2270\text{ cm}^{-1}$  است که می‌تواند شاخصی از تکمیل واکنش باشد [۱۰]. در طیف FTIR شکل ۲ پیک قابل ملاحظه‌ای در این ناحیه دیده نمی‌شود. نبود این پیک بیانگر مصرف تمام گروه‌های آزاد ایزوسیاناتی و به عبارتی



شکل ۱- نمای داخلی میکرواکستروژن: (a) پیچ‌های مخروطی، (b) پیچ جهت‌دهی جریان مذاب، (c) کانال برگشت مذاب، (d) فشارسنج‌ها و (e) دای.

Fig. 1. Interior view of microextrusion: (a) conical screws, (b) melt directed flow bolt, (c) melt return channel, (d) pressure meters, and (e) die.

(گرانروی‌سنج Ubbelohde). بر اساس زمان جاری‌شدن محلول پلیمر و حلال شاهد، می‌توان گرانروی نسبی، گرانروی کاهش‌یافته، گرانروی ویژه و گرانروی ذاتی را به‌دست آورد. با توجه به ارتباط وزن مولکولی با گرانروی، این شاخص، به‌عنوان معیاری برای مطالعه افزایش وزن مولکولی به‌کار گرفته شد. بدین منظور، از غلظت‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ g/dL با چهار مرتبه تکرار و گرانروی‌سنج Ubbelohde برای اندازه‌گیری گرانروی ذاتی استفاده شد. گرانروی‌سنج داخل حمام آب  $25^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد.

### تهیه پیش‌پلیمرهای پلی‌یورتانی

برای تهیه پیش‌پلیمرهای یورتانی ابتدا پلی‌ال خشک‌شده داخل راکتور شیشه‌ای ۲۵۰ mL با درپوش سه‌دهانه مجهز به چگالنده، دماسنج و همزن مکانیکی قرار داده شد. دمای مخلوط واکنش با حمام روغن مجهز به دمایی در  $90^{\circ}\text{C}$  ثابت نگه داشته شد، ایزوسیانات طبق محاسبات استوکیومتری به آن اضافه شد. همچنین، ۲ تا ۳ قطره کاتالیزگر به مخلوط واکنش اضافه شد. این مرحله از واکنش به مدت ۳ h ادامه یافت.

### تهیه الاستومرهای پلی‌یورتانی

در این مرحله ابتدا دمای پیش‌پلیمر پلی‌یورتانی به‌دست‌آمده در مرحله اول، به  $30-35^{\circ}\text{C}$  رسانیده شد. سپس، این پیش‌پلیمر با مقدار



جدول ۱- گرانروی ذاتی الاستومرهای پلی‌یورتانی تهیه‌شده در دماها و زمان‌های اقامت متفاوت.

Table 1. Intrinsic viscosity of prepraed polyurethane elastomers in various temperatures and residence times.

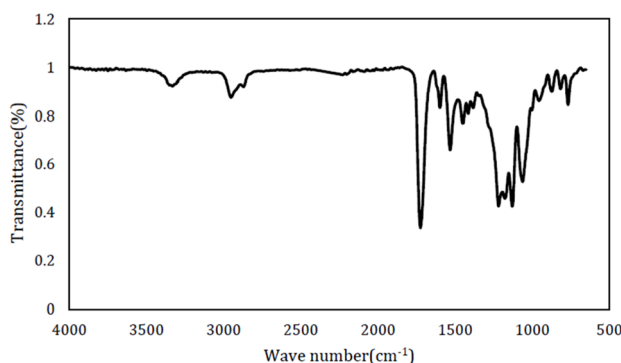
Temperature (C°)- Residence time (min)	Intrinsic viscosity (mL/g)
155-5	0.0031
155-10	0.0041
155-15	0.0061
160-5	0.007
160-10	0.007
160-15	0.0099
165-5	0.0131
165-10	0.0213
165-15	0.0209

ترکیبات ایزوسیاناتی به ترکیبات دارای گروه‌های هیدروژن فعال، یعنی پلی‌ال و زنجیرافزا بررسی شد. بدین منظور، سه فرمول‌بندی به شرح مندرج در **جدول ۲** در نظر گرفته شد. پس از سنتز پیش‌پلیمرها، عمل افزایش زنجیر آن‌ها در میکرواکسترودر در شرایط بهینه‌ای انجام شد که در بخش قبل مشخص شد.

### خواص فیزیکی و مکانیکی

پس از سنتز نمونه‌های الاستومری پلی‌یورتان، خواص فیزیکی و مکانیکی آن‌ها بررسی شد. برای تعیین پایداری گرمایی نمونه‌ها، آزمون گرماوزن‌سنجی انجام شد. این آزمون از دمای معمولی تا  $600^{\circ}\text{C}$  با سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در جو نیتروژن انجام شد. **شکل ۳** نتایج این آزمون و دمانگاشت‌های TGA نمونه‌ها را نشان می‌دهد. رفتار کلی نمونه‌ها مشابه هم است. همان‌طور که از شکل‌ها مشخص است، اولین دمای بیشینه تخریب در محدوده  $330^{\circ}\text{C}$  تا  $358^{\circ}\text{C}$  بوده که مربوط به شکستن پیوندهای یورتانی است. دومین دمای بیشینه تخریب برای تمام نمونه‌ها  $412^{\circ}\text{C}$  نشان داده شده است که مربوط به تخریب گرمایی پلی‌ال است.

در پلی‌یورتان‌ها سه ناحیه تخریب وجود دارد. این تخریب‌ها به‌طور معمول از دمای  $220^{\circ}\text{C}$  آغاز می‌شود و در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  پایان می‌یابد [۱۱]. ناحیه اول مربوط به شکسته شدن پیوندهای یورتانی و تشکیل  $\text{CO}_2$ ، الکل‌ها و آمین‌هاست که در دمای حدود  $220^{\circ}\text{C}$  آغاز می‌شود [۱۲، ۱۳]. در این دما، به‌طور معمول کاهش ۵۰٪ در وزن



شکل ۲- طیف FTIR نمونه الاستومر تهیه‌شده در  $165^{\circ}\text{C}$  و زمان ۵ min.

Fig. 2. FTIR spectrum of the synthesized elastomer sample at  $165^{\circ}\text{C}$  and 5 min.

تکمیل واکنش افزایش زنجیر در سامانه واکنش است. در طیف‌های مربوط به سایر نمونه‌های سنتزی در شرایط دمایی و زمان‌های اقامت متفاوت نیز پیک‌های مشابه دیده شد.

حال این سوال مطرح می‌شود، با توجه به شباهت تمام طیف‌های زیرقرمز نمونه‌ها، چه دما و زمان اقامتی می‌تواند بهینه باشد؟ آیا تمام گروه‌های آزاد ایزوسیاناتی صرف رشد زنجیر شده‌اند، یا بخشی از آن با رطوبت موجود در فضا واکنش داده‌اند؟ آیا تخریب زنجیر و در پی آن واکنش مصرف گروه‌های ایزوسیاناتی رخ نداده است؟ چه پدیده‌ای می‌تواند باعث کاهش طول زنجیر یا وزن مولکولی شود. برای پاسخگویی به این سوال‌ها باید وزن مولکولی پلی‌یورتان‌های تهیه‌شده اندازه‌گیری شود. بدین منظور، از روش تعیین گرانروی ذاتی برای مقایسه نسبی وزن‌های مولکولی نمونه‌های تهیه‌شده استفاده شد. نتایج این آزمون در **جدول ۱** آمده است.

در اینجا به دلیل نبود ضرایب معادله Mark-Houwink برای این پلیمرها، از مقادیر گرانروی ذاتی فقط برای مقایسه وزن‌های مولکولی استفاده شد. مطابق جدول ۱، با افزایش دما و زمان اقامت، گرانروی ذاتی سیر افزایشی نشان داد. بیشترین مقدار افزایش گرانروی، یا به عبارت دیگر بیشترین افزایش وزن مولکولی در دمای  $165^{\circ}\text{C}$  به دست آمد. اما، وقتی در  $165^{\circ}\text{C}$ ، زمان اقامت از ۱۰ min بیشتر شد، گرانروی کاهش یافت. این کاهش گرانروی می‌تواند به دلیل زمان بیشتر قرارگرفتن نمونه در دمای زیاد و تحت تنش‌های برشی بیشتر و در نتیجه افزایش احتمال تخریب پلیمر باشد. بنابراین می‌توان گفت، دمای  $165^{\circ}\text{C}$  و زمان اقامت ۱۰ min، مناسب‌ترین شرایط برای ساخت الاستومرهای پلی‌یورتان با این روش است. در ادامه، عامل مؤثر دیگر بر خواص الاستومرهای پلی‌یورتانی، یعنی اثر نسبت مولی

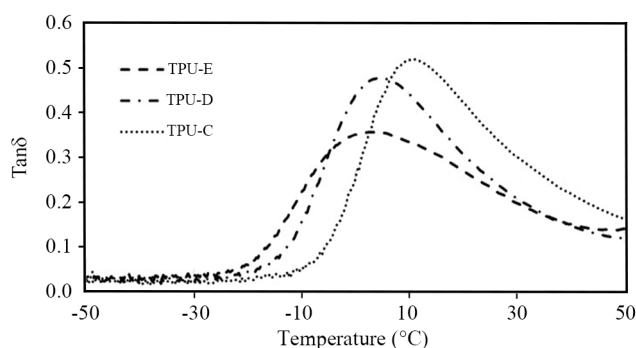
جدول ۲- فرمول‌بندی نمونه‌های تهیه‌شده.

Table 2. Formulation of the synthesized samples.

Sample code	Materials	M <sub>w</sub> (g/mol)	F	Equivalent (g)	Molar ratio
TPU-C	Polyol	2000	2	1000	1
	MDI	250	2	125	3
	BDO	90	2	45	2
TPU-D	Polyol	2000	2	1000	1
	MDI	250	2	125	3.5
	BDO	90	2	45	2.5
TPU-E	Polyol	2000	2	1000	1
	MDI	250	2	125	4
	BDO	90	2	45	3

به عبارت دیگر، فرایند تخریب در پلی‌یورتان‌ها حاصل مجموعه‌ای از پدیده‌های شیمیایی و فیزیکی (و نه فرایندی ساده) است. اما به طور کلی تخریب اصلی پلی‌یورتان‌ها طی دو مرحله رخ می‌دهد. در مرحله اول، تخریب در فاز سخت و مربوط به اتصال حاصل از واکنش گروه‌های ایزوسیاناتی با الکل یا آمین دوم است. با وجود این در حالتی که مقدار قطعه‌های نرم زیاد باشد، سرعت این تخریب نیز کاهش می‌یابد. مرحله دوم مربوط به تخریب فازهای نرم می‌شود. از طرف دیگر رفتار گرمایی این پلیمرها، به مقدار بسیار زیادی به جدایی فاز قطعه‌های نرم و سخت مربوط می‌شود. خودجدایی فاز، تابعی از نوع ایزوسیانات، ماهیت زنجیرافزا، نسبت مولی NCO/OH و اندازه‌های فازهای نرم و سخت است. در اینجا تمام عامل‌های مزبور به جز اندازه قطعه‌های سخت، یکسان است. ظاهراً تغییر ناچیز قطعه‌های سخت با تغییر اکی‌والان مول دی‌ایزوسیانات از ۳ تا ۴ آنچنان در جدایی فاز مؤثر نبوده است (شکل ۴). در نتیجه، رفتار گرمایی کلی نمونه‌ها شبیه به هم شده است.

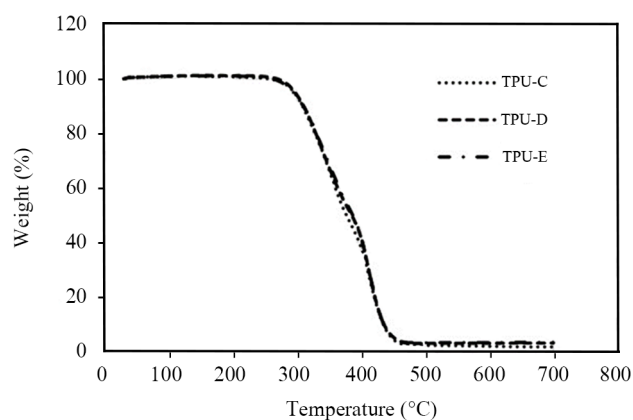
برای بررسی خواص مکانیکی گرمایی پلی‌یورتان‌های تهیه‌شده از آزمون تجزیه گرمایی-مکانیکی-دینامیکی (DMTA) استفاده شده است. نتایج حاصل از این آزمون در شکل ۴ دیده می‌شود. پدیده جدایی فاز قطعه‌های سخت و نرم در پلی‌یورتان‌ها به ظهور دو ناحیه متفاوت در نمودار Tanδ بر حسب دما منجر می‌شود [۱۵]. قطعه‌های نرم به دلیل تحرک زیاد و دمای انتقال شیشه‌ای کم، اتلاف در دماهای کم و قطعه‌های سخت، اتلاف در دماهای زیاد را نشان می‌دهند [۱۶]. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، با افزایش درصد قطعه‌های سخت در پلی‌یورتان‌ها ارتفاع پیک Tanδ کاهش یافته است که نشانگر قابلیت اتلاف قطعه‌های نرم پلی‌یورتان است. با افزایش درصد قطعه‌های سخت در پلی‌یورتان، به دلیل افزایش



شکل ۴- منحنی‌های Tanδ بر حسب دما برای نمونه‌های پلی‌یورتان تهیه‌شده.

Fig. 4. Tanδ versus temperature for the synthesized polyurethane samples.

نمونه دیده می‌شود. در ناحیه دوم تخریب، ۲۵٪ از وزن باقی‌مانده تجزیه می‌شود که مربوط به تجزیه پلی‌ال است. مرحله نهایی تخریب، در دمای حدود ۴۰۰°C آغاز می‌شود و مربوط به از بین رفتن زغال تشکیل‌شده در مراحل قبل است. Webster و Chattopadhyay [۱۴] مقاله مروری کاملی درباره تخریب پلی‌یورتان‌ها منتشر کرده‌اند. طبق این بررسی، با انجام پژوهش‌های بنیادی ثابت شده است که تخریب گرمایی پلی‌یورتان‌ها یک فرایند ناهمگن و پیچیده بوده و شامل چند واکنش تجزیه جزئی (partial decomposition) است.



شکل ۳- دمانگاشت‌های TGA نمونه‌های پلی‌یورتان تهیه‌شده.

Fig. 3. TGA thermograms of the synthesized polyurethane samples.

جدول ۳- دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌یورتان‌های تهیه شده.

Table 3. Glass transition temperature of the synthesized polyurethanes.

Sample	Molar ratio	T <sub>g</sub> (°C)
TPU-C	1:3:2	12.9
TPU-D	1:3.3:2.5	6.4
TPU-E	1:4:3	2.5

جدول ۴- مقادیر سختی پلی‌یورتان‌های تهیه شده.

Table 4. Hardness result of the synthesized polyurethanes.

Sample	Hardness (Shore A)
TPU-C	67
TPU-D	72
TPU-E	75

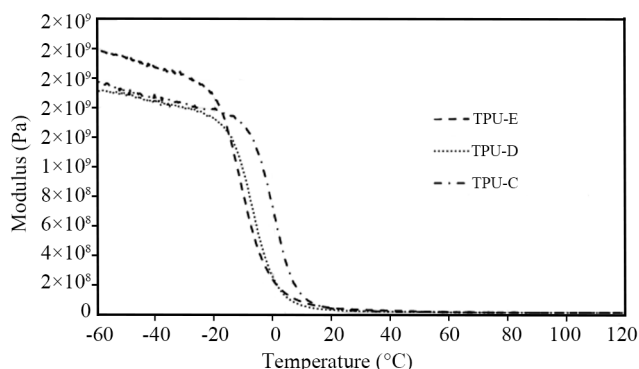
همان‌طور که دیده می‌شود، هر سه نمونه رفتار شیشه‌ای و لاستیکی را با تغییرات دما به خوبی نشان می‌دهند. همچنین نمونه‌ها مقادیر مدول شایان توجهی دارند. هرچقدر مقدار فاز سخت بیشتر می‌شود، که ناشی از افزایش نسبت مولی زنجیر افزا و ایزوسیانات است، مقادیر مدول نیز به سمت مقادیرهای بیشتر جابه‌جا می‌شود، به طوری که بیشترین و کمترین مقدار مدول به ترتیب مربوط به نمونه TPU-E و TPU-C است. مقادیر سختی پلی‌یورتان‌های تهیه شده در جدول ۴ آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، نمونه‌ها با افزایش مقدار نسبت مولی زنجیر افزا و در نتیجه، افزایش مقدار قطعه‌های سخت، مقادیر سختی بیشتری نشان می‌دهند، به طوری که نمونه TPU-E به ترتیب بیشترین و کمترین مقدار سختی را نشان می‌دهند.

### نتیجه‌گیری

روش پیش‌پلیمر، به دلیل ایجاد شکل‌شناسی مناسب، یکی از بهترین روش‌های سنتز الاستومرهای پلی‌یورتان است. پس از تهیه پیش‌پلیمر، مرحله تکمیل پلیمر شدن با افزایش زنجیر افزاست. در فرایند ناپیوسته، این مرحله دشواری‌های ویژه‌ای، از جمله افزایش شدید گرانیوی و مشکل اختلاط را دارد. همچنین، زمان پخت طولانی از سایر محدودیت‌های این روش است. در پژوهش حاضر برای مرحله افزایش زنجیر از میکرواکسترودر مجهز به کانال جنبی استفاده شد. برای انتخاب دما و زمان مناسب فرایند، یک نمونه در ۹ شرایط دمایی و زمانی مختلف تهیه شد. با بررسی طیف‌های زیرقرمز و نیز گرانیوی ذاتی نمونه‌ها، مشخص شد، بهترین شرایط فرایند سنتز الاستومرها با استفاده از میکرواکسترودر، دمای ۱۶۵°C و زمان اقامت ۱۰ min است. در ادامه، برای بررسی اثر نسبت مولی مواد واکنشگر سه نسبت مولی مختلف، انتخاب و الاستومرهای پلی‌یورتانی در شرایط فرایند گفته شده تهیه شدند. تمام نمونه‌های تهیه شده خواص فیزیکی-مکانیکی خوب و قابل قبولی نشان دادند، هر چند مشخص شد، با افزایش قطعه‌های فاز سخت، خواص فیزیکی-مکانیکی نیز

برهم‌کنش‌های قطعه‌های سخت و نرم، تحرک قطعه‌های نرم و در نتیجه قابلیت اتلاف قطعه‌های نرم که با ارتفاع پیک Tanδ متناظر است، کاهش یافته است.

از نقاط قله منحنی‌های Tanδ دمای انتقال شیشه‌ای (T<sub>g</sub>) به دست می‌آید. مقادیر مربوط به T<sub>g</sub> پلی‌یورتان‌های سنتزی در جدول ۳ آمده است. از طرف دیگر، هرچه این منحنی باریک‌تر باشد، بیانگر جدایی فاز بیشتری است و در نتیجه دمای انتقال شیشه‌ای به دماهای بیشتر جابه‌جا می‌شود [۱۷]. با توجه به نتایج جدول، نمونه TPU-C که دارای کمترین درصد قطعه سخت است، بیشترین دمای انتقال شیشه‌ای را نشان داده است. در این نمونه با کاهش قطعه‌های سخت، پلی‌ال (پلی‌آدیپیک اسید) آزادی بیشتری برای فرارگیری در مناطق منظم بلوری پیدا می‌کند. بنابراین بیشتر بودن T<sub>g</sub> نمونه TPU-C در مقایسه با سایر نمونه‌ها می‌تواند به جدایی فاز بیشتر این نمونه و فرارگیری قطعه‌های نرم پلی‌ال در نواحی منظم بلوری نسبت داده شود. با افزایش بیشتر درصد قطعه‌های سخت به ترتیب در نمونه‌های TPU-D و TPU-E، به دلیل افزایش برهم‌کنش قطعه‌های سخت و نرم، بلورینگی قطعه‌های نرم و در نتیجه T<sub>g</sub> کاهش یافته است [۱۸]. شکل ۵ مدول ذخیره پلی‌یورتان‌های تهیه شده را نشان می‌دهد.



شکل ۵- مدول ذخیره برحسب دمای نمونه‌های پلی‌یورتان تهیه شده.

Fig. 5. Storage modulus versus temperature of synthesized polyurethane samples.



اکسترودر واکنشی مشابه با ابعاد بزرگ‌تر، تولید صنعتی این مواد امکان‌پذیر می‌شود.

افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج، استفاده از این روش به ساخت الاستومرهای گرمانرم پلی‌یورتان با خواص مطلوب و در زمان کوتاه (حذف زمان پخت ۲۴ h) منجر شد، بنابراین در صورت طراحی

## مراجع

1. Yamasaki S., Industrial Synthetic Methods for Rubbers. 8. Polyurethane Elastomers, *Int. Polym. Sci. Technol.*, **43**, 29-36, 2016.
2. Puaux J.P., Cassagnau P., Bozga G., and Nagy L., Modeling of Polyurethane Synthesis by Reactive Extrusion, *Chem. Eng. Proc.*, **45**, 481-487, 2006
3. Tzoganakis C., Reactive Extrusion of Polymers: A Review, *Adv. Polym. Technol.*, **9**, 321-330, 1989.
4. Michaeli W. and Grefenstein A., Engineering Analysis and Design of Twin-screw Extruders for Reactive Extrusion, *Adv. Polym. Technol.*, **14**, 263-276, 1995.
5. Hyun M.E. and Kim S.C., Study on the Reactive Extrusion Process of Polyurethane, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 743-757, 1988.
6. Frye B.F., Pigott K.A., and Saunders J.H., Method of Making Polyurethanes, *US Pat.*, 3233025A, 1966.
7. Rausch Jr K. W. and Mcclellan T.R., Continuous Process for the One-Shot Preparation of a Thermoplastic Noncellular Polyurethane, *US Pat.*, 3642964 A, 1972.
8. Verhoeven V.W.A., Padsalgikar A.D., Ganzeveld K.J., and Janssen L.P.B.M., The Reactive Extrusion of Thermoplastic Polyurethane and the Effect of the Depolymerization Reaction, *Int. Polym. Process.*, **3**, 295-308, 2006.
9. Semsarzadeh M., Navarchian A., and Morshedian J., Reactive Extrusion of Poly (urethane-isocyanurate), *Adv. Polym. Technol.*, **23**, 239-255, 2004.
10. Karimi M.B., Khanbabaei G., and Sadeghi G.M.M., Vegetable Oil-based Polyurethane Membrane for Gas Separation, *J. Membr. Sci.*, **527**, 198-206, 2017.
11. Cervantes-Uc J., Espinosa J.M., Cauich-Rodriguez J., Avila-Ortega A., Vazquez-Torres H., Marcos-Fernandez A., and San Román J., TGA/FTIR Studies of Segmented Aliphatic Polyurethanes and Their Nanocomposites Prepared with Commercial Montmorillonites, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 1666-1677, 2009.
12. Javni I., Petrović Z.S., Guo A., and Fuller R., Thermal Stability of Polyurethanes based on Vegetable Oils, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1723-1734, 2000.
13. Trovati G., Sanches E.A., Neto S.C., Mascarenhas Y.P., and Chierice G.O., Characterization of Polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD, *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 263-268, 2010.
14. Chattopadhyay D.K. and Webster Dean C., Thermal Stability and Flame Retardancy of Polyurethanes, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 1068-1133, 2009.
15. Shamsi R., Mir Mohamad Sadeghi G., and Asghari G.H., Dynamic Mechanical Analysis of Polyurethanes and Carbon Nanotube Based Composites Obtained from PET Waste, *Polym. Compos.*, **39**, 754-764, 2018.
16. Bussu G. and Lazzeri A., On the Use of Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) for Measuring Glass Transition Temperature of Polymer Matrix Fiber Reinforced Composites, *J. Mater. Sci.*, **41**, 6072-6076, 2006.
17. Korley L.T.J., Pate B.D., Thomas E.L., and Hammond P.T., Effect of the Degree of Soft and Hard Segment Ordering on the Morphology and Mechanical Behavior of Semicrystalline Segmented Polyurethanes, *Polymer*, **47**, 3073-3082, 2006.
18. Pokharel P., Choi S., and Leeb D.S., The Effect of Hard Segment Length on the Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane/Graphene Oxide Nanocomposites, *Composites Part A: Appl. Sci. Manufact.*, **69**, 168-177, 2015.