

Evaluation of the Impact Resistance of POM/TPU/CB Three-Phase Nanocomposite for Application in Bumper Bracket

Rasool Mohsenzadeh^{1*} and Amir Fathi²

1. Department of Mechanical Engineering, 2. Department of Materials and Metallurgy Engineering;
Technical and Vocational University (TVU), Postal Code 1435763811, Tehran, Iran

Received: 28 December 2021, accepted: 14 March 2022

ABSTRACT

Hypothesis: The effect of carbon black nanoparticles and thermoplastic polyurethane on the tensile strength and impact properties of polyacetal (POM), which is widely used in the application of automotive parts such as bumper brackets, has been investigated. Improving the impact resistance of polyacetal is one of the challenges of automotive industry, which would diminish the car damage in accidents. The incorporation of thermoplastic polyurethane into the polyacetal matrix can create good compatibility and increase its impact resistance. In addition, the presence of carbon black in the polyacetal matrix can simultaneously elevate the tensile strength and impact resistance and increase the UV resistance of polyacetal.

Methods: Standard mechanical testing specimens of the POM/CB/TPU nanocomposites, containing 0.42% (by wt) carbon black and different fractions of 2.5, 5 and 7.5% (by wt) of thermoplastic polyurethane (TPU) were produced through a twin-screw extruder and injection molding. Standard tensile and impact tests were performed to evaluate the mechanical performance of nanocomposites. The morphology of fractured surfaces of impact specimens and the toughening mechanisms were investigated using scanning electron microscopy (SEM).

Findings: The results of tensile test showed that the presence of carbon black nanoparticles increases the Young's modulus and the tensile strength of polyacetal. However, the inclusion of thermoplastic polyurethane into the POM/CB reduced the tensile behavior. The incorporation of a phase with soft segments to the polymeric matrix with hard segments reduces the tensile strength. In addition, the carbon black and the thermoplastic polyurethane increase the elongation-at-break of this three-phase nanocomposite. The results of impact test showed that the presence of carbon black nanoparticles and thermoplastic polyurethane in the polyacetal matrix leads to enhanced impact resistance. Plastic deformation, crazing, fibrillated structure and microvoid were the dominant toughening mechanisms in nanocomposites.

Keywords:

polyacetal,
thermoplastic polyurethane,
carbon black nanoparticles,
impact resistance,
morphology

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: r_mohsenzadeh@tvu.ac.ir

Please cite this article using:

Mohsenzadeh R. and Fathi A., Evaluation of the Impact Resistance of POM/TPU/CB Three-Phase Nanocomposite for Application in Bumper Bracket, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 558-567, 2022.

بررسی مقاومت ضربه‌ای نانوکامپوزیت سه‌فازی پلی‌استال- پلی‌یورتان گرمانرم-دوده برای کاربرد در پایه سپر

رسول محسن‌زاده^{۱*}، امیر فتحی^۲

تهران، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، کد پستی ۱۴۳۵۷۶۳۸۱۱-۱- گروه مهندسی مکانیک، ۲- گروه مهندسی مواد و متالوژی

دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۷، پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۲۴

چکیده

فرضیه: در این پژوهش، اثر نانوذرات دوده و پلی‌یورتان گرمانرم بر استحکام کششی و مقاومت ضربه‌ای پلی‌استال مطالعه شده است که کاربرد فراوانی در ساخت قطعات خودرو همچون پایه سپر دارد. بهبود مقاومت ضربه‌ای پلی‌استال، از جمله چالش‌های صنعت خودرو است که موجب کاهش آسیب جلوبندی خودرو در تصادفات می‌شود. جادادن فاز پلی‌یورتان گرمانرم در ماتریس پلی‌استال، می‌تواند سازگاری مناسبی با پلیمر ماتریس ایجاد کند و مقاومت ضربه‌ای آمیخته را افزایش دهد. افزون بر این، وجود دوده در ماتریس پلی‌استال می‌تواند به‌طور هم‌زمان استحکام کششی و مقاومت ضربه‌ای و مقاومت در برابر پرتو فرابنفش پلی‌استال را افزایش دهد.

روش‌ها: نمونه‌های استاندارد کشش و ضربه نانوکامپوزیت بر پایه آمیخته پلی‌استال دارای ۰/۴۲٪ وزنی تقویت‌کننده نانوذرات دوده و فاز پلی‌یورتان گرمانرم (۱۰، ۱۵ و ۲۰٪ وزنی) با اکسترودر دوپیچی و قالب‌گیری تزریقی تولید شدند. آزمون‌های استاندارد کشش و ضربه برای ارزیابی عملکرد مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها انجام شد. شکل‌شناسی سطوح شکست نمونه‌های ضربه و سازوکارهای چقرمگی با استفاده از میکروسکوپی الکترونی پویشی بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج آزمون کشش نشان داد، وجود نانوذرات دوده باعث افزایش مدول یانگ و استحکام کششی پلی‌استال شد. با وجود این، افزودن پلی‌یورتان گرمانرم در آمیخته پلی‌استال-دوده باعث کاهش استحکام کششی شد. افزودن یک فاز با قطعه‌های نرم به ماتریس گرمانرم دارای قطعه‌های سخت، استحکام کششی را کاهش داد. افزون بر این، فاز تقویت‌کننده دوده و فاز پلی‌یورتان گرمانرم، درصد ازدیاد طول نانوکامپوزیت سه‌فازی را افزایش داد. نتایج آزمون ضربه نشان داد، وجود نانوذرات دوده و پلی‌یورتان گرمانرم در ماتریس پلی‌استال به افزایش مقاومت ضربه‌ای منجر می‌شود. تغییر شکل پلاستیک، لیفچه‌ای‌شدن، ترکچه‌زایی و تشکیل ریزحفره در مجاورت نانوذرات دوده و پلی‌یورتان گرمانرم، به‌عنوان سازوکارهای چقرمگی غالب در نانوکامپوزیت‌ها بودند.

واژه‌های کلیدی

پلی‌استال،
پلی‌یورتان گرمانرم،
نانوذرات دوده،
مقاومت ضربه‌ای،
شکل‌شناسی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

r_mohsenzadeh@tvu.ac.ir

مقدمه

پایه سپر قطعه‌ای از جنس پلی‌استال است که بدنه خودرو را به قسمت جلوبندی خودرو مرتبط می‌سازد. پایه سپر با ایجاد فاصله میان سپر و بدنه خودرو، موجب کاهش آسیب بدنه در تصادف‌های سطحی می‌شود. افزایش مقاومت ضربه‌ای پایه باعث افزایش عمر این قطعه می‌شود و از آسیب به جلوبندی نیز در حد زیادی می‌کاهد. پلی‌استال (POM) از انواع مواد گرمانرم با ساختار بلوری است که به‌طور گسترده در تولید سپر استفاده می‌شود. این پلیمر با داشتن سفتی، استحکام، مقاومت خزشی و گرمایی نسبتاً خوب در مقایسه با سایر پلیمرها در گروه پلیمرهای مهندسی قرار دارد. با وجود این، استحکام ضربه‌ای شکاف‌دار نسبتاً کم و حساسیت به پرتو UV، از ضعف‌های عمده پلی‌استال است و اغلب محدودیت‌های زیادی را برای کاربردهای این پلیمر ایجاد می‌کند.

پرکننده‌های معدنی میکرونی به‌طور گسترده برای توسعه خواص و کاربرد پلیمرها استفاده می‌شوند [۱،۲]. نوع، شکل، تمرکز و ابعاد پرکننده‌های معدنی به‌طور مستقیم بر خواص مکانیکی، گرمایی و ابعاد محصول اثر می‌گذارند. پرکننده‌های معدنی با ساختار لایه‌ای، به‌عنوان مکان‌های تمرکز تنش و عوامل ایجاد ترک‌های میکرونی در ماتریس پلیمری عمل می‌کنند و باعث کاهش استحکام ضربه‌ای می‌شوند، پرکننده‌های میکرونی کروی شکل از قبیل کلسیم کربنات اثری جزئی بر استحکام ضربه‌ای دارند [۳].

در سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت‌های پلیمری، به‌دلیل برخورداری از خواص بهبودیافته نسبت به پلیمرهای خالص، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران و صنعتگران قرار گرفته‌اند [۴]. نانوذرات معدنی در مقایسه با ذرات معدنی میکرونی سطح ویژه بسیار بزرگ‌تری دارند و به‌کارگیری آن‌ها در ماتریس‌های پلیمری موجب بهبود خواص ضربه‌ای می‌شود [۵]. به‌ویژه هنگامی که ذرات به‌طور یکنواخت در ماتریس پلیمری پراکنده شوند، بهبودیافتگی خواص افزایش خواهد یافت [۶]. افزودن نانوذرات پرکننده در پلیمرهای نیمه‌بلوری سبب افزایش جوانه‌های بلوری هنگام انجماد شده و از این‌رو افزون بر کوچک‌تر شدن اندازه دانه‌های بلوری، موجب افزایش بلورینگی و بهبود یکنواختی در ماتریس پلیمری می‌شود [۷-۹]. انواع مختلفی از پرکننده‌ها با ابعاد نانو به‌کار گرفته شده‌اند که از میان آن‌ها می‌توان به نانوالیاف مانند نانولوله‌های کربن، سیلیکات‌های لایه‌ای مانند رس‌ها و نانوذرات همسان‌گرد از قبیل دوده و کلسیم کربنات اشاره کرد. Kongkhlang و همکاران [۱۰] اثر نانوذرات لایه‌ای رس اصلاح‌شده را بر بلورینگی و خواص مکانیکی پلی‌استال مطالعه کردند. آن‌ها نشان دادند، وجود نانوذرات رس در ماتریس پلی‌استال اثر هسته‌زایی زیادی

دارد و باعث کاهش ابعاد لیفچه‌های بلوری، افزایش مدول خمشی و درصد ازدیاد طول تا پارگی می‌شود. با وجود این، به‌کارگیری نانوذرات لایه‌ای رس در پلیمرهای گرمانرم به کاهش مقاومت ضربه‌ای منجر می‌شود. Mohd و همکاران [۱۱] نشان دادند، وجود نانوذرات رس در ماتریس PA6/PP موجب کاهش قابل ملاحظه مقاومت ضربه‌ای می‌شود. وجود لایه‌های سیلیکاتی رس سبب کاهش تحرک زنجیرهای پلیمر و ایجاد محدودیت در قابلیت تطبیق آن‌ها حین تغییر شکل می‌شود که این موضوع به ترد شدن ماده می‌انجامد. تمرکز تنش در محل استقرار لایه‌های سیلیکاتی در پلیمر ماتریس، می‌تواند عامل ترک‌زایی شود. افزون بر این، ساختار ناهمسان‌گرد نانوذرات رس باعث ناهمسان‌گردی در خواص مکانیکی و جمع‌شدگی پلیمر ماتریس می‌شود.

برخی دیگر از پژوهشگران، با توجه به شکل کروی نانوذرات دوده، اثر آن را بر خواص مکانیکی و گرمایی نانوکامپوزیت‌های پلیمری بررسی کردند. به‌کارگیری نانوذراتی با ساختار همسان‌گرد، مثل نانوذرات دوده که ساختاری شبه‌کروی دارد، احتمالاً می‌تواند باعث بهبود مقاومت ضربه‌ای پلیمر شود. تقریباً در تمام محصولات لاستیکی که در آن خواص کششی و سایشی بسیار مهم هستند، از دوده استفاده می‌شود. قریشی و همکاران [۱۲] اثر استفاده از دوده بر خواص مکانیکی، دینامیکی و گرمایی آمیزه لاستیکی رویه تایر سواری رادیال را بررسی کردند. آن‌ها برای دستیابی به توازن خواص، از مخلوط انواع دوده استفاده کردند. افزون بر این، برخی پژوهشگران از دوده برای تقویت خواص مکانیکی گرمانرم‌ها استفاده کرده‌اند.

Lohar و همکاران [۱۳] اثر دوده بر خواص مکانیکی آمیخته PP/ABS را بررسی کردند و دریافتند، ۲/۵٪ از دوده منجر به بهبود حدود ۱۵٪ استحکام کششی و حدود ۵۰٪ مقاومت ضربه‌ای آمیخته می‌شود. Ciardiello و همکاران [۱۴] اثر افزودن گرافیت و دوده بر ماتریس اسفنج صنعتی را مقایسه کردند. نتایج آن‌ها نشان داد، نمونه دارای دوده، استحکام خمشی و فشاری بیشتری نسبت به نمونه دارای گرافیت نشان می‌دهد. Islam و همکاران [۱۵] اثر ۵٪ تا ۳۰٪ دوده را بر خواص کششی و الکتریکی PVC، بررسی کردند. نتایج نشان داد، افزودن دوده موجب افزایش رسانایی و کاهش استحکام شد. افزودن ذرات دوده تا ۱۰٪ وزنی، سختی کوپلیمر اتیلن-اوکتان را از مقدار ۷۵ Shore A برای پلیمر خالص به ۸۷ Shore A افزایش داد. نوعی هم‌بستگی بین مقاومت پارگی و سختی مشاهده شد. بهبود این خواص به تشکیل شبکه زنجیروار از ذرات دوده در ماتریس پلیمری نسبت داده شد. با وجود این، به‌دلیل تمایل قوی

برای افزایش مقاومت ضربه‌ای در ماتریس آمیخته POM/CB انتخاب شد و آمیخته‌های مختلف با روش مذاب تهیه شدند. اثر نانوذرات دوده و پلی‌یورتان گرمانرم بر استحکام کششی و مقاومت ضربه‌ای پلی‌استال، به‌طور تجربی مطالعه شد.

تجربی

مواد

پلی‌استال خالص (F20-03) با شاخص جریان مذاب $9 \text{ g}/10\text{min}$ و پلی‌استال دارای 0.42% وزنی دوده (F20-03c) با شاخص جریان مذاب $11 \text{ g}/10\text{min}$ محصول شرکت Capital کره، به‌عنوان مواد اولیه پلیمری انتخاب شدند. پلی‌یورتان گرمانرم (670A26) با چگالی $1.12 \text{ g}/\text{cm}^3$ محصول شرکت Epaflex ایتالیا، برای افزودن به ماتریس پلیمری انتخاب شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

میکروسکوپی الکترونی پویشی

میکروسکوپ الکترونی پویشی VEGA/TESCAN ساخت جمهوری چک با ولتاژ کاری 10 kV برای بررسی ریزساختار نانوکامپوزیت‌ها و نیز شکل‌شناسی شکست در نمونه‌های مختلف به‌کار گرفته شد. پیش از آزمون‌های میکروسکوپی، سطح نمونه‌ها با لایه‌ای از طلا پوشش یافت.

آزمون‌های خواص مکانیکی

آزمون کشش طبق استاندارد ASTM D638 و سرعت $5 \text{ mm}/\text{min}$ با دستگاه کشش مدل AI-7000M ساخت Gotech تایوان انجام شد. آزمون ضربه طبق استاندارد ASTM D265، به روش ایزود با انرژی تنظیمی 11 J و به‌کمک دستگاه آزمون ضربه مدل HIT25P ساخت Zwick آلمان انجام شد.

قالب‌گیری نمونه

مواد اولیه شامل، پلی‌استال دارای نانوذرات دوده و پلی‌یورتان گرمانرم پس از رطوبت‌گیری، ابتدا به‌طور مکانیکی و پس از آن به روش مذاب با استفاده از اکسترودر دوپیچی ZSK-25، ساخت شرکت Quprin آلمان با قطر پیچ 25 mm و نسبت طول به قطر 40 mm ، مخلوط شده و رشته‌های خروجی از اکسترودر به‌کمک دستگاه آسیاب به دانه تبدیل شدند. علائم اختصاری و نسبت وزنی وجود

به کلوخه‌شدن نانوذرات دوده، پراکندگی این نانوذرات از جمله چالش‌های صنعتگران است [۱۶، ۱۷]. استفاده از فاز ثانویه، برای بهبود پراکنش نانوذرات در برخی مطالعات گزارش شده است [۱۸، ۱۹]. در مطالعه Zhang و همکاران [۱۸] افزودن تا 15% وزنی پلی‌یورتان گرمانرم در ماتریس پلی‌استال موجب بهبود پراکنش نانوذرات دوده (6% وزنی) شد. بهبود پراکنش نانوذرات دوده در ماتریس پلیمری، به سازگاری بیشتر دوده با فاز ثانویه پلی‌یورتان گرمانرم نسبت داده شد [۲۰]. برتری استفاده از نانوذرات دوده نسبت به سایر نانوذرات شبه‌کروی همچون کلسیم کربنات و نانوذرات نقره، بهبود مقاومت به پرتو UV و نیز وجود گروه‌های قطبی و غیرقطبی است که برهم‌کنش این نانوذره را با پلیمرهای آب‌دوست و آب‌گریز بهبود می‌بخشد. اختلاط پلی‌استال با پلیمرهایی که مدول کشسانی کمتر دارند، روش دیگر افزایش مقاومت ضربه‌ای است. از بین الاستومرهای [۲۱، ۲۲] استفاده‌شده برای اختلاط با پلی‌استال، پلی‌یورتان گرمانرم (TPU) بهترین عامل افزایش مقاومت ضربه‌ای است و به‌دلیل سازگاری خوب با پلی‌استال می‌تواند هم‌زمان باعث افزایش طول و پایداری گرمایی پلی‌استال شود [۲۳-۲۹]. این نتیجه احتمالاً به‌دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی میان گروه‌های پلی‌استال و TPU است که به سازگاری مناسب بین این دو پلیمر منجر شده است [۳۰]. پلی‌یورتان گرمانرم پلیمری مهندسی بوده که افزودن بر پلی‌استال برای افزایش مقاومت ضربه‌ای سایر پلیمرها از جمله PA6 [۳۱]، PBT [۳۲]، PLA [۳۳] و PET [۳۴] استفاده شده است. پلی‌یورتان گرمانرم، افزودن بر افزایش مقاومت ضربه‌ای، می‌تواند به‌عنوان فاز سازگارکننده عمل کند و به بهبود سازگاری پلیمر-پلیمر منجر شود. حسین‌آبادی و همکاران [۳۵] با افزودن پلی‌یورتان گرمانرم به POM/ABS، بهبود سازگاری و پراکنش آکریلونیتریل بوتادی‌ان‌استیرن (ABS) را در ماتریس POM مشاهده کردند. Yang و همکاران [۳۶] نیز بهبود سازگاری فاز متاکریلات-بوتادی‌ان-استیرن (MBS) با ماتریس پلی‌استال را در مجاورت پلی‌یورتان گرمانرم گزارش کردند. با وجود این، افزودن پلی‌یورتان گرمانرم به ماتریس پلیمر به کاهش استحکام منجر می‌شود [۳۱، ۳۲]. بنابراین، استفاده هم‌زمان از نانوذرات تقویت‌کننده نظیر دوده و پلی‌یورتان گرمانرم در ماتریس پلیمری پلی‌استال، موجب دستیابی به افزایش هم‌زمان مقاومت ضربه‌ای و سفتی می‌شود. افزودن دوده نیز به افزایش مقاومت پلی‌استال در برابر پرتو UV منجر می‌شود [۳۷].

در پژوهش حاضر از پلی‌استال به‌دلیل داشتن خواص مکانیکی و خورندگی مناسب و نیز کاربرد فراوان در پایه سپر خودرو، به‌عنوان ماتریس پلیمری استفاده شد [۸]. پلی‌یورتان گرمانرم به‌عنوان الاستومر

نتایج و بحث

شکل شناسی

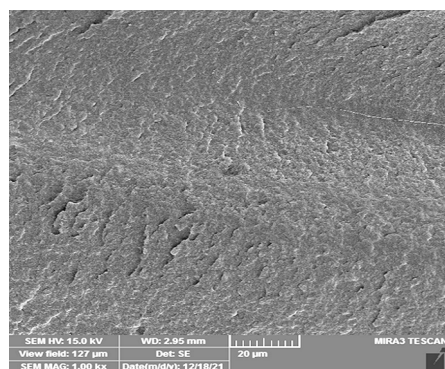
به منظور بررسی ریزساختار، ریزنگارهای SEM از مقاطع شکست نمونه‌های آزمون ضربه تهیه شد. شکل ۱، ریزنگارهای میکروسکوپی از مقاطع شکست نمونه‌های آزمون ضربه را به ترتیب برای نمونه‌های پلی‌استال خالص، POM/CB، POM/CB/10TPU، POM/CB/15TPU و POM/CB/20TPU نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۱ (b)، وجود و پراکنش نانوذرات دوده قابل دیدن است. همچنین نشانه‌هایی از کلوخه شدن نانوذرات دوده وجود دارد که با پیکان سفیدرنگ نشان داده شده است. نانوذرات دوده به دلیل سطح ویژه زیاد و برهم‌کنش قوی وان‌دروالسی میان ذرات تمایل زیادی به کلوخه شدن دارند [۱۷]. احتمال افزایش پراکندگی نانوذرات تقویت‌کننده دوده به دلیل وجود فاز ثانویه پلی‌یورتان گرمانرم وجود دارد [۱۸]. بهبود پراکنش نانوذرات با افزودن فاز ثانویه به پلیمر ماتریس، پیش از این نیز گزارش شده است [۱۸، ۱۹]. در پژوهش حاضر، نانوذرات دوده با ماتریس پلیمری پلی‌استال با ماهیت

جدول ۱- فرمول‌بندی آمیخته‌های مختلف.

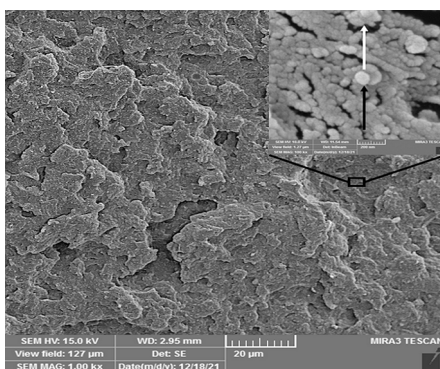
Table 1. Formulation of different blends.

Compound	TPU (wt%)	Nanocarbon black (wt%)	POM (wt%)
POM	0	0	100
POM/CB	0	0.42	100
POM/CB/10TPU	10	0.42	90
POM/CB/15TPU	15	0.42	85
POM/CB/20TPU	20	0.42	80

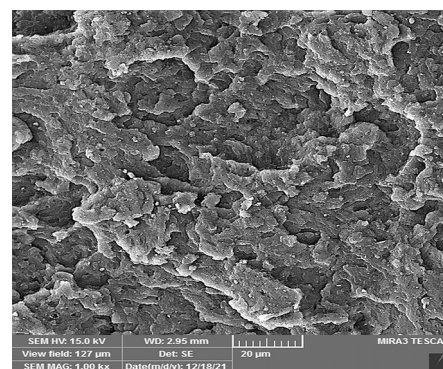
مواد مختلف در آمیزه‌های تهیه شده در جدول ۱ مشخص شده است. نمونه‌های استاندارد خواص مکانیکی به روش قالب‌گیری تزریقی با دستگاه تزریق مدل ۱۱۰/۳۸۰ ساخت شرکت پولاد تولید شدند. پیش از اختلاط و قالب‌گیری نمونه‌ها، آمیخته‌ها به مدت ۴ h و در دمای ۸۰°C رطوبت‌گیری شدند.



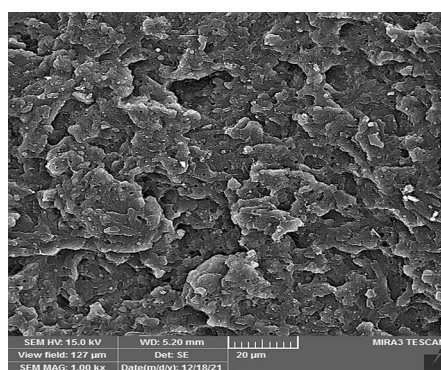
(a)



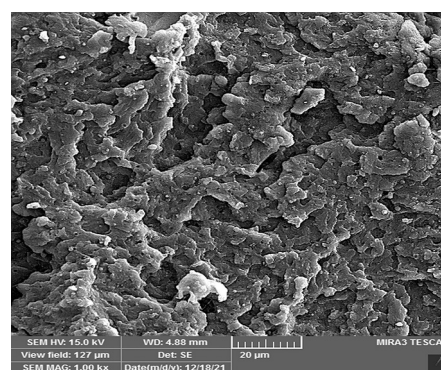
(b)



(c)



(d)



(e)

شکل ۱- ریزنگارهای SEM نمونه‌های مختلف: (a) POM، (b) POM/CB، (c) POM/CB/10TPU، (d) POM/CB/15TPU، (e) POM/CB/20TPU.

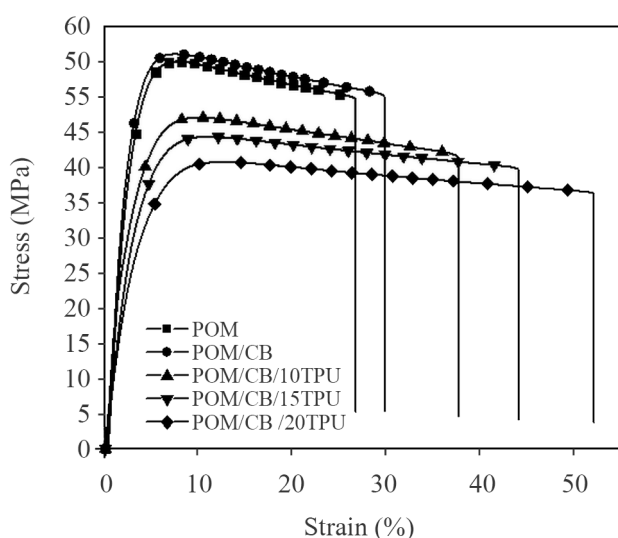
Fig. 1. SEM micrographs of different specimens: (a) POM, (b) POM/CB, (c) POM/CB/10TPU, (d) POM/CB/15TPU, and (e) POM/CB/20TPU.

نیز گزارش شده است [۲۳، ۲۸-۳۰]. مقادیر میانگین مدول یانگ برای نمونه خالص و نمونه دارای دوده و مقادیر مختلف وزنی پلی‌یورتان گرمانرم در شکل ۳ (a) نشان داده شده است. مطابق این شکل، وجود نانوذرات دوده، مدول یانگ را حدود ۶٪ نسبت به پلیمر خالص افزایش داد. مدول کشسانی نانوکامپوزیت‌ها با توجه به مدول، مقدار و نحوه پراکنش ذرات و نیز اثر ذرات بر بلورینگی معین می‌شود [۳۹]. افزایش مدول نانوکامپوزیت‌ها با افزودن نانوذرات غیرآلی را به‌طور عمده می‌توان به‌دلیل بیشتر بودن مدول نانوذرات در مقایسه با پلیمر ماتریس نسبت داد [۴۰]. افزون بر این، افزایش درجه بلورینگی، مدول را افزایش می‌دهد [۴۱]. با وجود این، افزودن پلی‌یورتان گرمانرم در آمیخته POM/CB، به کاهش مدول یانگ نسبت به نمونه خالص منجر شد. با افزایش پلی‌یورتان گرمانرم در فاز پلی‌استال، بلورینگی کاهش می‌یابد، بنابراین، مدول یانگ نیز با افزایش پلی‌یورتان گرمانرم کاهش می‌یابد [۲۷، ۲۸]. استحکام کششی نمونه‌ها که متناظر با تنش تسلیم آن‌هاست، با استفاده از منحنی‌های تنش-کرنش اندازه‌گیری شد که مقادیر میانگین و انحراف معیار متناظر با آن‌ها در شکل ۳ (b) نشان داده شده است. بهبود استحکام کششی در مجاورت نانوذرات تا حدود زیادی به کیفیت اتصال سطحی میان فاز تقویت‌کننده و ماتریس پلیمری بستگی دارد. مطابق شکل ۳ (b)، به‌کارگیری نانوذرات دوده استحکام کششی را افزایش داد که بر برقراری اتصال مناسب میان نانوذرات و ماتریس و در نتیجه انتقال تنش مؤثر میان این دو فاز دلالت دارد. استحکام

پلی‌اتری و پلی‌یورتان گرمانرم به‌دلیل داشتن گروه‌های اتری و یورتانی، پیوند هیدروژنی تشکیل می‌دهد. با وجود این، برهم‌کنش نانوذرات دوده با پلیمر ماتریس پلی‌یورتان گرمانرم قوی‌تر از پلیمر ماتریس پلی‌استال است [۲۰]. با توجه به شکل‌های ۱ (c)، (d) و (e)، افزودن پلی‌یورتان گرمانرم به ماتریس پلی‌استال، به افزایش مقاومت ضربه‌ای منجر شد و شکل‌شناسی شکست خشن‌تری ایجاد کرد. از این‌رو، شکست تُرد پلی‌استال در مجاورت فاز پلی‌یورتان گرمانرم به شکست شکل‌پذیر تبدیل شد. این نتیجه احتمالاً به‌دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی میان گروه‌های پلی‌استال و پلی‌یورتان گرمانرم است که به سازگاری مناسب این دو پلیمر منجر شده است [۳۰]. ترکچه‌زایی (crazing) و تغییر شکل پلاستیک، دو سازوکار عمده جذب انرژی شکست در پلیمرها هستند. پلاستیک‌های تُرد حین تغییر شکل تمایل به ترکچه‌زایی دارند، در حالی که سازوکار اصلی جذب انرژی در پلاستیک‌های چکش‌خوار، تغییر شکل پلاستیک است. افزایش حجم تغییر شکل پلاستیک با افزودن فاز پلی‌یورتان گرمانرم به ماتریس پلی‌استالی، در شکل‌های ۱ (c)، (d) و (e) به‌طور واضح قابل دیدن است. در بخش تحلیل مقاومت ضربه‌ای نمونه‌ها، ریزسازوکارهای جذب انرژی و افزایش مقاومت ضربه‌ای در مقیاس بیشتر بحث می‌شود.

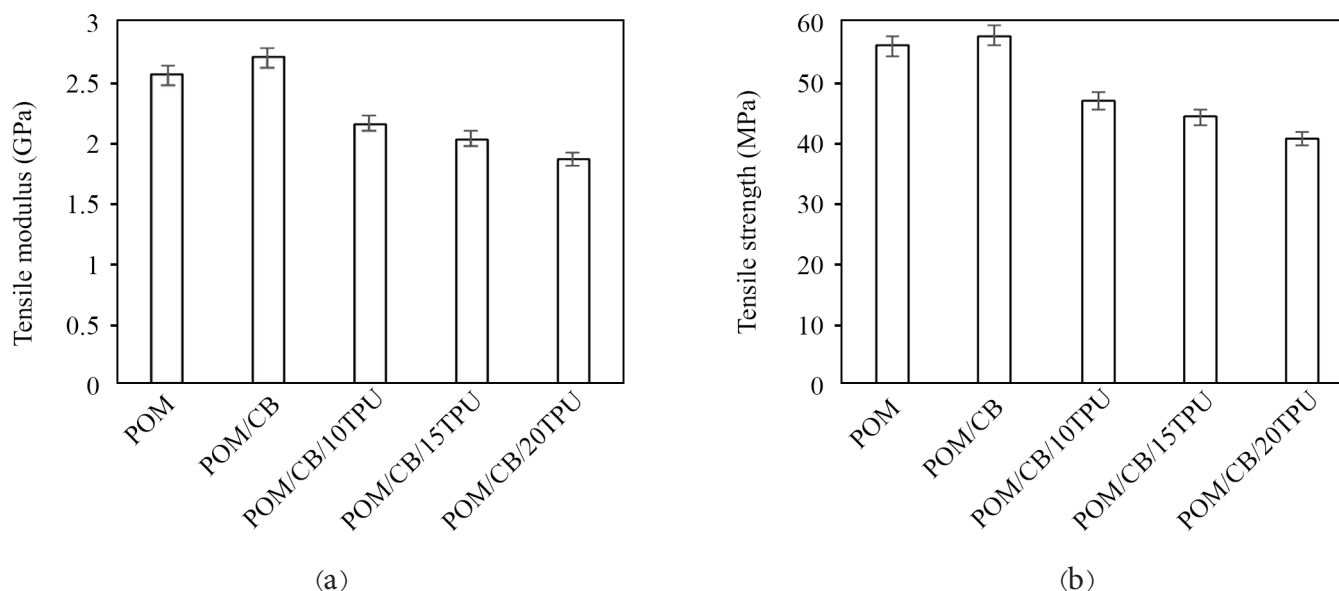
خواص کششی

شکل ۲ منحنی‌های تنش-کرنش مربوط به پلی‌استال و نانوکامپوزیت‌های آن را نشان می‌دهد که از آزمون کشش تک‌محوری به‌دست آمده‌اند. خواص کششی به‌دست آمده از منحنی تنش-کرنش، شامل مدول یانگ و استحکام کششی در شکل ۳ آمده است. میانگین و انحراف معیار نتایج با تکرار آزمایش‌ها، در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. مطابق شکل ۲، افزودن نانوذرات دوده به افزایش درصد ازدیاد طول تا پارگی منجر شده است. دلیل این افزایش می‌تواند به فرایند حفره‌زایی در اثر وجود نانوذرات درون ماتریس پلیمری طی آزمون کشش مربوط باشد [۳۸]. با شکل‌گیری حفره‌های بیضی‌شکل در ماتریس پلیمری، امکان بیشتری برای تغییر شکل از نوع شکل‌پذیر فراهم شده است و در نتیجه افزایش در مقدار ازدیاد طول تا پارگی دیده می‌شود. افزودن فاز پلی‌یورتان گرمانرم در ماتریس پلیمری سخت POM نیز به افزایش ازدیاد طول تا پارگی منجر شد. به‌طوری که بیشترین مقدار ازدیاد طول تا پارگی برای نانوکامپوزیت POM/CB/20TPU به‌دست آمد که ۹۵٪ بیشتر از نمونه پلی‌استال خالص و ۷۴٪ بیشتر از نمونه POM/CB است. افزایش ازدیاد طول تا پارگی پلیمر ماتریس پلی‌استال با افزودن فاز پلی‌یورتان گرمانرم، پیش از این، در پژوهش‌های دیگر



شکل ۲- منحنی‌های تنش-کرنش برای آمیخته‌های خالص و نانوکامپوزیتی.

Fig. 2. Stress-strain curves for pure and nanocomposite blends.



شکل ۳- تغییرات (الف) مدول یانگ و (ب) استحکام کششی در آمیخته‌های خالص و نانوکامپوزیتی.

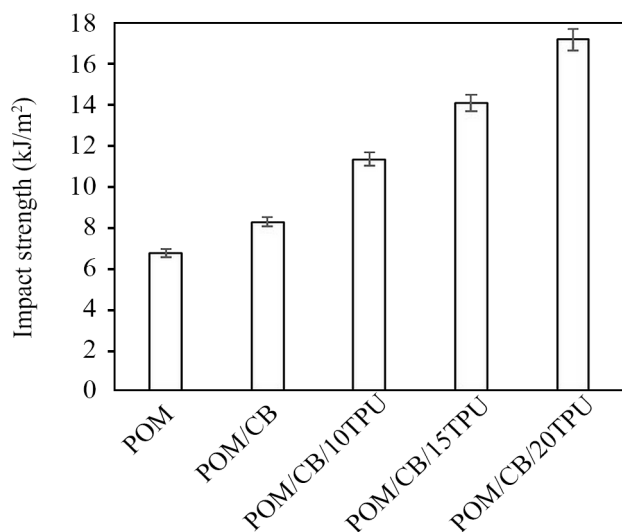
Fig. 3. Variations in (a) Young modulus and (b) tensile strength for pure and nanocomposite blends.

سخت با افزودن پلی‌یورتان گرمانرم به پلیمر ماتریس پلی‌استال است. تصویربرداری انجام‌شده به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی از سطح شکست و تحلیل آن‌ها، اطلاعات مفیدی را درباره سازوکارهای جذب انرژی ارائه می‌دهد. شکل ۵، ریزنگارهای SEM از بافت سطحی نمونه خالص و نمونه‌های نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۵ (a)، سطح شکست پلی‌استال خالص نسبتاً صاف و دارای ریزترک‌هایی است که از مشخصات شکست ترد به‌شمار می‌آید. با وجود این، تغییر شکل پلاستیک در ماتریس نیز در شکل ۵ (a) قابل دیدن است که انرژی ضربه را جذب کرده و استحکام ضربه‌ای را افزایش داده است. بسیاری از مواد نیمه‌بلوری شکل‌پذیری بیشتری را در مقدار تغییر شکل کم نشان می‌دهند، اما با افزایش مقدار کرنش، تمایل این مواد به رفتار ترد نیز افزایش می‌یابد [۴۴]. مطابق شکل‌های ۵ (b تا d)، سطح شکست برای نمونه دارای دوده و نمونه‌های دارای ۱۰، ۱۵ و ۲۰٪ وزنی پلی‌یورتان گرمانرم زبری بیشتری نسبت به پلیمر خالص دارد و تغییر شکل پلاستیک در مقیاس بیشتری قابل دیدن است که نتیجه آن جذب انرژی بیشتر در آزمون ضربه است. بهبود تغییر شکل ماتریس پلیمری در مجاورت نانوذرات به دلیل جدایش در سطح اتصال نانوذره-پلیمر است که ترکچه‌زایی را گسترش و در نتیجه تغییر شکل پلاستیک را افزایش می‌دهد. افزون بر این، حفره‌های میکرونی مشاهده‌شده در مقطع شکست نمونه‌های نانوکامپوزیتی بیانگر شکست نرم است. وجود ناخالصی‌ها در شبکه مولکولی پلیمر به‌عنوان مرکز تمرکز تنش عمل کرده و حفره‌های

کششی نانوکامپوزیت POM/CB افزایش ملایمی (حدود ۳٪) نشان داد. به‌طور کلی، افزودن یک فاز با قطعه‌های نرم در ماتریس گرمانرم با قطعه‌های سخت، استحکام کششی را کاهش می‌دهد [۳۱]. افزون بر این، کاهش بلورینگی به‌دلیل وجود پلی‌یورتان گرمانرم در ماتریس پلی‌استال، دلیل دیگری برای کاهش استحکام کششی است [۲۸، ۴۲].

خواص ضربه‌ای و شکل‌شناسی

در شکل ۴، نتایج آزمون ضربه آمیخته‌های مختلف نشان داده شده است. افزودن نانوذرات دوده، به افزایش ۲۳٪ مقاومت ضربه‌ای نسبت به پلی‌استال خالص منجر شد. پراکندگی مناسب نانوذرات در پلیمر ماتریس باعث پخش انرژی ضربه در تمام مقطع می‌شود. با اعمال انرژی ضربه، تمرکز تنش در محل تماس پلیمر ماتریس با نانوذرات رخ می‌دهد، این عامل باعث جدایی پلیمر از ذرات و شکل‌گیری حفره میکرونی حول هر ذره می‌شود. حفره‌زایی ابتدا به تغییر شکل پلیمر محاطی نانوذرات و پس از آن به گسترش تغییر شکل پلاستیک منجر می‌شود [۳۸]. همچنین، حفره‌زایی باعث جذب و استهلاک انرژی ضربه می‌شود و اجازه تغییر شکل بیشتری را به ماتریس پلیمری می‌دهد [۴۳]. افزون بر این نانوذرات صلب، به‌عنوان مانعی در برابر انتشار ترک عمل می‌کنند [۳۹]. افزودن پلی‌یورتان گرمانرم نیز تا ۲۰٪ وزنی همراه با نانوذرات دوده، به افزایش مقاومت ضربه‌ای تا ۱۵۴٪ نسبت به پلیمر خالص منجر شد. دلیل این افزایش، پراکنش مناسب پلی‌یورتان گرمانرم در پلیمر ماتریس و کاهش بلورهای

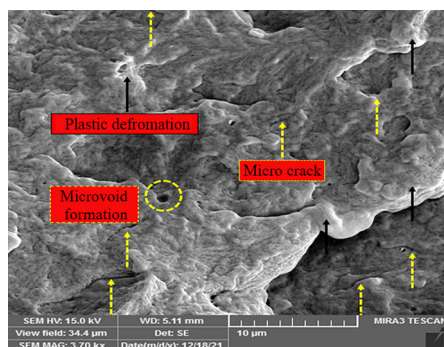


شکل ۴ نتایج استحکام ضربه‌ای آمیخته‌های مختلف.

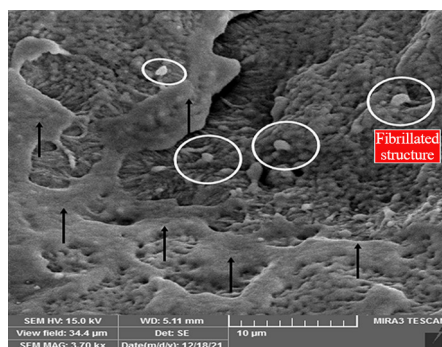
Fig. 4. Impact strength results for different blends.

متوقف شده و تغییر شکل موضعی در پلیمر ماتریس غالب شد که به ایجاد سطح شکست نسبتاً صاف منجر شد [۴۷]. با وجود این، وجود

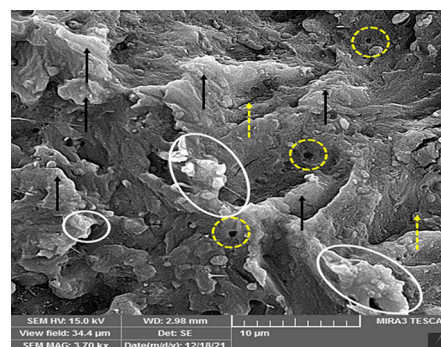
کوچکی را ایجاد می‌کنند که ابعاد این حفره‌ها تحت نیروی خارجی افزایش می‌یابد [۴۵]. تغییر شکل پلاستیک شایان توجه در این حفره‌ها می‌تواند انرژی زیادی را جذب کند و شکست نرم را باعث شود. خط چین زرد رنگ مشاهده شده در مقطع شکست نانوکامپوزیت‌ها به همین حفره‌زایی در بخش شکست برشی مربوط است. تسلیم برشی در نمونه‌های نانوکامپوزیتی همراه با ایجاد ساختاری لیفچه‌ای و ترکچه‌زایی در حجم کم است. لیفچه‌سازی در مجاورت نانوذرات دوده به حفره‌زایی نانوذرات مربوط است. نانوذرات همسان‌گرد به‌عنوان مرکز تمرکز تنش عمل کرده و حفره‌زایی در محل اتصال ذره به پلیمر را افزایش می‌دهند. حفره‌های تشکیل شده درون ماتریس به‌عنوان مراکز اصلی حفره‌زایی عمل می‌کنند و تسلیم پلیمر را حین فرایند شکست افزایش می‌دهند [۴۶]. شدت ترکچه‌زایی در نمونه دارای دوده در حدی نبود که به ایجاد ساختار درشت لیفچه‌ای منجر شود. دلیل این موضوع برقراری تنش سه‌محوری در این ناحیه یا وجود کلوخه‌های نانوذرات هم‌جهت با مسیر انتشار ترک بود که ترکچه‌زایی را کاهش داد. بنابراین، سازوکار لیفچه‌سازی در شکل ۵(b)



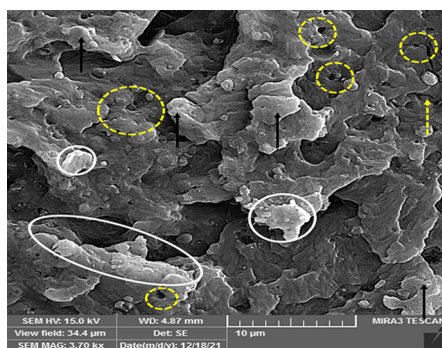
(a)



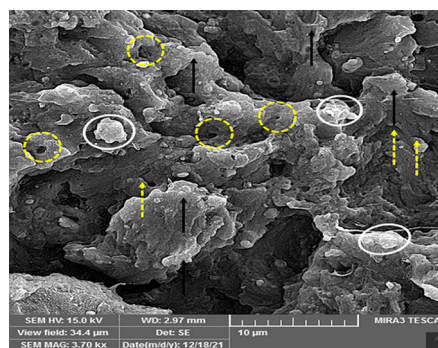
(b)



(c)



(d)



(e)

شکل ۵- ریزنگارهای SEM از سطح‌های شکست نمونه‌های مختلف: (a) POM، (b) POM/CB، (c) POM/CB/10TPU، (d) POM/CB/15TPU، و (e) POM/CB/20TPU.

Fig. 5. SEM micrographs of fractured surfaces of different specimens: (a) POM, (b) POM/CB, (c) POM/CB/10TPU, (d) POM/CB/15TPU, and (e) POM/CB/20TPU.

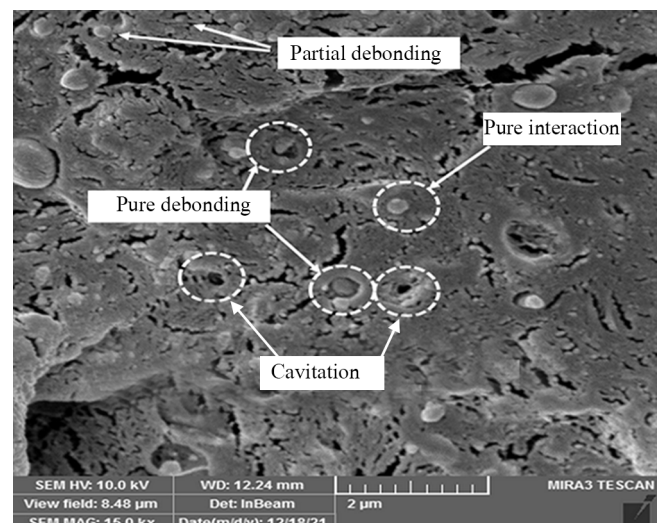
اثر انرژی ضربه نشان می‌دهد. ریزحفره‌های مشاهده‌شده در شکل ۶، نتیجه حالت تنش سه‌محوری در سطح مشترک نانوذره-پلیمر است که در ادامه گسترش حفره تحت نیروی خارجی ایجاد شده است. مطابق شکل ۶، ذرات دوده‌ای که با پلیمر جداشدگی ناقص دارند، همراه با ریزترک‌های سطحی توسعه‌یافته در مرزهای نانوذرات مشخص شده است. دلیل اصلی جداشدگی ناقص را می‌توان به مقدار کرنش زیاد در بارگذاری ضربه‌ای نسبت داد. بنابراین، ذره نمی‌تواند زمان کافی برای جداشدن کامل از پیوند داشته باشد و حفره حاصل امکان کشیدگی بیشتر ماتریس پلیمری را ندارد. وجود نانوذرات با پیوند کامل روی سطح شکست نمونه POM/CB در شکل ۶، نشان می‌دهد، ناحیه میان‌فازی مناسبی روی سطح ذره ایجاد شده است که از جداشدن ذره و بهبود هرچه بیشتر مقاومت ضربه‌ای ممانعت می‌کند. با توجه به شکل ۶، وجود ریزترک در ماتریس پلیمری به دلیل انرژی زیاد لازم برای جداکردن یک ذره با برهم‌کنش مناسب است که ترک ترجیح می‌دهد، در داخل ماتریس منتشر شود. می‌توان نتیجه گرفت، آستانه‌ای برای استحکام ناحیه میان‌فازی نانوذره-پلیمر وجود دارد که فراتر از آن، ذره نمی‌تواند جدا شود و انرژی شکست را افزایش دهد.

نتیجه‌گیری

نمونه‌های نانوکامپوزیتی POM/CB/TPU با مقدار ۰/۴۲٪ وزنی نانوذرات دوده و مقدارهای وزنی ۱۰، ۱۵ و ۲۰٪ پلی‌یورتان گرمانرم با روش قالب‌گیری تزریقی تولید و در آزمون کشش و ضربه قرار گرفتند. نتایج نشان داد، وجود نانوذرات دوده به افزایش ملایم هم‌زمان استحکام و مدول کشسانی و نیز افزایش شایان توجه مقاومت ضربه‌ای تا حدود ۲۳٪ نسبت به پلی‌استال خالص منجر شده است. افزایش مقاومت ضربه‌ای در مجاورت نانوذرات دوده، به تشکیل حفره‌های میکرونی در اطراف نانوذرات و جذب انرژی از این راه نسبت داده شد. افزودن فاز پلی‌یورتان گرمانرم تا ۲۰٪ وزنی، نیز به افزایش مقاومت ضربه‌ای و ازدیاد طول تا پارگی به ترتیب تا حدود ۱۵۴ و ۹۵٪ نسبت به پلی‌استال خالص منجر شد. افزون بر این، شکل‌شناسی شکست نمونه‌های نانوکامپوزیتی، سطح خشن‌تری نسبت به نمونه پلی‌استال خالص نشان داد. سازوکارهای استهلاک و جذب ضربه همچون ریزحفره‌ها، ترکچه‌زایی، لیفچه‌ای‌شدن و تغییرشکل پلاستیک در شکل‌شناسی شکست نمونه‌های نانوکامپوزیتی دیده شد. افزودن نانوذرات دوده با درصد‌های وزنی متفاوت به آمیخته POM/TPU

نواحی TPU پخش‌شده در پلیمر ماتریس و برهم‌کنش مناسب این نواحی با فاز ماتریس POM و تقویت‌کننده به تشدید جذب انرژی با استفاده از سازوکارهای تغییرشکل پلاستیک و ترکچه‌زایی منجر می‌شود. با توجه به شکل‌های ۵ (c)، (d) و (e)، افزودن پلی‌یورتان گرمانرم به گسترش نواحی تغییرشکل و ترکچه‌زایی منجر شده است. واضح است، احتمال ایجاد حفره میکروسکوپی به شرایط موضعی تنش بستگی دارد. حفره‌زایی در مواد به جزء حجم‌افزایی (dilatational component) از تانسور تنش نیاز دارد که این در حالت تنش سه‌محوری رخ می‌دهد و در نمونه‌های تحت کرنش صفحه‌ای یافت می‌شود [۴۵]. در پژوهش حاضر وجود فاز تردی همچون پلی‌استال، این موضوع را آسان می‌کند. با گسترش ترکچه‌زایی، لیفچه‌ها با کشیدن ماده از سطح تماس ماتریس-لیفچه و تحت تأثیر تنش موضعی در مرز لیفچه‌ها گسترش می‌یابند. در نهایت، با رسیدن به حد واماندگی، لیفچه‌های نیز دچار پارگی می‌شوند. از میان رفتن ظرفیت حمل بار لیفچه‌های پاره‌شده در شکل ۵ بدین معنی است که لیفچه‌های مجاور در معرض بار مضاعفی قرار می‌گیرند که این موضوع، در شرایط مشخصی، می‌تواند موجب واماندگی لیفچه، تشکیل ترک واقعی و در نهایت شکست شود. با وجود این، وجود فاز پلی‌یورتان گرمانرم، با گسترش تنش صفحه‌ای در نواحی لیفچه، حین بارگذاری پرسرعت، از تسلیم زود هنگام لیفچه و گسترش ترک ممانعت می‌کند.

شکل ۶، ریزنگار SEM سطح شکسته‌شده نمونه POM/CB را در



شکل ۶- ریزنگار SEM از سطح شکست نمونه POM/CB با بزرگ‌نمایی بیشتر.

Fig. 5. SEM micrograph of impact-fractured surfaces of POM/CB at higher magnifications.

افزایش استحکام آمیخته POM/TPU می‌تواند پژوهش راهگشایی در ادامه پژوهش حاضر باشد.

برای حفظ استحکام هم‌زمان با افزایش مقاومت ضربه‌ای، برای پژوهش‌های آتی پیشنهاد می‌شود. افزون بر این اصلاح سطحی نانوذرات دوده برای افزایش برهم‌کنش نانوذرات-پلیمر و در نتیجه

مراجع

1. Hashemi S., Elmes P., and Sandford S., Hybrid Effects on Mechanical Properties of Polyoxymethylene, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 45-58, 1997.
2. Churchward G. and Kosior E., *Know Your Plastics*, PIA, Melbourne, 1992.
3. Soltanzadeh Firooz Salari M., Shelesh-Nezhad K., and Mohsenzadeh R., Experimental Studies on Mechanical Properties and Thermal Behavior of Polyoxymethylene/CaCO₃ Nanocomposites, *Iran J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 62-51, 2014.
4. Mohsenzadeh R., Majidi H., Soltanzadeh M., and Shelesh-Nezhad K., Wear and Failure of Polyoxymethylene/Calcium Carbonate Nanocomposite Gears, *Proc. Inst. Mech. Eng. J: J. Eng. Tribol.*, **234**, 811-820, 2019.
5. Mohsenzadeh R. and Shelesh-Nezhad K., Experimental Studies on the Durability of PA6-PP-CaCO₃ Nanocomposite Gears, *J. Polym. Sci. Compos.*, **3**, 147-156, 2016.
6. Sahebian S., Zebajrad S., and Sajjadi S., The Effect of Temperature and Nano-sized Calcium Carbonate on Tensile Properties of Medium Density Polyethylene, *Iran J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **21**, 133-140, 2008.
7. Bhattacharya S., Kamal M., and Gupta R., *Polymeric Nanocomposites: Theory and Practice*, Munich, Germany, Hanser, 383, 2008.
8. Kong X., Chakravarthula S., and Qiao Y., Evolution of Collective Damage in a Polyamide 6-Silicate Nanocomposite, *Int. J. Solids Struct.*, **43**, 5969-5980, 2006.
9. Mohsenzadeh R., Shelesh-Nezhad K., and Chakherlou T., Experimental and Finite Element Analysis on the Performance of Polyacetal/Carbon Black Nanocomposite Gears, *Tribol. Int.*, 107055, 2021.
10. Kongkhlang T., Kousaka Y., Umemura T., Nakaya D., Thuamthong W., Pattamongkolchai Y., and Chirachanchai S., Role of Primary Amine in Polyoxymethylene (POM)/Bentonite Nanocomposite Formation, *Polymer*, **49**, 1676-1684, 2008.
11. Mohd-Ishak Z., Kusmono K., Chow W., Takeichi T., and Rochmadi R., Effect of Organoclay Modification on the Mechanical, Morphology, and Thermal Properties of Injection Molded Polyamide6/Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites, *PPS-24: The Polymer Processing Society 24th Annual Meeting*, Salerno, Italy, June 15-19, 2008.
12. Ghoreishy M.H.R., Firouzbakht M., and Naderi G., Effect of Carbon Black Blends on the Mechanical Properties of a Tread Compound for Passenger Radial Tires, *Sci. Technol.*, **26**, 45-56, 2013.
13. Lohar G.S. and Jogi B.F., Influence of Carbon Black (CB) on Mechanical Behaviour and Microscopic Analysis of Polypropylene (PP)/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Nanocomposites, *Procedia Manuf.*, **20**, 85-90, 2018.
14. Ciardiello R., Drzal L., and Belingardi G., Effects of Carbon Black and Graphene Nano-Platelet Fillers on the Mechanical Properties of Syntactic Foam, *Compos. Struct.*, **178**, 9-19, 2017.
15. Islam I., Sultana S., Kumer Ray S., Parvin Nur H., and Hossain M., Electrical and Tensile Properties of Carbon Black Reinforced Polyvinyl Chloride Conductive Composites, *C*, **4**, 15, 2018.
16. Huang J.C., Carbon Black Filled Conducting Polymers and Polymer Blends, *Adv. Polym. Technol.*, **21**, 299-313, 2002.
17. Gubbels F., Jérôme R., Teyssie P., Vanlathem E., Deltour R., Calderone A., Parente V., and Brédas J.-L., Selective Localization of Carbon Black in Immiscible Polymer Blends: A Useful Tool to Design Electrical Conductive Composites, *Macromolecules*, **27**, 1972-1974, 1994.
18. Zhang Q., Wang J., Zhang B.-Y., Guo B.-H., Yu J., and Guo Z.-X., Improved Electrical Conductivity of Polymer/Carbon Black Composites by Simultaneous Dispersion and Interaction-Induced Network Assembly, *Compos. Sci. Technol.*, **179**, 106-114, 2019.
19. Zhang B.-Y., Xu L., Guo Z.-X., Yu J., and Nagai S., Effects of Glass Fiber on the Properties of Polyoxymethylene/Thermoplastic Polyurethane/Multiwalled Carbon Nanotube Composites, *Polym. Compos.*, **38**, 1319-1326, 2017.

20. Tajima Y., Structure of Polyacetal Polymer Blends Filled with Carbon Black, *Kobunshi Ronbunshu*, **62**, 104-108, 2005.
21. Bagheri R., Takihamarouf B., and Motevalian A., Effect of Synergism on Fracture Toughness of an Epoxy-Based Blend Containing Recycled Rubber Particles, *Polym. Sci. Technol.*, **17**, 267-272, 2005.
22. Mortezaee M., Naveed Family M., and Mehrabzadeh M., On the Compatibility and Dynamic Vulcanization of POM/NBR Blends, *Polym. Sci. Technol.*, **14**, 159-164, 2001.
23. Chiang W.Y. and Huang C.Y., The Effect of the Soft Segment of Polyurethane on Copolymer-Type Polyacetal/Polyurethane Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 951-968, 1989.
24. Palanivelu K., Balakrishnan S., and Rengasamy P., Thermoplastic Polyurethane Toughened Polyacetal Blends, *Polym. Test.*, **19**, 75-83, 2000.
25. Uthaman R.N., Pandurangan A., and Majeed S.A., Mechanical, Thermal, and Morphological Characteristics of Compatibilized and Dynamically Vulcanized Polyoxymethylene/Ethylene Propylene Diene Terpolymer Blends, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 934-942, 2007.
26. Pielichowski K. and Leszczynska A., Structure-Property Relationships in Polyoxymethylene/Thermoplastic Polyurethane Elastomer Blends, *J. Polym. Eng.*, **25**, 359-373, 2005.
27. Mehrabzadeh M. and Rezaei A.D., Study on Physical and Mechanical Properties, Thermal Behaviour and Morphology of Polyacetal and Polyurethane Thermoplastic Elastomer Blends, *Polym. Sci. Technol.*, **13**, 139-147, 2000.
28. Chiang W.Y. and Lo M.S., Properties of Copolymer-Type Polyacetal/Polyurethane Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1685-1700, 1988.
29. Kumar G., Arindam M., Neelakantan N., and Subramanian N., Stress Relaxation Behavior of Polyacetal-Thermoplastic Polyurethane Elastomer Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 2209-2216, 1993.
30. Mehrabzadeh M. and Rezaie D., Impact Modification of Polyacetal by Thermoplastic Elastomer Polyurethane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 2573-2582, 2002.
31. Mousavi M.R., Tehran A.C., and Shelesh-Nezhad K., Study on Morphology, Mechanical, Thermal and Viscoelastic Properties of PA6/TPU/CNT Nanocomposites, *Plast. Rubber Compos.*, **49**, 400-413, 2020.
32. Tehran A.C., Shelesh-Nezhad K., and Barazandeh F.J., Mechanical and Thermal Properties of TPU-Toughened PBT/CNT Nanocomposites, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **32**, 815-830, 2019.
33. Kahraman Y., Özdemir B., Kılıç V., Goksu Y.A., and Nofar M., Super Toughened and Highly Ductile PLA/TPU Blend Systems by In Situ Reactive Interfacial Compatibilization Using Multifunctional Epoxy-Based Chain Extender, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 50457, 2021.
34. Nuez L., Jacquot P.-B., Léger R., Ienny P., and Perrin D., Improved Tear Resistance by Low Environmental Impact Coupling of Plasma Reactive and Additive Treatment of a TPU/PET Coated Fabric, *J. Ind. Text.*, 2021. DOI: org/10.1177/15280837211038852
35. Hosseinabadi M., Ghetmiri M., Dindarloo A.S., and Jahani Y., Polyacetal/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene/Thermoplastic Polyurethane Blends and Their Nanocomposites Morphological and Rheological Behavior as a Tertiary Blend, *Polym. Sci., Series A*, **60**, 816-827, 2018.
36. Yang J., Yang W., Wang X., Dong M., Liu H., Wujcik E.K., Shao Q., Wu S., and Ding T., Synergistically Toughening Polyoxymethylene by Methyl Methacrylate-Butadiene-Styrene Copolymer and Thermoplastic Polyurethane, *Macromol. Chem. Phys.*, **220**, 1800567, 2019.
37. Domingues F.S., Geraldino H.C.L., Freitas T.K.F.d.S., de Almeida C.A., Figueiredo F.F.d., and Garcia J.C., Photocatalytic Degradation of Real Textile Wastewater Using Carbon Black-Nb₂O₅ Composite Catalyst under UV/Vis Irradiation, *Environ. Technol.*, **42**, 2335-2349, 2021.
38. Kemal I., Whittle A., Burford R., Vodenitcharova T., and Hoffman M., Toughening of Unmodified Polyvinylchloride Through the Addition of Nanoparticulate Calcium Carbonate, *Polymer*, **50**, 4066-4079, 2009.
39. Fu S.-Y., Feng X.-Q., Lauke B., and Mai Y.-W., Effects of Particle Size, Particle/Matrix Interface Adhesion and Particle Loading on Mechanical Properties of Particulate-Polymer Composites, *Compos. B: Eng.*, **39**, 933-961, 2008.
40. Xie X.-L., Liu Q.-X., Li R.K.-Y., Zhou X.-P., Zhang Q.-X., Yu Z.-Z., and Mai Y.-W., Rheological and Mechanical Properties of PVC/CaCO₃ Nanocomposites Prepared by In Situ Polymerization, *Polymer*, **45**, 6665-6673, 2004.
41. Deshmane C., Yuan Q., and Misra R., On the Fracture Characteristics of Impact Tested High Density Polyethylene-Calcium Carbonate Nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. A*, **452**, 592-601, 2007.

42. Mehrabzadeh M. and Rezaei A.D., Study on Physical and Mechanical Properties, Thermal Behaviour and Morphology of Polyacetal and Polyurethane Thermoplastic Elastomer Blends, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **13**, 139-147, 2000.
43. Zhang Q.-X., Yu Z.-Z., Xie X.-L., and Mai Y.-W., Crystallization and Impact Energy of Polypropylene/CaCO₃ Nanocomposites with Nonionic Modifier, *Polymer*, **45**, 5985-5994, 2004.
44. Stan F., Sandu L.I., and Fetecau C., Effect of Processing Parameters and Strain Rate on Mechanical Properties of Carbon Nanotube-Filled Polypropylene Nanocomposites, *Compos. B: Eng.*, **59**, 109-122, 2014.
45. Deblieck R.A., Van Beek D., Remerie K., and Ward I.M., Failure Mechanisms in Polyolefines: The Role of Crazing, Shear Yielding and the Entanglement Network, *Polymer*, **52**, 2979-2990, 2011.
46. Tanniru M. and Misra R., On Enhanced Impact Strength of Calcium Carbonate-Reinforced High-Density Polyethylene Composites, *Mater. Sci. Eng., A*, **405**, 178-193, 2005.
47. Hadal R., Yuan Q., Jog J., and Misra R., On Stress Whitening during Surface Deformation in Clay-Containing Polymer Nanocomposites: A Microstructural Approach, *Mater. Sci. Eng., A*, **418**, 268-281, 2006.