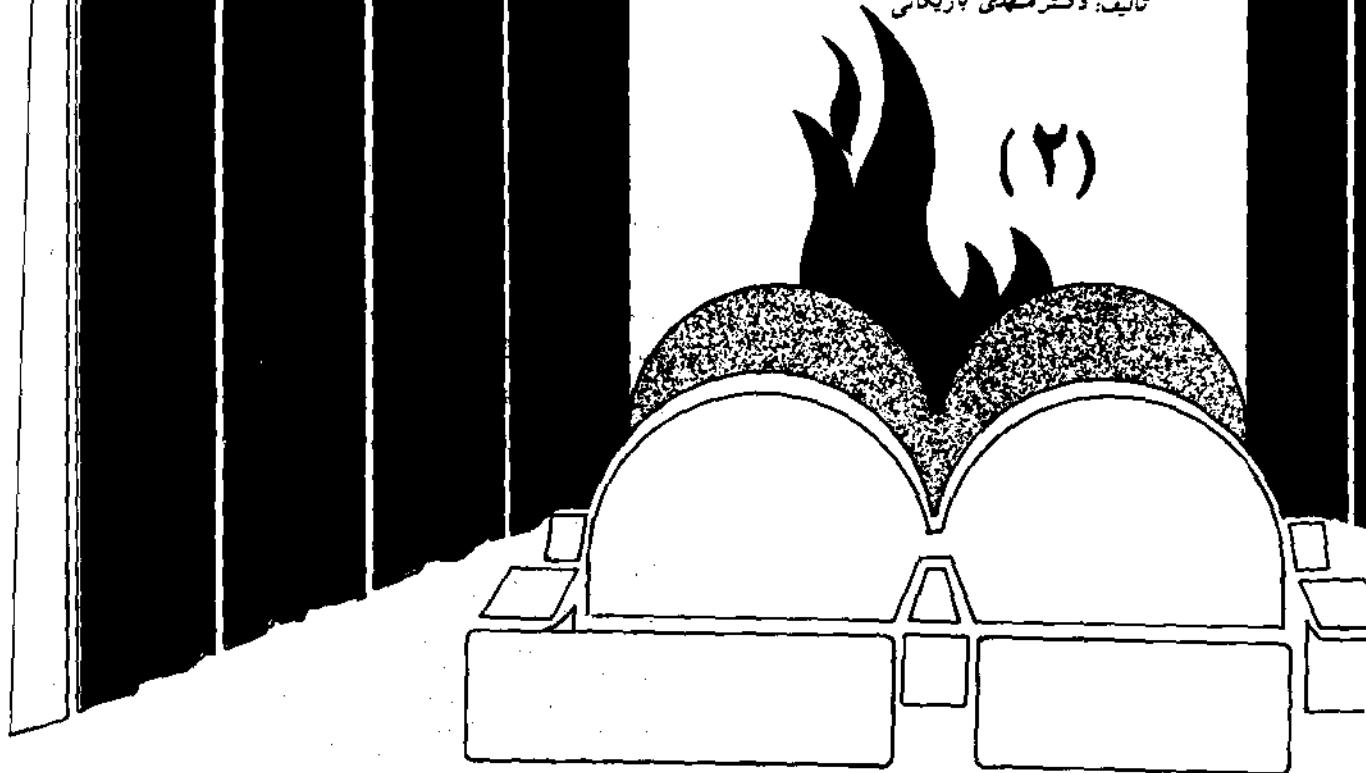


پایداری حرارتی الاستوهرهای پلی‌یورتان

Thermal Stability of Polyurethane Elastomers (2)

تألیف: دکتر مهدی باریکانی

(۲)



واژه‌های کلیدی:

پلی‌یورتانها، پایداری حرارتی، پایداری حرارتی پلی‌یورتانها، اثر مواد تشکیل دهنده، اثر پیوندهای عرضی، اثر نسبت‌های مولی

اثر ساختاری دی‌ایزو‌سیاناتها
دی‌ایزو‌سیاناتها که در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفته‌اند
عبارت اند از: ۱ و ۲—سیکلوهگزان دی‌ایزو‌سیانات (CHDI)، پارافین
دی‌ایزو‌سیانات (PPDI)، ۴ و ۵—دی‌فنیل‌متان دی‌ایزو‌سیانات (MDI)،
۶ و ۷—دی‌سیکلوهگزیل‌متان دی‌ایزو‌سیانات (H₁₂MDI) و مخلوط
ایزومرهای ۲ و ۴ و ۲ و ۶—تولوئن دی‌ایزو‌سیانات (TDI) با نسبت
مولی ۸۰ به ۲۰.

مطالعات انجام شده در مورد پایداری حرارتی الاستوهرهای پلی‌یورتان نشان داده است که ماهیت مولاد تشکیل دهنده آنها در تقویت این پایداری بسیار مؤثرند. بنابراین در این مبحث ابتدا اثر ساختاری مولاد تشکیل دهنده پلی‌یورتان الاستوهرهای از دی‌ایزو‌سیاناتها، زنجیر افزاینده‌ها و هجده تن اثر نسبت مولی هر یک از آنها را بر پایداری حرارتی مورده مطالعه و بررسی قرار می‌دهیم. سپس به تصریح دیگر عوامل موثر بر پایداری حرارتی مثل تعداد و انواع پیوندهای عرضی و تأثیر حلقوهای ایزو‌سیانورات می‌پردازیم.

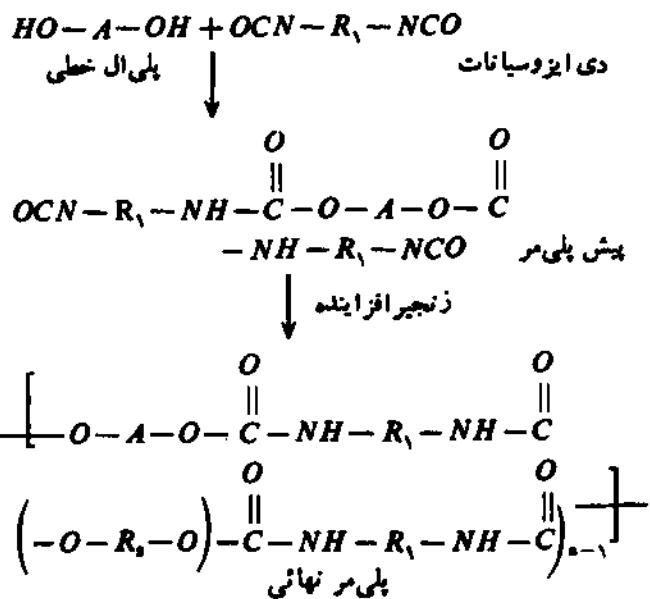
Key Words: Polyurethanes, Thermal Stability, Thermal Stability of Polyurethanes, Effect of Raw Materials, Effect of Crosslinking, Effect of Molar Ratios

پلی کاپرولاکتون با وزن مولکولی ۲۰۰۰ به عنوان پلی ال ۱ و ۴ - بوتان دی ال نیز به عنوان زنجیر افزاینده مورد استفاده قرار گرفته در ضمن هر دو ترکیب حداقل به مدت یک ساعت قبل از سنتز در دمای ۸۰°C و تحت خلاء گازگیری و رطوبت گیری شدند. جدول شماره ۱ مواد مورد استفاده در این بررسی را نشان می‌دهد.

جدول ۱ - مواد مورد استفاده در سنتز فرمولیتی الاستورمرهای پلی بورتان

فروشنده	وزن مولکولی	فرمول شیمیایی	علامت اختصاری	قام مواد
Interox Chemical	۴۰۰	$HO[(CH_2)_5-C-O-]_n-R-[O-C(CH_2)_5-OH]$	Capa 225	پلی کاپرولاکتون
Akzo Chemie	۱۶۶		CHDI	ترانس-۱ و ۲-سیکلوهگزان-۱ ایزو سیانات
Akzo Chemie	۱۹۰	$OCN-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$	PPDI	پارافین هی ایزو سیانات
Bayer	۲۵۰	$OCN-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$		۲ و ۴ - چن فنیل متان هی ایزو سیانات
Bayer	۲۷۱	$OCN-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$		۲ و ۴ - چن سیکلوهگزال متان هی ایزو سیانات
Bayer	۱۷۴			تولوئن هی ایزو سیانات (ایزو مراعی ۲ و ۴ و ۲ و ۶)
GAF	۹۰	$HO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$		۱ و ۴ - بوتان هی ال

سنتز



شکل ۱ - روش پلی مری مورد استفاده در سنتز الاستورمرهای پلی بورتان

سنتز تمام پلیمرها به روش پیش پلی مری انجام شد. بدین ترتیب که دی ایزو سیاناتها را به پلی ال ذوب شده در یک ظرف پلی مر شدن، اضافه می‌کنیم و ظرف را در حمام روغن ۱۲۰°C قرار می‌دهیم. در ضمن یک جریان خفیف گاز نیتروژن خشک نیز در ظرف پلی مر شدن جریان دارد و مخلوط به طور مداوم توسط یک همزدن هم زده می‌شود. همزدن این مخلوط بر حسب نوع ایزو سیانات و میزان فعالیت آن به مدت ۳۰ تا ۹۰ دقیقه ادامه می‌یابد. سپس با افزودن زنجیر افزاینده ۱ و ۴ - بوتان دی ال خشک به پیش پلی مر به دست آمده واکنش را خاتمه می‌دهیم (شکل ۱). پس از توزیع یکنواخت رنگ در مخلوط که نشانه مخلوط شدن کامل مواد با یکدیگر است عمل ریخته گری مخلوط حاصل را در یک ظرف آلمونیمی صاف و صیقلی که به ماده جدا کننده نیز آگشته شده است انجام می‌دهیم تا صفحه‌ای به ضخامت ۲ میلی متر به دست آید. پس از عمل ریخته گری ظرف را در یک کوره بادمای ۱۲۰°C و به مدت ۲۰ تا ۲۴ ساعت قرار می‌دهیم تا واکنش پلی مر شدن کامل شود. صفحات به دست آمده را به مدت حداقل یک هفته در دمای اطلق و رطوبت نسبی حدود ۶۰ درصد نگهداری می‌کنیم و سپس آنها را مورد مطالعه و آزمایش قرار می‌دهیم.

تعریف می‌کنیم، نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که پلی‌پورتانهای برپایه CHDI نسبت به بقیه پلی‌پورتانها از پایداری حرارتی بالاتری برخوردارند به این ترتیب که کاهش مدول در پلی‌پورتانهای برپایه CHDI براساس فرمول فوق از دمای 181°C شروع می‌شود و شروع این کاهش در پورتانهای برپایه H_{12}MDI در حدود دمای 100°C اتفاق می‌افتد. کاهش مدول پلی‌پورتانهای تهیه شده از بقیه دی‌ایزوسیاناتها، در حد فاصل بین این دو دما قرار می‌گیرد. براساس نتایج به دست آمده ترتیب زیر در مورد پایداری حرارتی پورتانها بر حسب نوع دی‌ایزوسیانات برقرار است:

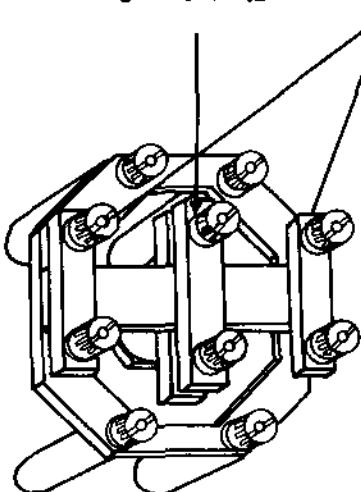
CHDI > PPDI > MDI > TDI > H_{12}MDI

افزایش پایداری حرارتی

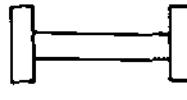
برای این منظور نمونه مورد آزمایش را به صورت یک نوار چهارگوش و با ابعاد $40 \times 10 \times 2$ میلی‌متر تهیه می‌کنیم و آن را تحت تغییر شکل رفت و برگشتی توسط دستگاه قرار می‌دهیم (شکل ۲). سپس با تغییر دما تغییرات E (Storage modulus) و تازه‌اند δ (Tan δ) را ثبت می‌کنیم. با استفاده از این اطلاعات بدست آمده پایداری حرارتی پلی‌پورتان را با یکدیگر مقایسه می‌کنیم. اندازه گیری DMTA در فرکانس ۱ هرتز و گستره دمایی $140 - 20^{\circ}\text{C}$ انجام گردید و سرعت گرم کردن نمونه 4°C در دقیقه بود.

بست نابت
تغییرات ابهانی نمونه می‌شود

بست نابت



(ب)



بست نابت



بدون تغییر

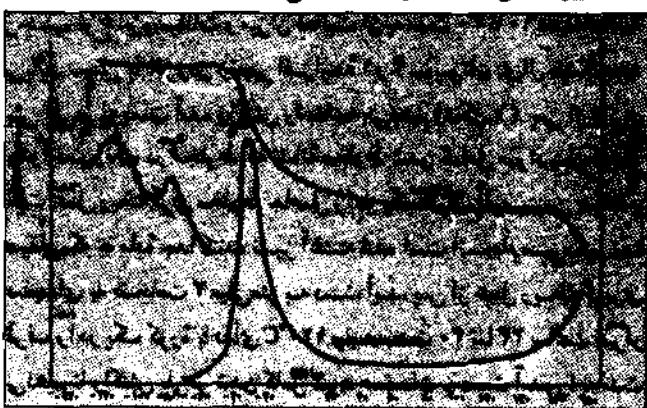


نمونه تغییر شکل یافته

(الف)

شکل ۲ الف - تغییر شکل رفت و برگشتی نمونه‌ها - ب - نمونه پورتان بسته شده در دستگاه DMTA جهت آزمایش

ذکر این نکته نیز مهم است که در مورد پلی‌پورتانهای برپایه H_{12}MDI ، مدول در ناحیه لاستیک تابت نمی‌ماند و مربوطاً به سیر نزولی خود ادامه می‌دهد در صورتی که در پلی‌پورتانهای برپایه CHDI در گستره دمایی $+20^{\circ}\text{C} + 180^{\circ}\text{C}$ تابت می‌ماند. در دمای بالاتر از 140°C پلی‌پورتان شود شده و مجدداً کاهش مدول شروع می‌شود تا اینکه پلی‌پورلاندی می‌گردد. تمام پلی‌پورتانهای تهیه شده رفتار حرارتی کلی فوق را از خود نشان می‌دهند.



شکل ۳ - نمونه‌ای از ترمومگرام DMTA برای الاستومرهای پلی‌پورتان در فرکانس ۱ هرتز و سرعت گرم کردن 4°C در دقیقه.

یک نمونه از ترمومگرام DMTA مربوط به الاستومرهای پلی‌پورتان در شکل ۳ نشان داده شده است. مدول در حوالی دمای گذر شیشه‌ای (T_g) سریعاً کاهش می‌یابد و پس از وارد شدن به ناحیه لاستیکی تا حدود دمای 140°C تابت می‌ماند. در دمای بالاتر از 140°C پلی‌پورتان شود شده و مجدداً کاهش مدول شروع می‌شود تا اینکه پلی‌پورلاندی می‌گردد. تمام پلی‌پورتانهای تهیه شده رفتار حرارتی کلی فوق را از خود نشان می‌دهند.

اثر ساختاری دی‌ایزوسیاناتها برپایداری حرارتی
اثر ساختار شبیهای دی‌ایزوسیاناتهای مختلف را برپایداری حرارتی الاستومرهای پورتان، با مقایسه پایداری الاستومرهای مختلف را برپایداری از پنج نوع مختلف دی‌ایزوسیانات بررسی کردیم. نکه قابل توجه اینکه تنها عامل منفرد در این نوع الاستومرهای حصر فاً نوع دی‌ایزوسیانات است. فرمول پایه‌ای که جهت تهیه الاستومرهای مربوطه به کار برده شد شامل Capa225/Diisocyanate/1,4-BD با نسبت مولی 1:1:2.6:1 بود. نتایج حاصل از این بررسی در جدول ۲ و شکل ۴ ارائه شده است. دمایی را که در آن Loge به طور مشخص تغییر می‌کند به عنوان حد پایداری الاستومرهای

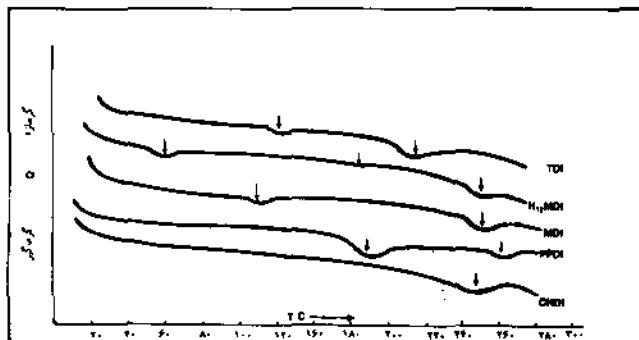
جدول ۲ - بالاترین دمایی که مقدار LogE برای پورتان الاستر مرحله تهیه شده ثابت می‌ماند.

دما °C	$\log E$ (N/m ²)	نوع دی ایزو سیانات	شماره نمونه
۱۸۱	۷/۴	CHDI	B63
۱۵۵	۷/۱	PPDI	B125
۱۵۰	۶/۴	MDI	B138
۱۲۵	۶/۱	TDI	B135
۱۰۰	۶/۲	H ₁₂ MDI	B134

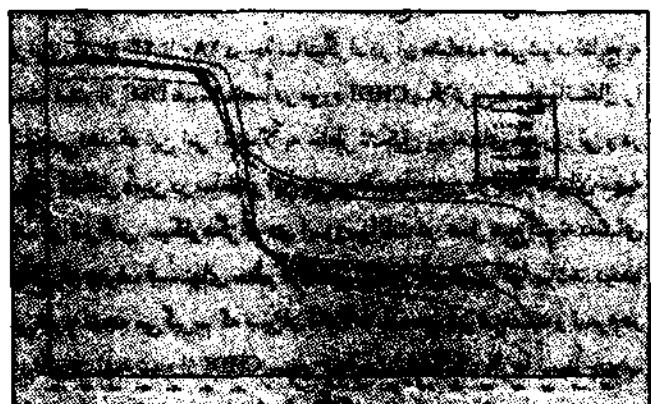
شکل ۵ - رابطه دمایی $\tan \delta$ در مورد پلی پورتanhای تهیه شده از دی ایزو سیاناتهای مختلف.

DSC مطالعات

اسکن (Scan) DSC مربوط به پلی پورتanhای تهیه شده از دی ایزو سیاناتهای مختلف در شکل ۶ نشان داده شده است. پیکانهای نشان داده شده در شکل مشخص کننده دماهای انتقال هستند. جدول ۳ نسیز (Endotherm) موقعیت این نقاط را مشخص می‌سازد. نقاط جذب گرمایی (Relaxation Peak) مشاهده شده در دماهای بالاتر از دمای اطاق مربوط به قسمتهای سخت تشکیل دهنده پلی پورتان است. دمایی را که اولین جذب گرمایی، پس از دمای اطاق در آن اتفاق می‌افتد به عنوان حد پایداری حرارتی انتخاب کرده‌ایم.



شکل ۶ - اسکن DSC پلی پورتanhای تهیه شده از دی ایزو سیاناتهای مختلف



شکل ۷ - $\log E$ چند نمونه پلی پورتان به منظور نشان دادن او تباطط پایداری حرارتی با ساختار دی ایزو سیانات در آنها.

شکل ۵، تازه‌ترین ۸ مربوط به پلی پورتanhای مختلف را نشان می‌دهد این پلی‌مرها که تنها نوع دی ایزو سیانات آنها متفاوت است هر کدام دارای سه پیک آسایش (Relaxation Peak) هستند که با علامتهای ۶، ۷، ۸، ۹ نشان داده شده‌اند. اثر کلی ساختار دی ایزو سیاناتها در تغییر فاز اصلی مشاهده می‌شود که در گستره دمایی ۱۵ - ۲۵°C - تا ۷۰°C - صورت مسی گیرد (جدول ۳). به هر حال پلی پورتanhای تهیه شده از CHDI در مقایسه با پلی پورتanhای تهیه شده از بقیه دی ایزو سیاناتها در دماهای پایین خواص بهتری از خود نشان می‌دهند. قابل ذکر است که اندازه پیکهای ۶، ۷، ۸، ۹ بکوچکر از ۱۰ است.

جدول ۳ - دمای گذر α در مورد پلی پورتanhای که از دی ایزو سیاناتهای مختلف تهیه شده‌اند.

نوع دی ایزو سیانات	شماره نمونه	نمای گذر α	نمای گذر β	دما °C	$\tan \delta$	دما °C	$\tan \delta$	دما °C
CHDI	B63	- ۲۳	- ۷۸	- ۷۸	۰/۰۴۵	- ۲۰	۰/۰۷۵	- ۷۸
PPDI	B125	- ۲۰	- ۷۸	- ۷۸	۰/۰۴۰	- ۱۵	۱/۱	- ۷۸
MDI	B138	- ۱۵	- ۷۸	- ۷۸	۰/۰۴۷	- ۲۱	۱	- ۷۸
TDI	B135	- ۲۱	- ۷۸	- ۷۸	۰/۰۴۲	- ۲۲	۰/۰۷۵	- ۷۸
H ₁₂ MDI	B134	- ۲۲	- ۷۸	- ۷۸	۰/۰۴			

خلاصه نتایج به دست آمده از اثر ساختار شیمیایی دی ایزو سیاناتها بر پایداری حرارتی پلی بورتانها را می توان چنین بیان کرد:

- بررسی اثر ساختار شیمیایی پنج دی ایزو سیانات مختلف Capa225 بر پایداری حرارتی پلی بورتان تهیه شده از آنها با فرمول عمومی $\text{Diisocyanate}/1,4\text{-BD}$ و نسبت مولی $1/2.6/1$ نشان داد که پلیمرهای تهیه شده از CHDI از پایداری حرارتی بالاتری نسبت به بقیه برجوردارند و ترتیب قرار گرفتن آنها بر حسب پایداری حرارتی چنین است:



۲ - مقدار $\log E$ در پلی بورتانهای تهیه شده از ترانس سیکلو هگزان دی ایزو سیانات ثابت مانده و هیچ گونه کاهشی در اثر دما و افزایش آن از 23°C تا 180°C درجه سانتیگراد در آن مشاهده نمی شود. نتایج به دست آمده از DSC هم مشخصاً در مورد CHDI بالاترین دمای انتقال را نشان می دهد که این امر احتمالاً به خاطر تشکیل پیوندهای هیدروژنی و در می آن تشکیل دُمین در ساختار این پلیمرهای است. چون در بورتانهای تهیه شده از ترانس سیکلو هگزان دی ایزو سیانات در عمل هیچ گونه دمای انتقال که معرف قسمتهای منظم کوتاه در زنجیر پلی مری آنها باشد، دیده نمی شود نتیجه می گیریم که میزان اختلاط قسمتهای سخت و سرم در بورتانهای تهیه شده از CHDI بسیار کم است و تفکیک فازها فازها نسبتاً خوب و قسمتهای سخت در ساختارهای دُمین متمرکز شده اند.

در جدول ۴ دمای انتقال برای سیستمهای مختلف پلی مر آمده است. این اطلاعات نشان می دهند که بورتانهای تهیه شده از CHDI دارای بالاترین پایداری حرارتی هستند. اولین عمل گرماگیر مشاهده شده در دمای بالاتر از دمای اطاق که با شماره (I) مشخص شده است مربوط به شکسته شدن قسمتهای منظم کوتاه و دومین نقطه جذب گرمایی (II) مربوط به شکسته شدن قسمتهای منظم بلند موجود در میکرو فازهای سخت می باشد. دمای انتقال بعدی (III) مربوط به ذوب شدن قسمتهای سخت میکرو کریستالی است.

جدول ۴ - دمای انتقال (بالاتر از دمای اطاق) پلی بورتان الاستو مر های تهیه شده از دی ایزو سیاناتها مختلف

شماره نمونه شماره نمونه	دمای انتقال			نوع دی ایزو سیانات	نوع دی ایزو سیانات
	III	II	I		
B135	۲۱۵	۱۹۲	-	TDI	TDI
B134	۲۵۰	۱۸۵	A0	H ₁₂ MDI	H ₁₂ MDI
B138	۲۵۰	۱۳۰	-	MDI	MDI
B135	۲۶۱	۲۲۱	۱۹۰	PPDI	PPDI
B63	۲۹۹	-	-	CHDI	CHDI

نتیجه گیری

با ذکر این نکه که روش DMTA بسیار یک روش سریع شناسایی تغییرات مدول در یک گستره وسیع دمایی شناخته شده است.

جدول ۵

فروشنده	ردیف موکولی	فرمول شیمیایی	ملات احصاری	نمای مول
Interox Chemical	۱۰۰۰		Capa 225	پلی کاپرو لاکتون
Akzo Chemie	۱۶۶		CHDI	ترانس اد - سیکلو هگزان دی ایزو سیانات
Bayer	۷۹۷		H ₁₂ MDI	۲ و ۳ - دی سیکلو هگزیل متان دی ایزو سیانات
Bayer	۱۷۷		TDI	تولوئن دی ایزو سیانات
GAF	۹۰		1,4-BD	۱ و ۲ - بوتان دی ال
Akzo Chemie	-		T220	دی کاربورو توکسی اتیل کلرید قلع

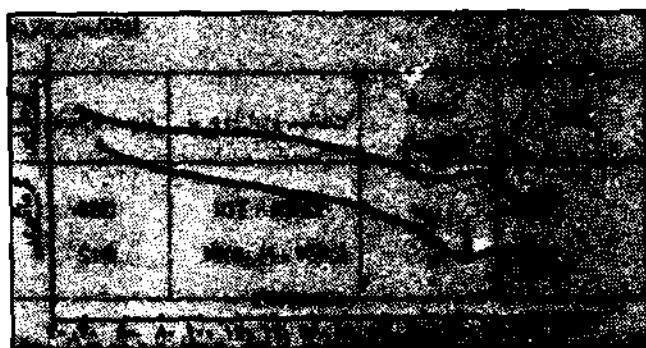
اثر نسبت‌های مولی بر پایداری حرارتی

برای نشان دادن اثرات نسبت‌های مولی مختلف پسلی ال-دی ایزوسیانات بر پایداری حرارتی الاستومرهای پلی بورتان الاستومرهای به همان روش سنتز قابلی و براساس فرمولیندی Polyol/CHDI/1,4-BD با نسبت‌های مولی ۱:۱:۲:۲ و ۱:۳:۲ سنتز و مورد بررسی قرار گرفته‌اند. مواد مورد استفاده در جدول ۵ نشان داده شده‌اند.

DMTA مطالعات

در این مطالعات با بررسی رفتار دینامیکی، مکانیکی پلیمرهای تهیه شده در یک گستره دماهی معین مقایسه آنها و انتخاب نفعه شروع تغییرات مشخص LogE به عنوان حد پایداری حرارتی اثرات نسبت‌های مولی بر پایداری حرارتی پلی بورتانها مطالعه شد (شکل ۷).

مشاره نمونه	بلی ال	میانه زنجیر	نسبت مولی دمای انتقال	سیانات افزاینده	دما (°C)
		1,4-BD	CHDI	Capa225	222
		1,4-BD	CHDI	Capa 225	228

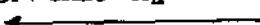
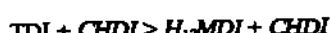


شکل ۸ – اسکن DSC پلی بورتان الاستومر تهیه شده از /CHDI/ 1,4 – BD با نسبت‌های مولی مختلف

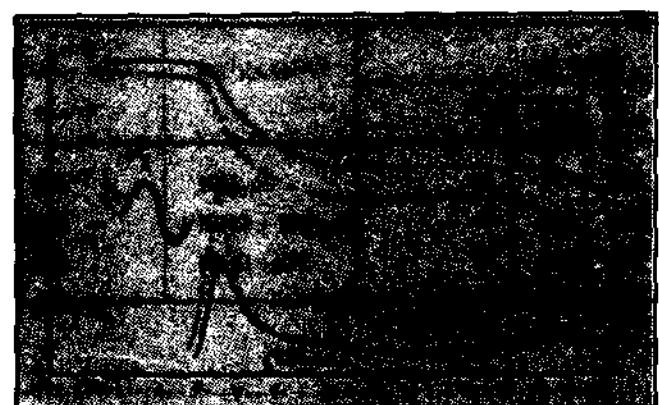
اثر ساختاری مخلوط دی ایزوسیاناتها بر پایداری حرارتی در این بررسی دی ایزوسیانات CHDI به عنوان یک دی ایزوسیانات همراه با TDI و H₁₂MDI به کار برده شد و اثر آن بر پایداری حرارتی پلی بورتان تولید شده مورد بررسی قرار گرفت.

DMTA مطالعات

نتایج مطالعات انجام شده توسط DMTA در شکل ۹ و جدول ۸ نشان داده شده‌اند. اطلاعات به دست آمده نشان می‌دهند که به کارگیری CHDI به عنوان یک دی ایزوسیانات کمکی در بورتانهای تهیه شده از H₁₂MDI و TDI باعث افزایش پایداری حرارتی آنها می‌گردد و بورتانهای تهیه شده از ایزوسیانات H₁₂MDI + CHDI در مقایسه با H₁₂MDI + TDI بسیار پایداری‌تر بودند.



افزایش پایداری حرارتی



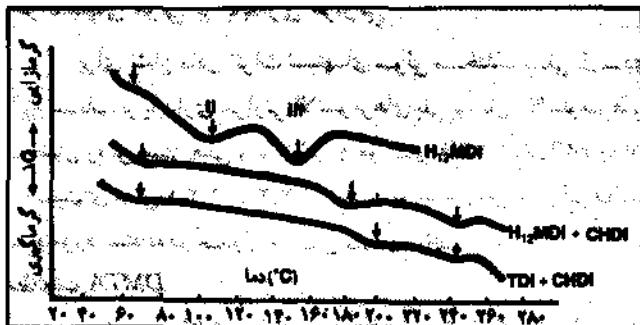
نتایج به دست آمده نشان داد که با افزایش نسبت مولی، پایداری حرارتی افزایش می‌یابد (جدول ۶). و این افزایش در پلی بورتان با نسبت مولی ۱:۲:۲ حدود ۲۰ °C بالاتر از پلی بورتان با نسبت مولی ۱:۲:۱ است. دلیل افزایش پایداری حرارتی به علت افزایش قسمتهای سخت در زنجیر پلی بورتان مربوطه است. نسبت‌های مولی بیشتر از ۱:۲:۲ به دلیل سخت شدن پلی مر و خارج شدن آن از حالت الاستومری مورد بررسی قرار نگرفت. در این بررسی همچنین ملاحظه شد که ارتفاع Tanδ با افزایش نسبت مولی کاهش می‌یابد.

جدول ۶ – بالاترین دمایی که در آن مقدار LogE با تغییرات نسبت مولی نبات من ماند

TG	LogE (N/m ²)	نسبت مولی
160	7/7	۱/۲/۱
180	7/6	۱/۳/۲

DSC مطالعات

مطالعات DSC نیز نشان دهنده افزایش پایداری حرارتی با افزایش نسبت مولی است. دمای انتقال مربوط به قسمتهای سخت که مشخص

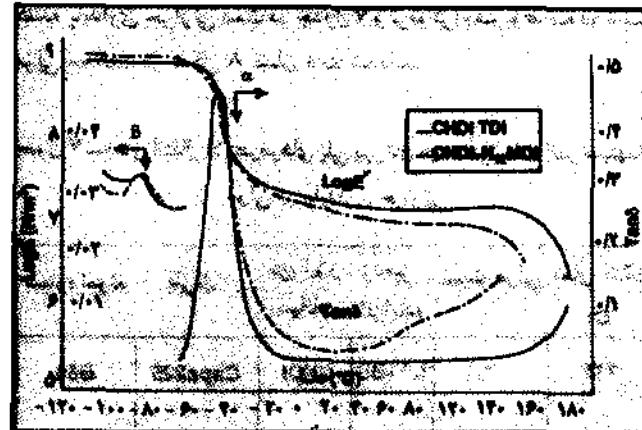


شکل ۹ - اسکن مربوط به DSC جهت نشان دادن اثر CHDI بر دمای انتقال الاستومرهای پورتان تهیه شده از مخلوط دی ایزوسیاناتها

جدول ۹ - دمای انتقال پورتان الاستومرهای تهیه شده از مخلوط دی ایزوسیاناتها جهت نشان دادن اثر CHDI بر دمای انتقال

دمای انتقال			دی ایزوسیانات	شماره نمونه
III	II	I		
۱۰۷	۱۰۴	۶۲	H ₁₂ MDI	B27
۲۲۲	۱۸۳	۷۰	H ₁₂ MDI + CHDI	B12
۲۲۲	۱۹۶	۶۷	TDI + CHDI	B38

ادامه دارد...



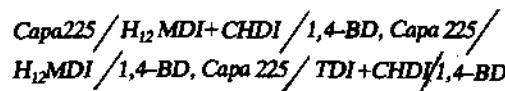
شکل ۱۰ - جهت نشان دادن رابطه پایداری حرارتی با ساختار مخلوط دی ایزوسیاناتها

T (°C)	LogE (N/m²)	نوع دی ایزوسیانات	شماره نمونه
۱۵۵	۷/۴	CHDI + TDI	B38
۱۳۰	۷	CHDI + H ₁₂ MDI	B12

جدول ۸ - بالاترین دمایی که در آن مقدار LogE در مورد پلی پورتان الاستومرهای ثابت میماند. وقتی که مخلوط دی ایزوسیاناتها به کار برده شده است.

DSC مطالعات

شکل ۱۰ نشان دهنده نمودارهای به دست آمده از مطالعات DSC در مورد سه سری از پلی پورتانها با فرمولبندی

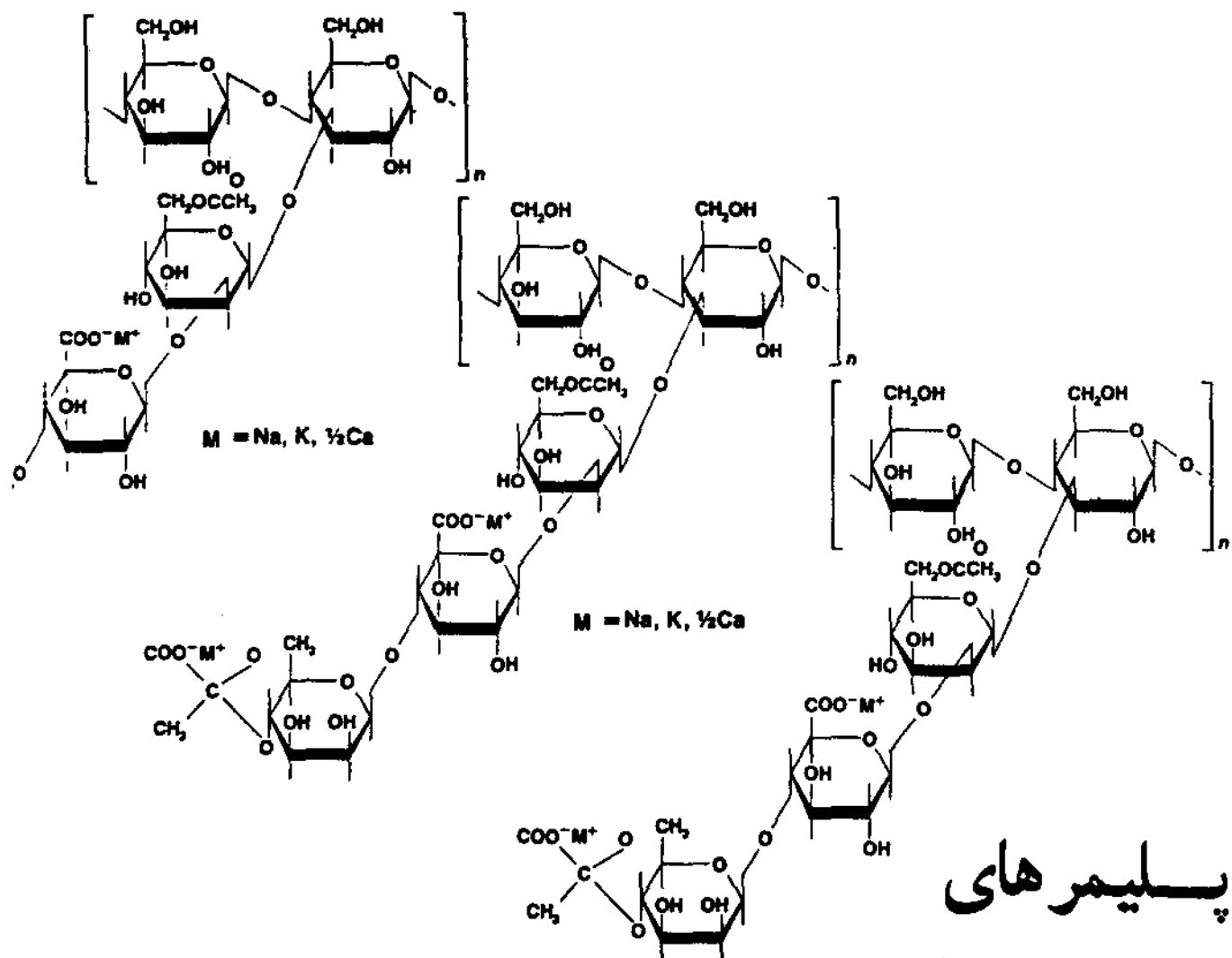


و با نسبت مولی ۱/۲/۲ است و پیکانها موقعيت دمای انتقال را در آنها نشان می‌دهند. این دمایهای انتقال در جدول ۹ تیز آورده شده‌اند، با توجه به اطلاعات به دست آمده ملاحظه می‌شود که پایداری حرارتی پلی سر تهیه شده از مخلوط H₁₂MDI + CHDI بیشتر از پایداری حرارتی پلی سر تهیه شده از H₁₂MDI است که این امر تیز مؤید اثر مثبت CHDI بر پایداری حرارتی است و ترتیب پایداری حرارتی الاستومرهای تهیه شده بر حسب نوع دی ایزوسیانات چنین است:



افزایش پایداری حرارتی





پلیمرهای کربوهیدرات:

موادی طبیعی

با کارکردی عالی (۱)

Carbohydrate Polymers:

Nature's High-performance Materials.

By: R. H. Marchessault, Chem Tech September 1984.

Trans: O. Rabbani.

ترجمه: دکتر عنبر ربانی

واژه‌های کلیدی:

کربوهیدرات، گلیکانها، سلولز، اگزوبولی ساکارینها، صفحه گرانین، صورت پندی گلیکانها

Key Words:

Carbohydrates, Glycans, Cellulose, Exopoly Saccharides, Xanthan Gum, Glycans Conformation