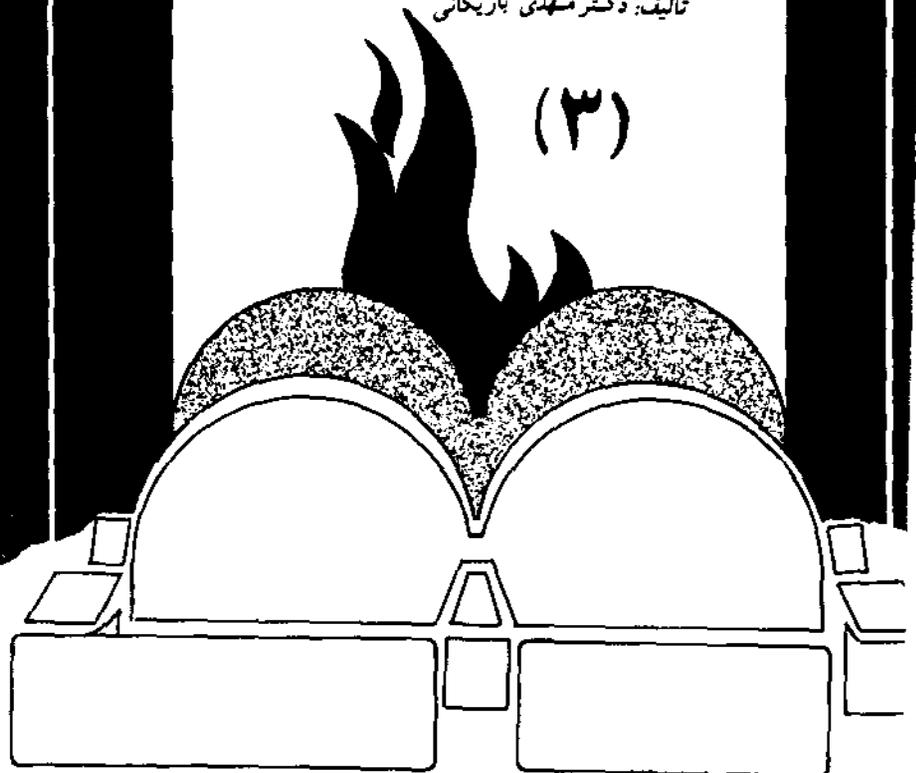


پایداری حرارتی الاستومرهای پلی یورتان

Thermal Stability of Polyurethane Elastomers (3)

تألیف: دکتر مهدی باریکانی



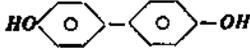
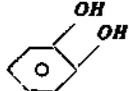
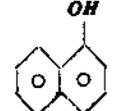
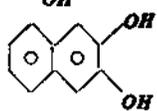
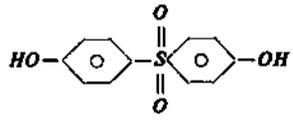
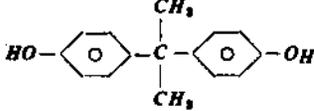
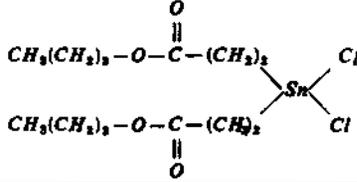
واژه‌های کلیدی:

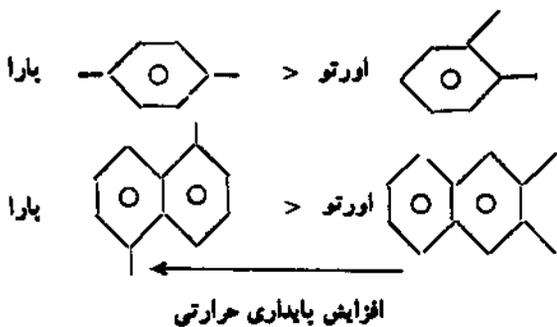
پلی یورتانها، پایداری حرارتی، پایداری حرارتی پلی یورتانها، اثر مواد تشکیل دهنده، اثر پیوندهای عرضی، اثر نسبتهای مولی

مطالعات انجام شده در مورد پایداری حرارتی الاستومرهای یورتان نشان داده است که ماهیت مواد تشکیل دهنده آنها در تقویت این پایداری بسیار مؤثرند. بنابراین در این مبحث ابتدا اثر ساختاری مواد تشکیل دهنده پلی یورتان الاستومرها اعم از دی ایزوسیاناتها، زنجیر همزاینده‌ها و همچنین اثر نسبت مولی هر یک از آنها را بر پایداری حرارتی مورد مطالعه و بررسی قرار می‌دهیم. سپس به تشریح دیگر عوامل مؤثر بر پایداری حرارتی مثل تعداد و انواع پیوندهای عرضی و تاثیر حلقه‌های ایزوسیانات می‌پردازیم.

اثر ساختاری زنجیر افزاینده‌ها بر پایداری حرارتی جهت بررسی اثر زنجیر افزاینده‌ها بر پایداری حرارتی، پلی یورتانهای بر پایه Capa225/CHDI را با استفاده از زنجیر افزاینده‌های دی‌الی و دی‌آمین سنتز کردیم. روش مورد استفاده برای سنتز این پلی‌مرها روش نیمه پیش پلی‌مری است و موارد استفاده در جدول ۱۰ آمده‌اند.

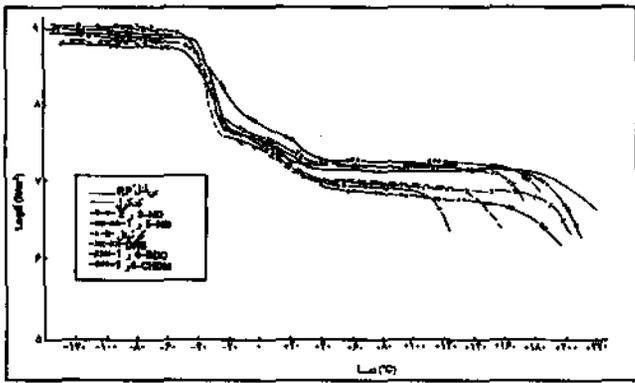
Key Words: Polyurethanes, Thermal Stability, Thermal Stability of Polyurethanes, Effect of Raw Materials, Effect of Crosslinking, Effect of Molar Ratios

فروشنده	کده فاب	وزن مولکولی	فرمول شیمیایی	علامت اختصاری	نام مواد
Interex Chemical	۹۰	۲۰۰۰	$HO-[-(CH_2)_n-C(=O)-O-]_m-R-O-C(=O)-(CH_2)_p-OH$	Capa228	پلی کاپرولاکتون دی ال
Akzo Chemie	۶۲	۱۶۶/۱۶		CHDI	ترانس سیکلوهگزان دی ایزوسیانات
GAF	۱۶	۹۰/۱۲	$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$	1,4-BD	۱ و ۴- بوتان دی ال
Aldrich	۵۶	۱۲۲/۲۱	$HOH_2C-C_6H_{10}-CH_2OH$	1,4-CHDM	۱ و ۴- سیکلوهگزان دی متانول
koeh-light	۹۸-۱۰۰	۱۱۶/۱۶	$HO-C_6H_{10}-OH$	1,4-CHD	۱ و ۴- سیکلوهگزان دی ال
Aldrich	۲۷۸	۱۸۶/۲۱		-	پارای فنل
BDH	۱۷۰-۱۷۲	۱۱۰/۱۱		-	کوئینل
Ralph	۱۰۵	۱۱۰/۱۱		-	کتکول
Ralph	۲۶۰-۲۶۲	۱۶۰/۱۷		1,4-ND	۱ و ۵- نفتالن دی ال
Ralph	۱۶۲-۱۶۲	۱۶۰/۱۷		2,3-ND	۲ و ۳- نفتالن دی ال
BDH	۲۳۸-۲۴۲	۲۵۰/۲۷		DHS	دی ۴- هیدروکسی فنیل سولفون
BDH	۱۵۳-۱۵۶	۲۲۸/۲۹		بیس فنل A	دی ۲ و ۲- هیدروکسی فنیل سولفون
Polaroid	۱۲۵-۱۲۸	۳۱۲	$H_2N-C_6H_4-C(=O)-O-(CH_2)_3-O-C(=O)-C_6H_4-NH_2$	polacure	تری متیلن گلیکول دی یازدا آپنوبنزوات
Akzo Chemie				T220	دی کادبو برتوکسی اتیل دی کلرید فلج



اثر دی الها بر پایداری حرارتی

خواص حرارتی یورتانهای تهیه شده از زنجیر افزایشنده‌های دی الی پارای فنل، کوئینل، ۱ و ۵ نفتالن دی ال، ۲ و ۳- نفتالن دی ال و دی ۴- هیدروکسی فنیل (سولفون بر اساس مطالعات DMTA در جدول ۱۱ و شکل ۱۱ نشان داده شده‌اند. بر اساس این نتایج ملاحظه می‌شود که زنجیر افزایشنده‌های با ساختار «پارا»، یورتانی پایدارتر از زنجیر افزایشنده‌های با ساختار «اورتو» می‌دهند.

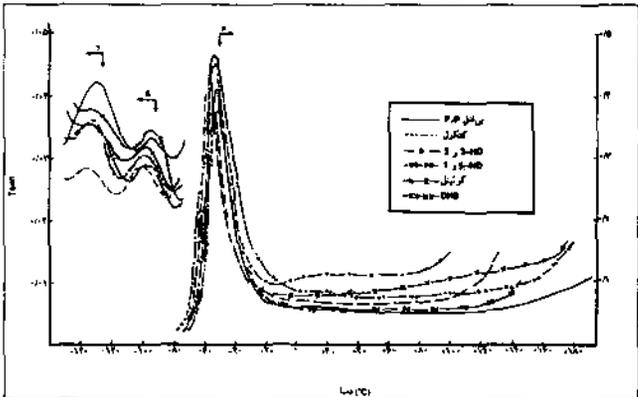


شکل ۱۱ Log E به منظور نشان دادن اثر ساختاری زنجیر افزاینده بر پایداری حرارتی

دمای انتقال α ، B و γ مربوط به پلی یورتانهای تهیه شده از زنجیر افزاینده‌های دی الی در جدول ۱۲ و شکل ۱۲ آمده‌اند. اندازه α در مقایسه با B و γ بزرگتر و مربوط به دمای گذر شیشه‌ای قسمت‌های نرم در زنجیر پلی‌مر مربوطه است.

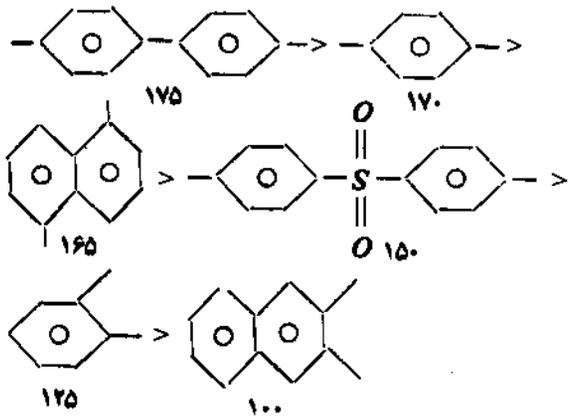
جدول ۱۲ - دمای انتقال α ، B و γ یورتانهای تهیه شده از زنجیر افزاینده‌های مختلف

Sample	γ (°C)	B (°C)	α (°C)	Di-allyl	Di-allyl	Di-allyl	Di-allyl	Di-allyl	Di-allyl
DHS	۲۲	۰/۲۱	۷۵	۰/۰۲۲	۰/۰۲۲	۰/۰۲۲	۰/۰۲۲	۰/۰۲۲	۰/۰۲۲
B68	۲۷	۰/۲	۸۰	۰/۰۲۲	۰/۰۲۲	۰/۰۲۲	۰/۰۲۲	۰/۰۲۲	۰/۰۲۲
B67	۲۷	۰/۲۲	۸۰	۰/۰۲۸	۰/۰۲۸	۰/۰۲۸	۰/۰۲۸	۰/۰۲۸	۰/۰۲۸
B67	۲۳	۰/۲۵	۷۵	۰/۰۲۲	۰/۰۲۲	۰/۰۲۲	۰/۰۲۲	۰/۰۲۲	۰/۰۲۲
B68	۲۲	۰/۲۶	۷۸	۰/۰۲۶	۰/۰۲۶	۰/۰۲۶	۰/۰۲۶	۰/۰۲۶	۰/۰۲۶
-	۲۳	۰/۲۷	۷۹	۰/۰۲۸	۰/۰۲۸	۰/۰۲۸	۰/۰۲۸	۰/۰۲۸	۰/۰۲۸



شکل ۱۲ - رابطه حرارتی Tan delta در یورتانهای تهیه شده از زنجیر افزاینده‌های مختلف

همچنین بر اساس نتایج جدول ۱۱ مشاهده می‌شود که ترتیب تأثیر پایداری حرارتی ساختار زنجیر افزاینده‌های دی‌الی به کار برده شده در فرمولبندی Capa225/CHDI/Chain extender و با نسبت مولی ۱/۲/۱ چنین است:



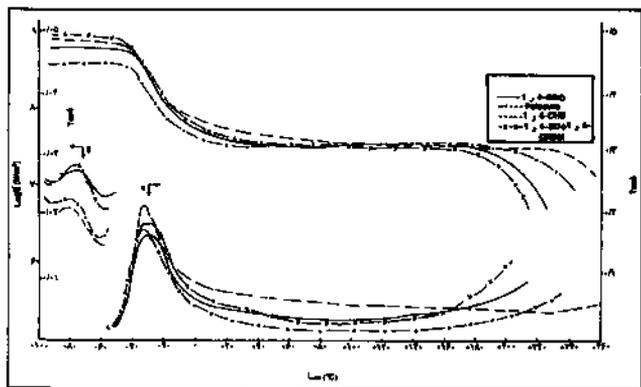
افزایش پایداری حرارتی بر حسب درجه سانتیگراد

جدول ۱۱ - بالاترین دمایی که مقدار Log E در حالت به کارگیری زنجیر افزاینده‌های مختلف در فرمولبندی ثابت می‌ماند

Chemical Structure	Di-allyl	Di-allyl	Di-allyl	Di-allyl
<chem>OC1=CC=C(O)C=C1</chem>	۱۷۵	۱۷۷	P,P'-biphenol	B67
<chem>OC1=CC=C(O)C=C1</chem>	۱۷۰	۱۷۰	Catechol	B68
<chem>OC1=CC(O)=CC=C1</chem>	۱۷۵	۱۷۰	Catechol	B67
<chem>OC1=CC(O)=CC=C1</chem>	۱۶۵	۱۶۶	1,5-ND	B67
<chem>OC1=CC(O)=CC=C1</chem>	۱۰۰	۱۶۸	2,3-ND	B68
<chem>OC1=CC(O)=CC=C1</chem>	۱۵۰	۱۷۱	DHS	-

جدول ۱۶ - دمای انتقال پلی یورتان الاستومرهای تهیه شده از زنجیر افزاینده‌های مختلف در حالتی که ایزوسیانات اضافی نیز به کار برده شده است.

شماره نمونه	زنجیر افزاینده	دمای انتقال T_c
B 95	Bisphenol A	۲۱۲
B 94	DHS	۲۲۸
B 92	B,P-bisphenol	۲۸۸



شکل ۱۶ - $\text{Log} E$ و $\text{Tan} \delta$ جهت نشان دادن ارتباط پایداری حرارتی با ساختار زنجیر افزاینده‌های دی الی و دی آمینی

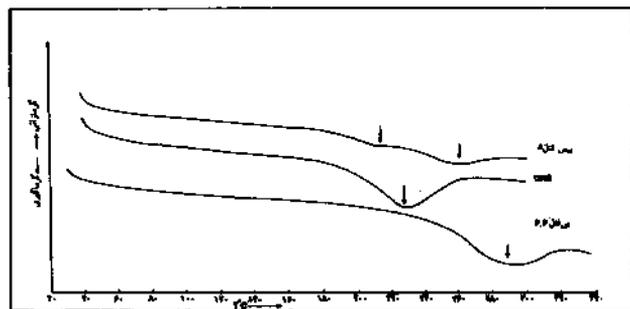
جدول ۱۸ - دمای انتقال α و β پلی یورتانهای تهیه شده از زنجیر افزاینده‌های مختلف

نوع زنجیر افزاینده	دمای انتقال β		دمای انتقال α	
	T_c	$\text{Tan} \delta$	T_c	$\text{Tan} \delta$
1,4 - BD	-۷۷	۰/۰۲۷	-۳۰	۰/۱۷
1,4 - BD + 1,4 - CHDM	-۷۷	۰/۰۲۸	-۳۰	۰/۱۹
1,4 - CHD	-۸۰	۰/۰۲۳	-۳۳	۰/۱۸
Polacure	-۸۰	۰/۰۲۱	-۳۲	۰/۲۱

مقایسه اثر ساختاری زنجیر افزاینده‌های دی الی و دی آمینی توسط DSC نیز مطالعه گردید (جدول ۱۹ و شکل ۱۷). این بررسی نیز نشان می‌دهد که دی آمینها موجب پایداری حرارتی بیشتری می‌شوند.

جدول ۱۹ - دمای انتقال در پلی یورتانهای تهیه شده از زنجیر افزاینده‌های دی الی و دی آمینی.

شماره نمونه	زنجیر افزاینده	دمای انتقال T_c
Caps 18/8	1,4-BD+1,4-CHDM	۲۲۵
B84	1,4-BD	۲۲۵
B51	1,4-CHD	۲۶۲
B142	Polacure	۳۳۲



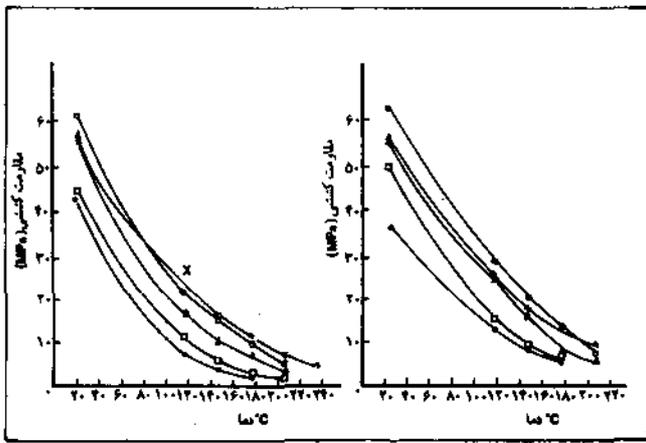
شکل ۱۵ - اسکن DSC پلی یورتان الاستومرهای تهیه شده از زنجیر افزاینده‌های مختلف (پیکانها موقعیت دماهای انتقال را نشان می‌دهند).

مقایسه اثر زنجیر افزاینده‌های دی الی و دی آمینی بر پایداری حرارتی

مقایسه اثر ساختاری زنجیر افزاینده‌های دی الی با زنجیر افزاینده‌های دی آمینی از طریق مطالعه DMTA پلی یورتانهای تهیه شده در شکل ۱۶ و جداول ۱۷ و ۱۸ نشان داده شده است. پلی یورتان مورد استفاده در این مقایسه بر اساس فرمولبندی CaPa 225/CHDI و به کارگیری زنجیر افزاینده‌های مختلف و در نسبت مولی ۱/۳/۲ تهیه شده‌اند. نتایج مقایسه به وضوح نشان می‌دهد که زنجیر افزاینده‌های دی آمینی پایداری حرارتی بیشتری را در مقایسه با زنجیر افزاینده‌های دی الی سبب می‌شوند.

جدول ۱۷ - بالاترین درجه حرارتی که در آن مقدار $\text{Log} E$ برای پلی یورتانهای تهیه شده از زنجیر افزاینده‌های دی الی و دی آمینی ثابت می‌ماند.

T_c	$\text{Log} E$ (N/m^2)	نوع زنجیر افزاینده
۱۸۵	۷/۲	1,4 - BD
۱۷۵	۷/۲	1,4 - BD + 1,4 - CHDM
۲۰۰	۷/۲	1,4 - CHD
۲۳۰	۷/۲	Polacure

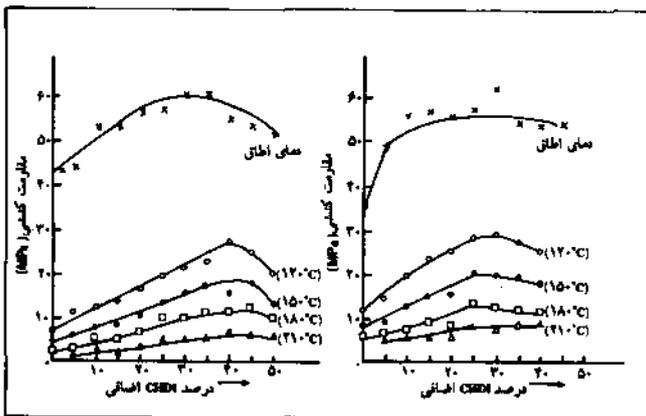


شکل ۱۸ - رابطه مقاومت کششی و دما در پلی یورتانهای تهیه شده با درصد پیوندهای عرضی مختلف

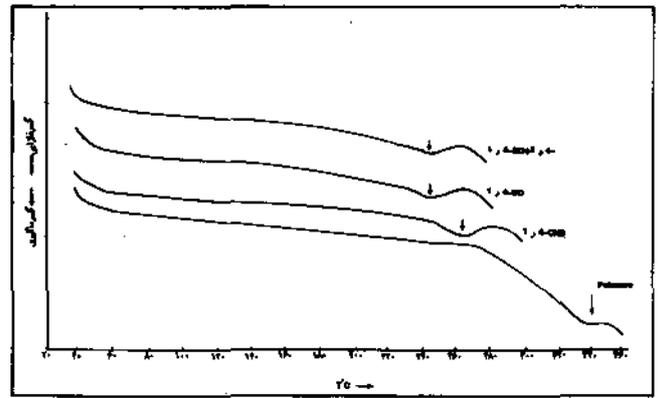
- △ اضافی ۲۰% CHDI
- ۵%
- ⊗ اضافی ۰.۲% CHDI
- x اضافی ۴۰% CHDI
- اضافی ۳۰% CHDI

اثر افزایش مقدار NCO بر خواص کششی را می توان در شکل های ۱۹ و ۲۰ ملاحظه کرد. همان طور که در این شکلها مشاهده می شود خواص کششی با افزایش مقدار درصد NCO افزایش می یابد و در حدود ۴۰ درصد NCO اضافی به بیشترین میزان خود می رسد.

مطالعات DMTA بر روی الاستومرهای تهیه شده، اثر به کارگیری مقدار بیش از حد استوکیومتری دی ایزوسیانات را بر پایداری حرارتی به خوبی نشان می دهد (شکل های ۲۱ و ۲۲ و جدول ۲۲).



شکل ۱۹ - رابطه مقاومت کششی با درصد ایزوسیانات اضافی در دماهای مختلف



شکل ۱۷ - اسکن DSC پلی یورتان استومرهای تهیه شده از زنجیر افزایشدهای دی الی و دی آمینی

نتیجه گیری

مطالعات انجام شده در این پژوهش نشان می دهد که روش نیمه پیش پلی مری، روش مناسبی جهت تهیه پلی یورتانهایی است که در آنها زنجیر افزایشدهای یا نقطه ذوب بالا مورد استفاده قرار می گیرند. چون به این ترتیب امکان انجام واکنش پلی مر شدن در دمای معمول واکنش یورتانها فراهم می شود.

بررسیهای انجام شده همچنین نشان می دهد که ساختار زنجیر افزایشدها اثر مشخصی بر پایداری حرارتی دارند و هر چه تقارن مولکولی در زنجیر افزایشدها بیشتر باشد، افزایش پایداری حرارتی بیشتر است. چون در این حالت، هم آرایش بهتر زنجیرهای پلی مری ممکن می شود و هم امکان ایجاد پیوندهای هیدروژنی بیشتر می گردد.

با به کارگیری زنجیر افزایشدهای دی آمینی پایداری حرارتی بالاتری در مقایسه با زنجیر افزایشدهای دی الی حاصل می شود که علت آن ایجاد ساختار آوره ای در زنجیر و امکان ایجاد پیوندهای عرضی و پیوندهای هیدروژنی بیشتر است. علاوه بر این سختی پلی مر حاصل نیز افزایش می یابد.

اثر پیوندهای عرضی بر پایداری حرارتی

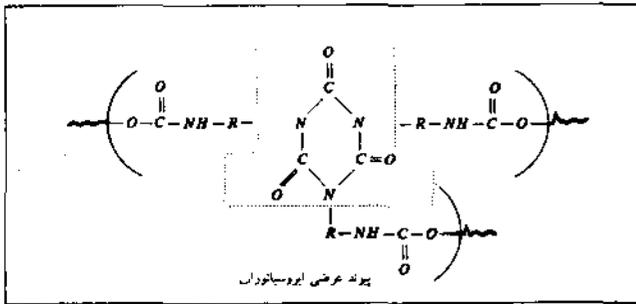
با استفاده از نسبت مولی NCO/OH بزرگتر از واحد، اثر ایجاد پیوندهای عرضی بر پایداری حرارتی را مورد بررسی قرار دادیم. پلی مرهای تهیه شده دارای فرمولبندی Capa 225/CHDI/BD+CHDM 1,4 بودند.

در این پژوهش علاوه بر مطالعه رفتار حرارتی پلی مرهای تهیه شده توسط DMTA، خواص فیزیکی و مکانیکی آنها نیز بررسی شد. همچنین رفتار این خواص به ویژه خواص کششی آنها در گستره دمایی ۲۳ تا ۲۴۰°C مورد مطالعه قرار گرفت (جداول ۲۰ و ۲۱ و شکل ۱۸).

جدول ۲۲ - بالاترین دمایی که در آن مقدار $\log E$ در الاستومرهای پلی یورتان دارای پیوند عرضی ثابت می ماند

۱۶۵	۷۱۵	۱۱۵	۷۷	۰.۲
۱۷۰	۷۱۵	۱۶۰	۷۷	۵
۱۷۵	۷۱۵	۱۷۰	۷۳	۱۰
۱۷۸	۷۱۵۸	۱۷۳	۷۳	۱۵
۱۸۰	۷۱۵۸	۱۸۰	۷۳	۲۰
۱۸۲	۷۱۶۰	۱۸۰	۷۳	۲۵
۱۸۵	۷۱۶۵	۱۸۱	۷۳	۳۰
۱۹۰	۷۷۰	۱۸۳	۷۱۵	۳۵
۲۰۰	۷۷۰	۱۸۵	۷۱۵	۴۰
۲۰۰	۷۷۰	۱۸۸	۷۱۵	۴۵
۲۰۵	۷۷۵	۱۹۰	۷۱۵	۵۰

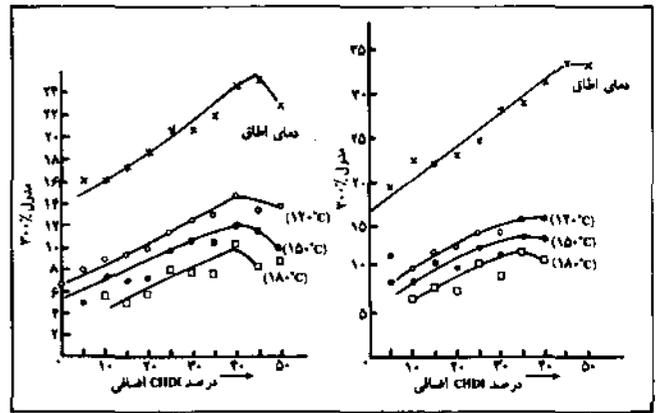
نظر به اینکه در سنتز این الاستومرها علاوه بر مرحله پخت اولیه، عمل پخت مجدد نیز صورت گرفته است، ایزوسیاناتهای اضافی موجود در فرمول پلی مر، در تشکیل پیوندهای عرضی مختلف از جمله تشکیل حلقه ایزوسیانات شرکت می کنند که عامل شناخته شده ای در تقویت پایداری حرارتی پلی یورتانهاست.



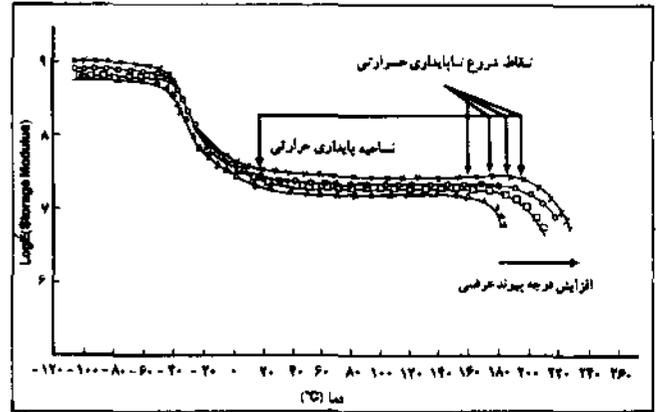
پیوند عرضی سیانورات

جمع بندی و نتیجه گیری کلی

در پژوهشهای انجام شده که به منظور شناخت روشی جهت سنتز پلی یورتان الاستومرهای مقاوم در مقابل حرارت و با انگیزه استفاده از آنها در ساخت تارهای اتوموبیل انجام گرفت، از ترانس سیکلو هگزان دی ایزوسیانات (CHDI) به عنوان دی ایزوسیانات مورد نیاز در سنتز پلی یورتان استفاده شد. دو فرض در انتخاب این دی ایزوسیانات موثر بود یکی اینکه ایزوسیانات مذکور جدیداً سنتز شده و مطالعات زیادی بر روی آن صورت نگرفته بود. پیش فرض دوم بر اساس نوع ساختار ویژه

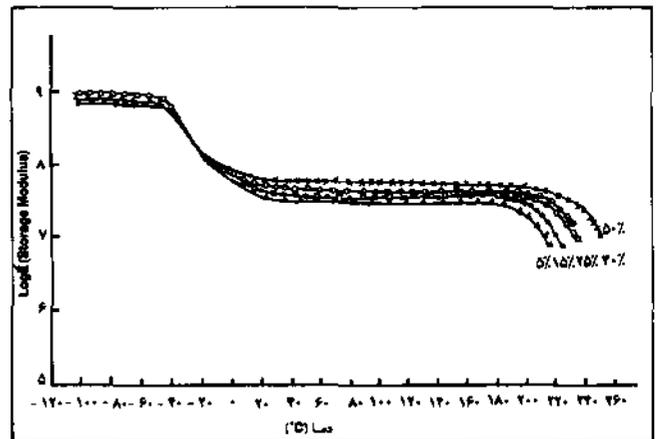


شکل ۲۰ - رابطه مدول ۳۰٪ با درصد دی ایزوسیانات اضافی در یورتانهای تهیه شده از CHDI



شکل ۲۱ - $\log E$ به منظور نشان دادن رابطه پایداری با درجه پیوند عرضی در یورتان الاستومرهای تهیه شده با فرمول بندی Capa 225 CHDI/1,4-BD با نسبت مولی ۱/۲/۱

X = ۴۵%؛ O = ۳۰%؛ □ = ۱۵%؛ Δ = ۵% درصد CHDI اضافی



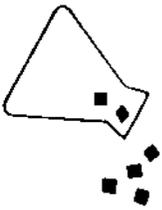
شکل ۲۲ - $\log E$ به منظور نشان دادن رابطه پایداری حرارتی با درجه پیوند عرضی در یورتان الاستومرهای تهیه شده با فرمول بندی Capa 225 CHDI/1,4-BD با نسبت مولی ۱/۳/۲

X = ۵۰%؛ O = ۳۰%؛ □ = ۲۵%؛ Δ = ۱۵%؛ Δ = ۵% درصد CHDI اضافی

یورتانها موثرند و هرچه تقارن مولکولی این زنجیر افزاینده‌ها بیشتر باشد پایداری حرارتی آنها بیشتر خواهد شد.

مطالعات انجام شده نشان داد که زنجیر افزاینده‌های دی‌آمین پایداری حرارتی بهتری را در مقایسه با زنجیر افزاینده‌های دی‌الی می‌شوند.

بررسیها نشان دادند که پایداری حرارتی به نسبت مولی مواد به کار برده شده نیز بستگی دارد و با افزایش نسبت مولی افزایش می‌یابد. پایداری حرارتی با به کار بردن زنجیر افزاینده‌هایی که بیش از دو عامل دارند، مثل تری متیلول پروپان (TMP) نیز بهبود می‌یابد که این امر به دلیل ایجاد پیوندهای عرضی بیشتر در سیستم مربوطه است.



REFERENCES

- [1] Barikani, M. and Hepburn, C.; "Isocyanate Crosslinking as a Producing a Thermally Stable Polyurethane Elastomer", *Cell. Polym.*, 5, pp.169 - 186, 1986
- [2] Barikani, M. and Hepburn, C.; "The Relative Thermal Stability of Polyurethane Elastomers:
(1) Effect of Diisocyanate Structure", *Cell. Polym.*, 6 (2), 41 - 45, 1987
- [3] Barikani, M. and Hepburn, C.; "The Relative Thermal Stability of Polyurethane Elastomers;
(2) Influence of Polyol - Diisocyanate Molar Block Ratios With a Single and Mixed Diisocyanate System", *Cell. Polym.*, 6, 29 - 36, 1987
- [4] Barikani, M. and Hepburn, C.; "The Relative Thermal Stability of Polyurethane Elastomers:
(3) Influence of Chain Extender Structure", *Cell. Polym.*, 6(3), 47 - 67, 1987

این دی‌ایزوسیانات بود که تصور می‌شد بتواند با ایجاد آرایش خاصی در زنجیر پلی‌مر، پایداری حرارتی آن را افزایش دهد. پلی‌ال مورد استفاده در این سنتز پلی‌کاپرولاکتون دی‌ال بود. این پلی‌ال که یک پلی‌استر دی‌ال است به دلیل قطبیت بالایی که دارد باعث افزایش جاذبه‌های بین مولکولی می‌شود و در نتیجه خواص فیزیکی و مکانیکی را بهبود می‌بخشد.

مطالعات اولیه نشان داد که آلودگی محیط به ویژه رطوبت هوا مشکل آفرین است، لذا مواد مورد استفاده بایستی کاملاً خشک و به دور از رطوبت هوا نگهداری شوند. بررسیهای انجام شده نشان داد که برای حالتی که زنجیر افزاینده‌های با نقطه ذوب بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند بهترین و مناسب‌ترین روش، پلی‌مر شدن نیمه بیش پلی‌مری است. در این روش زنجیر افزاینده با نقطه ذوب بالا قبلاً در قسمتی از پلی‌ال مصرفی حل می‌شود. یکی از مشکلات عمده در سنتز پلی‌یورتانها، زل شدن سریع پلی‌مر مربوطه پس از افزایش زنجیر افزاینده است که این مشکل با به کارگیری کاتالیزور دی‌کاربووتیل اکسی‌دی کلرید قلع (T220) در مورد پلی‌یورتانهای CHDI تا حدی مرتفع شد.

در مطالعات انجام شده اثرات عوامل مختلف از جمله نسبتهای مولی، نوع و ساختار زنجیر افزاینده‌های گوناگون، نوع و ساختار دی‌ایزوسیاناتها، مخلوط دی‌ایزوسیاناتها و افزایش مقدار بیش از حد استوکیومتری دی‌ایزوسیانات در فرمولبندی، مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا موفق به کشف روش جدیدی جهت تهیه الاستومرهای پلی‌یورتان شدیم که پلی‌مرهای تهیه شده قابلیت تحمل حرارتی بیشتر و خواص فیزیکی و مکانیکی بسیار بهتری در مقایسه با الاستومرهای تجارتي یورتان داشتند.

با به کارگیری میزان بیش از حد استوکیومتری دی‌ایزوسیانات در پلی‌مرهای تهیه شده و عمل پخت مجدد، خواص فیزیکی مکانیکی پلی‌مر و دمای کاربردی آن بهبود چشمگیری یافت که این بهبود خواص می‌تواند به دلیل ایجاد پیوندهای عرضی ایزوسیانات باشد. این پیوندهای عرضی در خلال واکنش پلی‌مر شدن و پخت مجدد به وجود می‌آیند.

بررسیهای انجام شده بر روی اثرات ساختاری ۵ نوع دی‌ایزوسیانات مختلف نشان داد که پلی‌یورتانهای تهیه شده از ترانس سیکلو هگزان دی‌ایزوسیانات (CHDI) قابلیت تحمل حرارتی بالاتری نسبت به H_{12} MDI، MDI، PPDI دارند.

برای پلی‌مرهای تهیه شده از CHDI در مطالعات DMTA، منحنی مربوط به $\log E$ نسبت به درجه حرارت در گستره وسیعی از دما بدون تغییر می‌ماند، در صورتی که در دی‌ایزوسیاناتهای دیگر این منحنی همواره سیر نزولی و کاهشی دارد.

مشاهده شد که با به کارگیری CHDI به عنوان دی‌ایزوسیانات همراه می‌توان قابلیت پایداری حرارتی پلی‌یورتانهای تهیه شده از TDI و H_{12} MDI را افزایش داد. مشاهده شد که ساختار زنجیر افزاینده‌ها بر پایداری حرارتی پلی‌

