

key words

Blending

Epoxy

Polyurethane

Abrasion

Adhesion

Epoxy Modification by Polyurethane and Its Effects on Abrasion and Adhesion Properties

Hamed Bahramnia¹, Hamidreza Mohammadian Semnani^{*1}, Ali Habibolahzadeh¹ and Hassan Abdoos²

¹ Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Semnan University, Semnan, Iran. P.O. Box: 35131-19111, Semnan, Iran

² Department of Nanotechnology, Faculty of New Sciences and Technologies, Semnan University, P.O. Box: 35131-19111, Semnan, Iran.

Abstract

Research subject: In this research, epoxy modification was successfully performed by polyurethane and its effect on abrasion and adhesion properties have been investigated. The most important concern in the blending of these polymers was the formation of gels upon exposure of epoxy resin and isocyanate in polyurethane.

Research approach: One solution to overcome this problem is to control the chemical activity of Isocyanate. Therefore to reduce the chemical activity of isocyanate and prevent gel formation due to the combination of epoxy and polyurethane, first polyurethane prepolymer containing 3.58 wt.% NCO was prepared by mixing poly tetra methylene glycol 2000 (PTMG 2000) and toluene di isocyanate (2,4-TDI); and then by adding 20 wt.% of it to the epoxy resin, the curing process was completed by using dimethyl thio-toluene di amine (DMTDA) as a common curing agent and also specific heat treatment.

Main results: Fourier transformation infrared spectroscopy results showed that the modification process has been successful by elimination of the peaks related to epoxide and isocyanate groups in the prepared sample in addition to the formation of a broad peak related to secondary hydroxyl group (C-O) due to the opening of epoxide rings. Pull off tests also confirmed increasing adhesion to carbon steel substrate as a result of secondary hydroxyl generation through this blending. Although, the Persoz hardness of modified epoxy decreased by 5%, but with a 17-fold reduction of elastic modulus (as per tensile test result), abrasion resistance improved 6 times according to abrasion test. Finally, joining of the cavities to each other is introduced as the abrasion mechanism by considering the field emission- scanning electron microscope images.

*To whom correspondence should be addressed:
hmohammadian@semnan.ac.ir

پژوهش‌های کاربردی مهندسی پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای
سال پنجم، شماره ۳، نسخه ۱
پاییز ۱۴۰۰، صفحه ۹۴-۸۳

اصلاح اپوکسی توسط پلی‌یورتان و تأثیرات آن بر خواص سایشی و چسبندگی

حامد بهرام نیا^۱، حمیدرضا محمدیان سمنانی^{۱*}، علی حبیب ا... زاده^۱، حسن عبدوس^۲

۱- سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی صندوق پستی ۳۵۱۳۱-۱۹۱۱۱

۲- سمنان، دانشگاه سمنان، پردیس علوم و فناوری‌های نوین، دانشکده نانو فناوری صندوق پستی ۳۵۱۳۱-۱۹۱۱۱

چکیده

موضوع تحقیق: در این پژوهش، اصلاح اپوکسی توسط پلی‌یورتان بصورت موفقیت‌آمیز انجام شد و تأثیر آن بر خواص سایشی و چسبندگی مورد واکاوی قرار گرفت. مهمترین نگرانی در ترکیب این دو پلیمر، تشکیل ژل بهنگام مواجهه رزین اپوکسی و ایزوسیانات موجود در پلی‌یورتان بود.

روش تحقیق: یک راه حل برای غلبه بر این مشکل، کنترل فعالیت شیمیایی ایزوسیانات است. بنابراین به منظور کاهش فعالیت شیمیایی ایزوسیانات و جلوگیری از تشکیل ژل در اثر ترکیب اپوکسی و پلی‌یورتان، ابتدا پیش‌پلیمر پلی‌یوران حاوی ۳/۵۸ درصد وزنی ایزوسیانات، با ترکیب پلی‌تترا متیلن گلایکول ۲۰۰۰ (PTMG 2000) و تولوئن دی ایزوسیانات (2,4-TDI)، تهیه و با اضافه کردن ۲۰ درصد وزنی از آن به رزین اپوکسی، فرآیند پخت با استفاده از دی متیل تیوتولوئن دی آمین (DMTDA)، بعنوان عامل پخت مشترک و ... همچنین عملیات حرارتی خاص، کامل شد.

نتایج اصلی: نتایج طیف‌بینی تبدیل فوریه فروسرخ نشان داد، فرآیند اصلاح با حذف قله‌های مربوط به اپوکسید و ایزوسیانات در طیف مخصوص به نمونه تهیه شده، و همچنین ایجاد یک قله پهن مربوط به گروه‌های هیدروکسیل ثانویه (C-O) در اثر باز شدن حلقه‌های اپوکسید، موفقیت‌آمیز بوده است. آزمون چسبندگی نیز، افزایش چسبندگی به زیرآیند فولاد کربنی، در نتیجه تولید هیدروکسیل ثانویه حین این آمیخته‌سازی را تأیید کرد. اگرچه سختی پرسوز در اپوکسی اصلاح‌شده به میزان ۵٪ کاهش یافت اما با کاهش ۱۷ برابری مدول الاستیک (طبق نتیجه آزمون کشش)، مقاومت سایشی بر اساس آزمون سایش، ۶ برابر بهبود یافت. سرانجام با در نظر گرفتن تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی-نشر میدان مغناطیسی، بهم پیوستن حفرات، بعنوان سازوکار سایش معرفی شد.

کلمات کلیدی

آمیخته‌سازی

اپوکسی

پلی‌یورتان

سایش

چسبندگی

*مسئول مکاتبات:

hmohammadian@semnan.ac.ir

۱ مقدمه

امروزه استفاده از پلیمرها به واسطه سهولت در تولید و صرفه اقتصادی، کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف از جمله ساختمان، خودروسازی، پزشکی، نساجی، چسب، پوشش و غیره یافته است. پلیمرها دارای انواع مختلف و دربردارنده طیف وسیعی از خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی هستند که بنابر خواص مورد نیاز، انتخاب و بکار برده می‌شوند.

در بین پلیمرهای موجود، اپوکسی (Epoxy) بعنوان یک رزین همه‌کاره با خواص فیزیکی، مکانیکی، مقاومت شیمیایی بسیار خوب و همچنین چسبندگی قوی به زیرآیند (Substrate) از پرکاربردترین‌ها محسوب می‌شود [۱-۳] ولی تردی و عدم انعطاف‌پذیری آن باعث می‌شود که برای کاربردهایی که مستلزم داشتن انعطاف‌پذیری، مقاومت به ضربه و یا سایش هستند، مناسب نباشد [۴].

عدم انعطاف‌پذیری این پلیمر را تا حدودی می‌توان با فرمول‌بندی برطرف نمود ولی در صورت نیاز به سایر خواص مانند مقاومت به سایش نمی‌توان از روش یاد شده استفاده کرد. افزودن پلی‌یورتان (Polyurethane)، بعنوان یک پلیمر غیر سمی با خواص فیزیکی و مکانیکی قابل قبول، مقاومت به خوردگی مطلوب، تحمل بالا در شرایط محیطی، مقاومت سایشی مناسب و البته انعطاف‌پذیری بسیار عالی [۵-۷] به اپوکسی می‌تواند امکان استفاده از مزیت‌های هر دو پلیمر و بهبود خواصی مانند مقاومت سایشی و چسبندگی را در یک ماده فراهم آورد. از کاربردهای مهم این ترکیب می‌توان به پوشش خطوط لوله دریایی اشاره کرد که سازوکار غالب تخریب در آن‌ها سایش می‌باشد.

از آنجایی که پلیمرهای دو جزئی، دارای یک رزین و یک عامل پخت مخصوص به خود هستند، مشکلاتی در آمیخته‌سازی (Blending) آن‌ها بوجود می‌آید. تعدادی از پژوهشگران به روش‌هایی برای ترکیب اپوکسی و پلی‌یورتان در مقالات خود اشاره داشته‌اند. بعنوان مثال، کوثر [۸] در پژوهش خود ایجاد بستری برای قفل شدن مکانیکی زنجیره‌های این دو پلیمر را بعنوان یک راه حل مطرح نموده است. غوزالی و همکارانش [۹] در مقاله خود استفاده همزمان از رزین اپوکسی، پلی‌ال و ایزوسیانات را برای ایجاد ترکیب موفق‌تری از اپوکسی و پلی‌یورتان مؤثر دانسته و چن و همکارانش [۱۰] نیز استفاده از متیل تترا هیدروفتالیک انیدرید بعنوان عامل پخت مشترک برای ایجاد ترکیبی یکنواخت از این دو پلیمر را امتحان کرده‌اند.

یکی از راه حل‌ها برای جلوگیری از تشکیل ماده دوفازی اپوکسی-پلی‌یورتان، استفاده از عامل پخت مشترک است. اپوکسی دارای عوامل پخت متنوعی است که این تنوع شامل طیف وسیعی از آمین‌ها [۱۱]،

آمیدها، انیدریدها [۱۲]، هیدروکسیل‌ها، ایمیدازول [۳] و مرکاپتان‌ها [۱۳] می‌باشد. پلی‌یورتان عمدتاً از دو جزء پلی‌ال و ایزوسیانات تشکیل شده [۱۴] که می‌توان از پیش‌پلیمر پلی‌یورتان، به دلیل داشتن گروه‌های کربونیل با فعالیت شیمیایی کنترل‌شده، برای ترکیب موفق با اپوکسی استفاده کرد.

عامل پخت توصیه‌شده توسط شرکت سازنده اپوکسی KER 828، از نوع تری اتیلن تترا آمین (Tri ethylene tetra amine) است که اگر برای پخت مخلوط اپوکسی-پلی‌یورتان از آن و ایزوسیانات بصورت همزمان استفاده شود، قبل از واکنش با اپوکسی و یا پلی‌ال، با یکدیگر واکنش داده و موجبات تخریب ترکیب را فراهم آورده و به اصطلاح ژل تشکیل خواهد شد. لذا برای ترکیب موفق این دو پلیمر و جلوگیری از تشکیل ژل، ابتدا می‌بایست فعالیت ایزوسیانات را کنترل نموده و همچنین از عامل پختی مشترک و با فعالیت شیمیایی کمتر نسبت به عامل پخت پلی آمین تتا استفاده کرد. فعالیت شیمیایی ایزوسیانات را می‌توان با تهیه پیش‌پلیمر پلی‌یورتان حاوی ۳/۵۸ درصد وزنی ایزوسیانات، کاهش داد. دلیل این کاهش فعالیت، کاهش تعداد ایزوسیانات فعال در پیش‌پلیمر پلی‌یورتان، بهنگام ترکیب با رزین اپوکسی می‌باشد. در حقیقت این کاهش فعالیت توسط نسبت اپوکسی و پلی‌یورتان و همچنین تنظیم درصد وزنی ایزوسیانات فعال در همان پیش‌پلیمر پلی‌یورتان مورد استفاده انجام می‌شود. دی متیل تیو تولوئن دی آمین (DMTDA) نیز، بوسیله چهار هیدروژن فعال خود با پیش‌پلیمر پلی‌یورتان و اپوکسید موجود در رزین اپوکسی واکنش داده و عملیات پخت را تحت عملیات حرارتی ویژه‌ای تکمیل می‌کند [۱۵-۱۷] ولی چون تعداد هیدروژن‌های فعال آن نسبت به پلی‌آمین (شش هیدروژن فعال) کمتر است، عامل پخت با فعالیت شیمیایی کمتری محسوب شده و باعث می‌شود برای تکمیل عملیات پخت نیاز به عملیات حرارتی ویژه‌ای داشته باشد [۱۸].

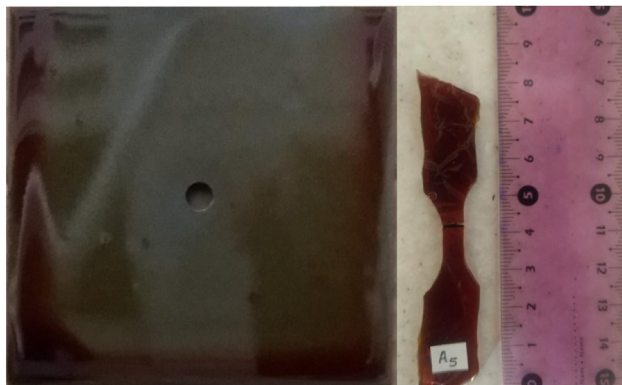
در این پژوهش، برای پخت مخلوط رزین‌های اپوکسی و پیش‌پلیمر پلی‌یورتان با نسبت ۸۰ به ۲۰، برای اولین بار از عامل پخت مشترک دی متیل تیو تولوئن دی آمین و عملیات حرارتی ویژه‌ای برای تکمیل مراحل پخت استفاده شده و سپس خواص مختلف نمونه تهیه‌شده توسط آزمون‌های مشخصه‌یابی بررسی شده است.

۲ تجربی

۲-۱ مواد

رزین اپوکسی مورد استفاده در این پژوهش تهیه‌شده از شرکت کومهو کره جنوبی از نوع دی گلیسیدیل اتر بیس فنول A (DGEBA) با کد تجاری KER 828 و وزن اک‌والان ۱۹۰ گرم بر مول بود. برای تهیه پیش‌پلیمر

نسبت وزنی ۲۰ به ۸۰ اضافه شد. مخلوط بدست آمده با همزن مکانیکی به مدت ۱۵ دقیقه و سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه هم زده شد. سپس عامل پخت (دی متیل تیو تولوئن دی آمین) با نسبت وزنی ۱:۴ به مخلوط اضافه شده و مجدداً توسط همزن مکانیکی به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه هم زده شد. مخلوط، توسط امواج فراصوت در دستگاه همگن ساز به مدت دو دقیقه با شدت دامنه ۹۰٪ همگن شده و سپس همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود، روی صفحه فولاد کربنی ST-37 به ابعاد ۱۰×۱۰ سانتیمتر بوسیله اسپری اعمال شده و نمونه ای نیز روی قالبی از جنس ورقه نازک آلومینیومی ریخته شد. جهت تکمیل فرآیند پخت، نمونه ها به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد، ۱ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد و ۱ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند.



شکل ۱ نمونه های تهیه شده از ترکیب اپوکسی و پلی یورتان
Fig. 1 Prepared samples from epoxy/polyurethane blending

۳ نتایج و بحث

سازوکار تهیه پیش پلیمر پلی یورتان و همچنین ترکیب اپوکسی و این پیش پلیمر بدون تشکیل ژل، به ترتیب در طرح های ۱ و ۲ نشان داده شده اند. اصلاح اپوکسی در اثر آمیخته سازی موفق با پلی یورتان، سبب کاهش مدول کشسانی اپوکسی به همراه کاهش ۵ درصدی سختی سطحی آن شده و در نتیجه مقاومت سایشی افزایش می یابد [۱۹،۲۰]. پس از تهیه نمونه، ابتدا میزان موفقیت در ایجاد ترکیب همگن و همچنین پخت کامل رزین اپوکسی و پیش پلیمر پلی یورتان بوسیله عامل پخت مشترک، توسط طیف بینی تبدیل فوریه فروسرخ ارزیابی شد و طیف های مرتبط در شکل ۲ نشان داده شده است. نمونه های رزین اپوکسی، پیش پلیمر پلی یورتان و عامل پخت بصورت مایع و نمونه ترکیب اپوکسی- پلی یورتان با پخت کامل بصورت پودری با این روش، آزمایش شدند.

پلی یورتان با درصد ایزوسیانات ۳/۵۸ درصد، از پلی تترا متیلن گلاکول ۲۰۰۰ (PTMG 2000) و تولوئن دی ایزوسیانات (2,4-TDI) ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد. عامل پخت دی متیل تیو تولوئن دی آمین (DMTDA) نیز از شرکت مرک آلمان خریداری شد.

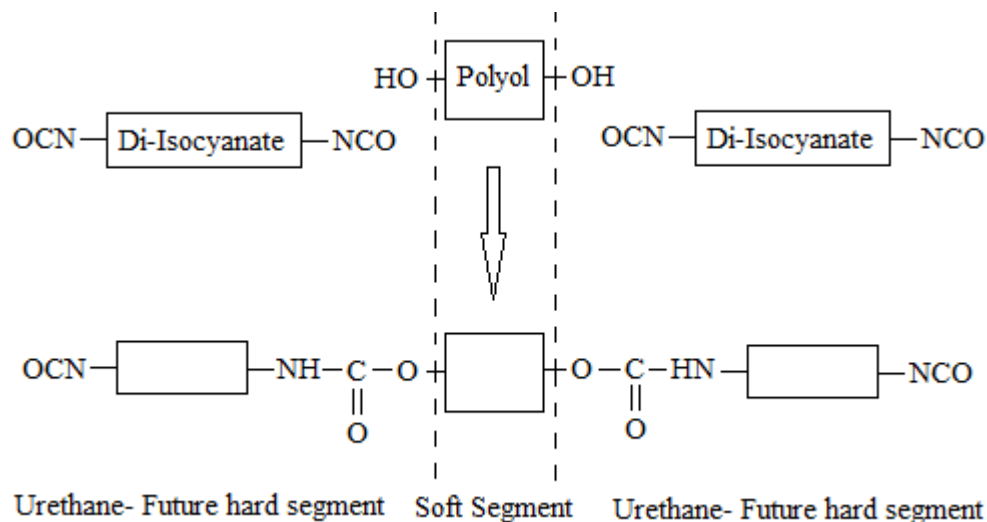
۲-۲ دستگاه ها

برای پخش کامل و یکنواخت رزین ها در یکدیگر و همچنین عامل پخت در مخلوط رزین ها از همگن ساز فراصوت مدل UIP1000hd-heilscher ساخت آلمان با فرکانس ۲۰ کیلو هرتز و توان ۱۰۰۰ وات استفاده شد. واکنش های انجام شده حین پخت، توسط طیف بینی با دستگاه طیف بینی تبدیل فوریه فروسرخ مدل BRUKER-VERTEX 70 ساخت آلمان بررسی شد. آزمون چسبندگی به زیر آینه بر اساس استاندارد ASTM D4541، توسط دستگاه Positest ساخت شرکت DeFelsko آمریکا انجام شده و سختی نمونه ها نیز به

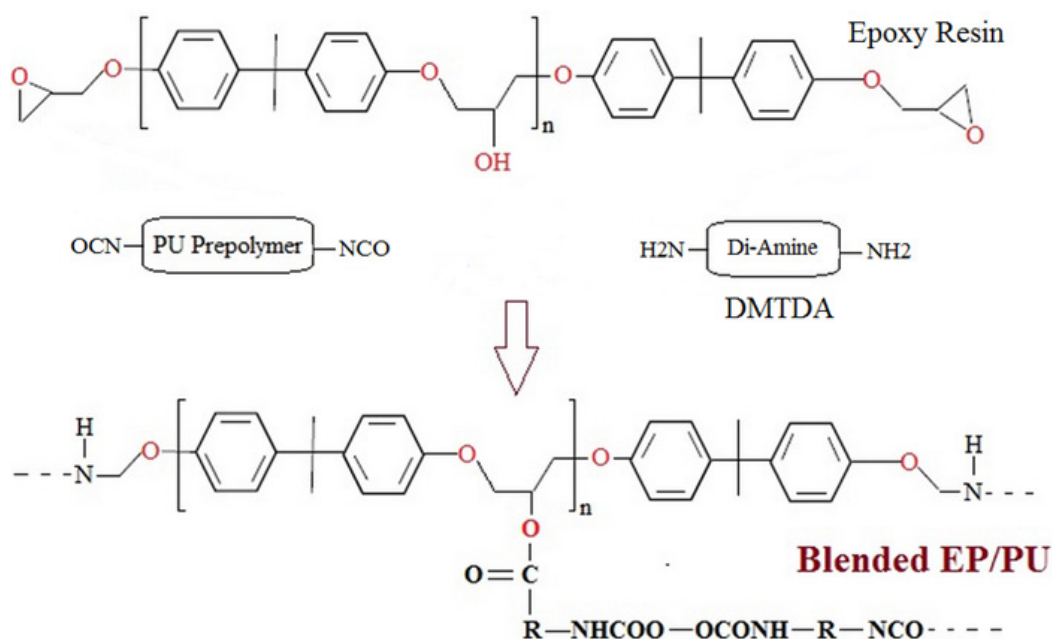
روش پرسوز توسط دستگاه ERICHSEN ساخت انگلستان و بر اساس استاندارد ASTM D4366 اندازه گیری شد. آزمون های کشش روی نمونه ها با سرعت ۴۸۰ میلی متر بر دقیقه، توسط دستگاه Zwick/Roell مدل Z030 ساخت آلمان، مطابق استاندارد ASTM D412 و سایش توسط دستگاه سایش مدل 5135ABRASER ساخت شرکت TABER آمریکا، پس از ۵۰۰ دور، تحت وزنه ۱ کیلوگرم و ساینده ی CS10، بر اساس استاندارد ASTM D4060 به انجام رسید. همچنین سازوکار سایش روی نمونه تهیه شده، بوسیله میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل MIRA 3-XMU TESCAN ساخت جمهوری چک مورد مطالعه قرار گرفت.

۲-۳ روش کار

ابتدا پیش پلیمر پلی یورتان با ترکیب پلی تترا متیلن گلاکول ۲۰۰۰ و تولوئن دی ایزوسیانات با نسبتی که ایزوسیانات موجود در ماده حاصله روی ۳/۵۸ درصد وزنی تنظیم شده باشد، تهیه و به رزین اپوکسی با



طرح ۱ سازوکار تهیه پیش پلیمر پلی یورتان
Scheme 1 Polyurethane prepolymer preparation mechanism

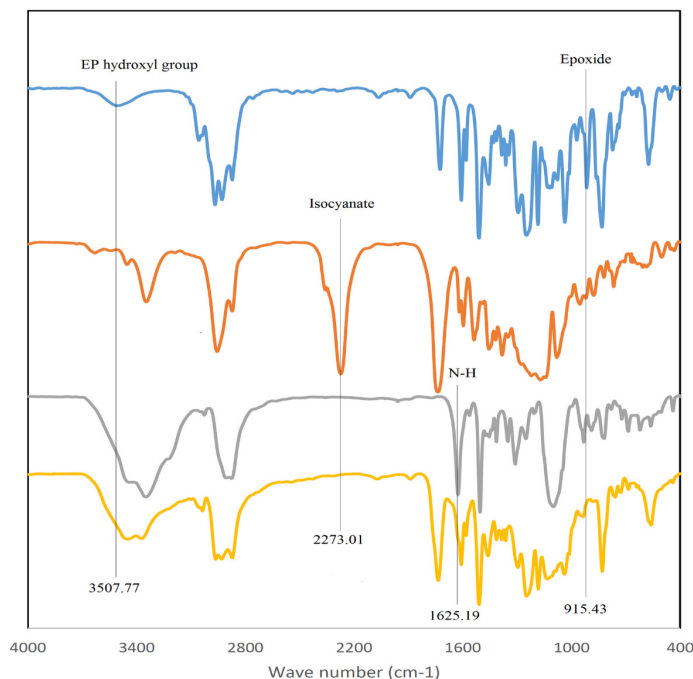


طرح ۲. سازوکار ترکیب رزین اپوکسی و پیش پلیمر پلی یورتان با عامل پخت مشترک دی متیل تیو تولوئن دی آمین
Scheme 2. Mechanism of blending of epoxy resin and polyurethane prepolymer with co-curing agent DMTDA

به گروه های N-H و کربونیل C=O نیز به ترتیب بر روی اعداد موجی $3346/46\text{ cm}^{-1}$ و 1737 cm^{-1} قابل مشاهده است [۲۴،۲۵]. در ادامه قله مرتبط با گروه N-H بعنوان مهمترین گروه عاملی موجود در دی متیل تیوتولون دی آمین روی عدد موجی $1625/19\text{ cm}^{-1}$ شناسایی شده است. در این طیف بینی گروه هیدروکسیل دارای عدد موجی $3347/41\text{ cm}^{-1}$ می باشد [۲۶،۲۷].

همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود، پخت هر دو رزین با حذف قله های مربوط به اپوکسید و

در این شکل قله مشخصه اپوکسید بعنوان مهمترین گروه عاملی اپوکسی بر روی عدد موجی $915/43\text{ cm}^{-1}$ واقع شده است. دیگر گروه عاملی مهم این پلیمر، هیدروکسی است که قله مرتبط با آن بر $3507/77\text{ cm}^{-1}$ بصورت پهن و ضعیف ظاهر شده و قله واقع در $1184/36\text{ cm}^{-1}$ معرف پیوند C-O در حلقه های آروماتیک می باشد [۲۱،۲۲]. همچنین، مهمترین گروه عاملی در پیش پلیمر پلی یورتان، ایزوسیانات بوده که توسط قله $2273/01\text{ cm}^{-1}$ شناسایی شده [۲۳] و قله های مربوط

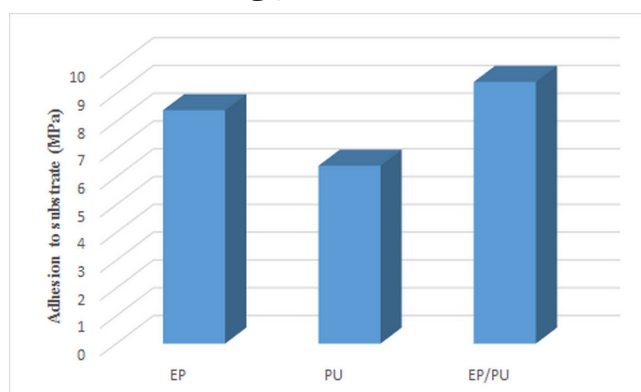


شکل ۲ طیف تبدیل فوریه فروسرخ برای رزین اپوکسی، پلی یورتان، عامل پخت و نمونه اپوکسی-پلی یورتان
Fig. 2 FTIR spectra for epoxy, polyurethane resins, curing agent and EP-PU sample

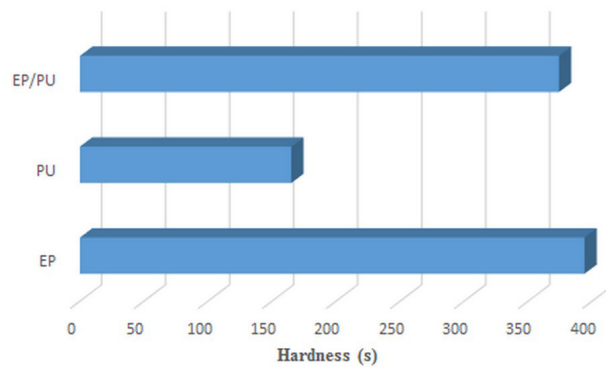
از آنجایی که یکی از سازوکارهای ایجاد چسبندگی میان فولاد کربنی و پوشش پلیمری وجود گروه هیدروکسیل برای تشکیل پیوند هیدروژنی است [۲۹-۳۲] می‌توان این پدیده را در اثر افزایش گروه‌های هیدروکسیل ثانویه در نمونه بر اثر آمیخته‌سازی دو رزین و پخت توسط عامل پخت مشترک ذکر شده، توجیه کرد. همان‌طور که در بخش سازوکار آمیخته‌سازی دو رزین بیان شد، گروه‌های کربونیل در پیش‌پلیمر پلی یورتان با گروه‌های هیدروکسیل اولیه موجود در رزین اپوکسی ترکیب شده و موجبات پیوند بین دو رزین را پدید می‌آورند و این سبب می‌شود که گروه‌های هیدروکسیل عامل پخت بصورت فعال در نمونه تهیه‌شده باقی بمانند و با مولکول‌های آهن زیرآیند، پیوند هیدروژنی بیشتری نسبت به اپوکسی و یا پلی یورتان ایجاد کنند و میزان چسبندگی را افزایش

ایزوسیانات در طیف مخصوص به نمونه تهیه‌شده، کامل شده و قله نسبتاً ضعیف اما با فرکانس بالای ظاهر شده در محدوده 1100 cm^{-1} احتمالاً مربوط به گروه‌های هیدروکسیل ثانویه (C-O) است که در نتیجه واکنش انجام‌شده برای باز شدن حلقه‌های اپوکسید ایجاد شده است [۲۸].

با توجه به میزان چسبندگی متفاوت اپوکسی ($8/4$ مگاپاسکال) و پلی یورتان ($6/4$ مگاپاسکال) به زیرآیند در شکل ۳، پیش‌بینی می‌شد که چسبندگی جزء پایه (اپوکسی) با اضافه شدن پیش‌پلیمر پلی یورتان کاهش یابد، ولی اندازه‌گیری آن نشان داد که در اثر این آمیخته‌سازی، میزان چسبندگی به زیرآیند فولاد کربنی برای نمونه تهیه‌شده به $9/42$ مگاپاسکال رسیده و باعث بهبود ۱۲ و ۴۷ درصدی به ترتیب نسبت به اپوکسی و پلی یورتان شده است.



شکل ۳ میزان چسبندگی به زیرلایه برای اپوکسی، پلی یورتان و اپوکسی/پلی یورتان
Fig. 3 Amounts of adhesion to substrate for EP, PU and EP/PU



(شکل ۴ سختی سطح اپوکسی، پلی یورتان و اپوکسی/پلی یورتان (ثانیه)
Fig. 4 Surface hardness of EP, PU and EP/PU (second)

دهند. اپوکسی پیدا کند [۴,۱۰,۳۳]. برای بررسی این موضوع، روی اپوکسی اصلاح شده و پلیمرها، آزمون سایش انجام شد و شاخص سایش آن‌ها طبق رابطه ۱ (مطابق استاندارد ASTM D4060) محاسبه شد و برای پلیمرهای اپوکسی، پلی یورتان و همچنین ترکیب آن‌ها به ترتیب ۸۴، ۱۶ و ۱۴ میلی گرم برای هزار دور به دست آمد که در شکل ۵ قابل مشاهده است.

$$I = \frac{\Delta m \cdot 1000}{c} \quad \text{رابطه (۱)}$$

I، شاخص سایش، تغییر جرم نمونه قبل و بعد از آزمون و c، تعداد دور چرخ ساینده روی نمونه (۵۰۰ دور) است.

به دلیل آنکه رفتار سایشی مواد با نسبت سختی بر مدول کشسانی رابطه مستقیم دارد [۲۰]، سختی سطح نمونه اپوکسی اصلاح شده، پلیمرهای اپوکسی و پلی یورتان به روش آونگی پرسوز (Persoz Pendulum) اندازه گیری شد. همان طور که در شکل ۴ مشخص است، سختی به دست آمده برای اپوکسی اصلاح شده به ۳۷۴ ثانیه رسیده بود که نسبت به اپوکسی و پلی یورتان به ترتیب ۵ درصد کاهش و ۱۲۶ درصد افزایش نشان می داد.

برای بررسی تغییرات مدول کشسانی، آزمون کشش بر اپوکسی اصلاح شده، اپوکسی و پلی یورتان انجام شد. همان طور که پیش بینی می شد به دلیل اضافه شدن

جدول ۱ خواص مکانیکی اپوکسی، پلی یورتان و اپوکسی/پلی یورتان بر اساس آزمون کشش
Table 1 Mechanical properties of EP, PU and EP/PU according to tensile test

Materials	E1 (GPa)	Strength (MPa)	Elongation (%)
EP2/PU3	0.17	10.3	28.8
EP	3.10	42	5
PU	0.01	9.8	295

1 Modulus of elasticity

2 Epoxy

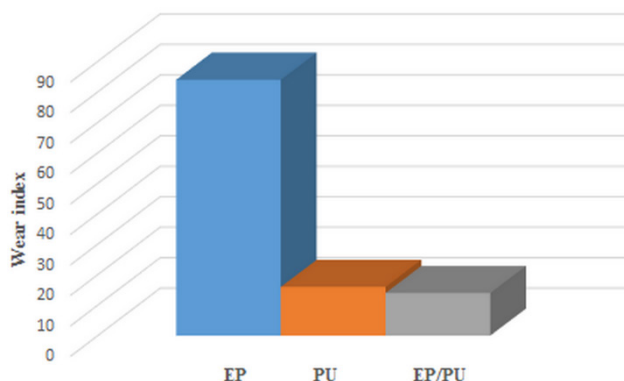
3 Polyurethane

شاخص های سایش نشان داد که با اضافه شدن پلی یورتان به اپوکسی با درصد وزنی ۸۰:۲۰ مقاومت سایشی نسبت به اپوکسی و پلی یورتان به ترتیب ۶ برابر و ۱۴/۳ درصد افزایش یافته است و ترکیب تهیه شده می تواند زمینه (Matrix) خوبی برای کامپوزیت های مقاوم در برابر سایش باشد و این امکان را دارد تا با تقویت توسط نانوذرات مناسب خواص مکانیکی و به ویژه خاصیت ضد سایشی به مراتب بالاتری را ایجاد نماید.

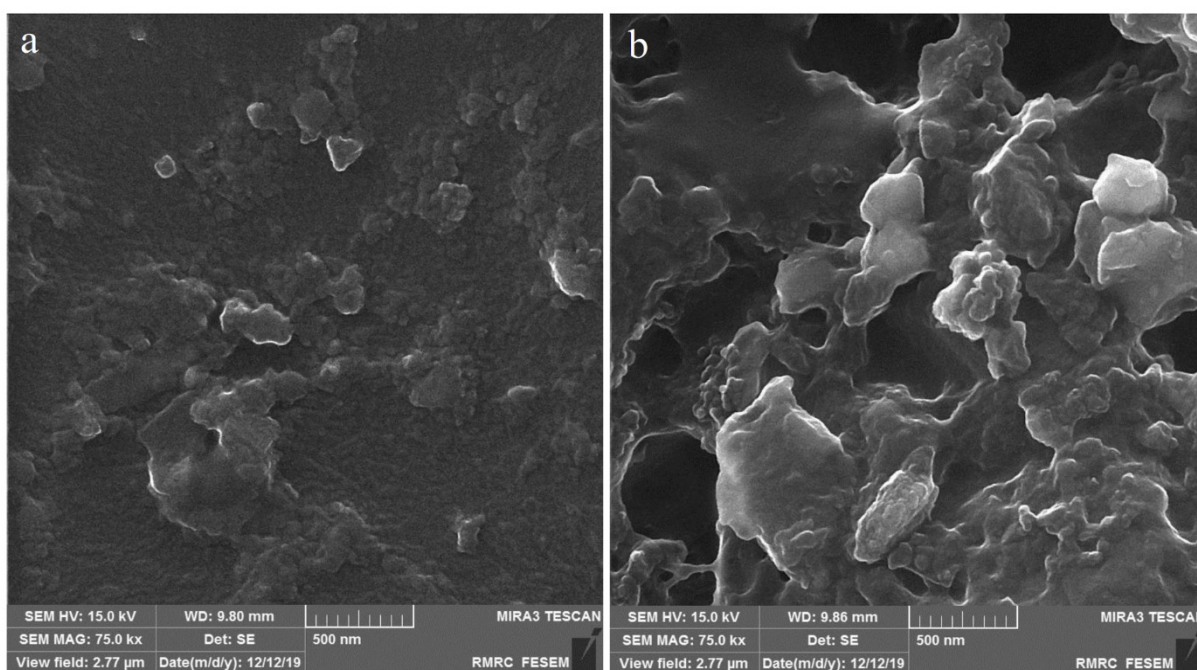
در انتها سازوکار سایش در نمونه تهیه شده (ترکیب اپوکسی و پلی یورتان) توسط تصویر برداری با

پلی یورتان با مدول پایین تر از اپوکسی و همچنین استفاده از عامل پخت با ممانعت کننده فضایی متیل در برابر فشردگی مولکولی ترکیب دو پلیمر، مدول کشسانی نمونه افت شدیدی (۱۷/۳ برابر) داشته است. نتایج حاصل از آزمون کشش، در جدول ۱ به صورت خلاصه آمده است.

همان طور که پیش بینی می شد، پلی یورتان به عنوان عاملی برای افزایش چقرمگی و کاهش تردی اپوکسی عمل نموده که ترکیب بدست آمده با دستیابی به سختی سطح تقریباً برابر با اپوکسی و مدول کششی پایین تر از آن، مقاومت سایشی مناسبی نسبت به



شکل ۵ شاخص سایش برای اپوکسی، پلی‌یورتان و اپوکسی/پلی‌یورتان
Fig. 5 Wear Index for EP, PU and EP/PU



شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی برای a- قبل از سایش و b- بعد از سایش نمونه ترکیب اپوکسی-پلی‌یورتان
Fig. 6 FESEM images for a) before abrasion and b) after abrasion in mixture of EP/PU sample

۴ نتیجه‌گیری

رزین‌های اپوکسی KER 828 و پیش‌پلیمر پلی‌یورتان قابلیت ترکیب و تشکیل یک پلیمر همگن توسط عامل پخت مشترک (دی متیل تیو تولوئن دی آمین) را داشته و بر اساس نتایج آزمون طیف‌بینی تبدیل فوریه فروسرخ، تحت عملیات حرارتی ویژه انجام‌شده در این پژوهش، مراحل پخت بصورت کامل انجام شده است. با آمیخته‌سازی اپوکسی و پلی‌یورتان با نسبت ۸۰ به ۲۰، میزان چسبندگی به زیرآیند نسبت به اپوکسی و پلی‌یورتان به ترتیب ۱۲ و ۴۷ درصد افزایش یافته است. از آنجایی که مقاومت به سایش با نسبت سختی به مدول کشسانی نسبت مستقیم دارد، با اینکه

میکروسکوپ الکترونی پوششی مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۶ قابل مشاهده است، جدایش بین‌فازی میان پلیمرهای ترکیب شده در شکل ۶-a، مشهود نمی‌باشد که این مهم نشان‌دهنده ی سازگاری میان اجزای ترکیب است و نیز سازوکار سایش در این ماده (شکل ۶-b) طبق پیش‌بینی برای مواد با مدول نسبتاً پایین، به هم پیوستن ریزحفرات معرفی می‌شود [۳۴،۳۵]. لذا می‌توان انتظار داشت با ایجاد اتصالات عرضی بیشتر در نمونه، توسط تقویت با نانوذرات مناسب پیوندهای قوی‌تری در پلیمر بوجود آمده و با قفل نمودن ریزحفرات و جلوگیری از رشد و به هم پیوستن آن‌ها مقاومت سایشی بهبود بیشتری یابد [۳۶،۳۷].

در اثر این آمیخته‌سازی، سختی سطحی نسبت به اپوکسی ۵ درصد کاهش می‌یابد ولی با کاهش مدول کشسانی به میزان ۱۷/۳ برابری شاخص سایش نمونه تهیه‌شده، ۶ برابر بهبود یافته است. سازوکار سایش در نمونه تهیه‌شده نیز بر اساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی، به هم پیوستن و کشیدگی ریز حفرات تعیین شد.

قدردانی

نویسندگان این مقاله از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری بابت حمایت مالی از این پژوهش، کمال تشکر و سپاسگزاری را دارند.

مراجع

- [1] Belvederesi C., Thompson M.S., Komers P.E., Statistical Analysis of Environmental Consequences of Hazardous Liquid Pipeline Accidents, *Heliyon*. 4, e2018 ,00901. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00901>.
- [2] Belvederesi C., Thompson M.S., Komers P.E., Canada's Federal Database Is Inadequate for the Assessment of Environmental Consequences of Oil and Gas Pipeline Failures, *Environmental Reviews* 2017 ,422-415 ,25. <https://doi.org/10.1139/er0003-2017->.
- [3] Mozaffari M.H., Beheshty S.M., Thermally-Latent Curing Agents for Epoxy Resins: A Review, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology* 2019 ,426-409 ,31. <https://doi.org/10.22063/IJPST.2019.1610>.
- [4] Bahramnia H., Mohammadian Semnani H., Habibolahzadeh A., Abdoos H., Epoxy/Polyurethane Nanocomposite Coatings for Anti-Erosion/Wear Applications: A Review, *Journal of Composite Materials* 2020 ,3203-3189 ,54. <https://doi.org/0021998320908299/10.1177>.
- [5] Pilch-Pitera B., Kędzierski M., Olejnik E., Zapotoczny S., Structure and Properties of Polyurethane-Based Powder Clear Coatings Systems Modified with Hydrotalcites, *Progress in Organic Coatings* 2016 ,126-120 ,95. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.03.009>.
- [6] Sun Z., Fan H., Chen Y., Huang J., Synthesis of Self-Matting Waterborne Polyurethane Coatings with Excellent Transmittance, *Polymer International* 2018 ,84-78 ,67. <https://doi.org/10.1002/pi.5472>.
- [7] Gharibi R., Yeganeh H., Preparation and Properties of Anticorrosive Electroactive Castor Oil-Based Polyurethane Coatings, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology* ,30 2017 ,349-337. <https://doi.org/10.22063/IJPST.2017.1507>.
- [8] Kausar A., Interpenetrating Polymer Network and Nanocomposite IPN of Polyurethane/Epoxy: A Review on Fundamentals and Advancements, *Polymer-Plastics Technology and Materials* ,706-691 ,58 2019. <https://doi.org/25740881.201/10.1080.8.1563114>.
- [9] Ghozali M., Triwulandari E., Haryono A., Preparation and Characterization of Polyurethane-Modified Epoxy with Various Types of Polyol, *Macromolecular Symposia* 2015 ,160-154 ,353. <https://doi.org/10.1002/masy.201550321>.
- [10] Chen Y., Dai Q., Lin C., Feng T., Characteristics and Properties of SiO₂-2Al₂O₃/EP-PU Composite, *Journal of Central South University* 2014 ,4083-4076 ,21. <https://doi.org/10.1007/s-2400-014-11771y>.
- [11] Jahani M., Fattahi H., Mortezaei M., Effect of Aromatic Amine Structure as a Curing Agent on Molecular Packing and Mechanical Properties of Cured Epoxy Resin, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology* ,32 2019 ,276-267. <https://doi.org/10.22063/IJPST.2019.1664>.
- [12] Akherati Sany M., Mortezaei S.R., Amiri Amraei I., Improving Fracture Toughness of Epoxy Nanocomposites by Silica Nanoparticles, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology* 2017 ,17-3 ,30. <https://doi.org/10.22063/jipst.2017.1458>.
- [13] Petrie E.M., Epoxy Adhesive Formulations, McGraw-Hill Companies, Inc., pp. 2006 ,67-44. <https://doi.org/0071455442/10.1036>.
- [14] Nadafan M., Malekfar R., Dehghani Z., Microstructural and Nonlinear Optical Properties of SiO₂ and Al₂O₃ Nanoparticles Doped in Polyurethane, *Journal of Materials Research* 2015 ,1796-1788 ,30. <https://doi.org/10.1557/jmr.2015.101>.
- [15] Maity T., Samanta B.C., Dalai S., Banthia A.K., Curing Study of Epoxy Resin by New Aromatic Amine Functional Curing Agents Along with Mechanical and Thermal Evaluation, *Materials Science and Engineering: A* 2007 ,46-38 ,464. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.01.128>.
- [16] Janik H., Sienkiewicz M., Kucinska-Lipka J., Polyurethanes, In: Dodiuk H., Goodman S.H. (Eds.) *Handbook of Thermoset Plastics*, Elsevier, Amsterdam, pp. 2014 ,295-253. <https://doi.org/10.1016/B-3107-4557-1-9789-7.00009>.
- [17] Chursova L.V., Babin A.N., Grebeneva T.A., Tkachuk A.I., Tsybin A.I., Perevalov V.P., Mityanov V.S., Amine Curing Agents based on -'4,4Methylene Bisaniline for Epoxy Binders, *Polymer Science Series D* 2017 ,49-45 ,10. <https://doi.org/10.1134/S1995421217010051>.
- [18] González Garcia F., Matusalém F., Leyva M.E., Queiroz A.A.A., Determinação

da Massa Equivalente de Hidrogênio Amina em Endurecedores do Tipo Amina Alifática por Titulação Potenciométrica, Matéria (Rio Janeiro). 2010 ,75-70 ,15. <https://doi.org/10.1590/S70762010000100009-1517>.

[19] Leyland A., Matthews A., On the Significance of the H/E Ratio in Wear Control: A Nanocomposite Coating Approach to Optimised Tribological Behaviour, *Wear* ,246 2000 ,11-1. [https://doi.org/10.1016/S-00439-00488\(00\)1648](https://doi.org/10.1016/S-00439-00488(00)1648).

[20] Ni W., Cheng Y.-T., Lukitsch M.J., Weiner A.M., Lev L.C., Grummon D.S., Effects of the Ratio of Hardness to Young's Modulus on the Friction and Wear Behavior of Bilayer Coatings, *Applied Physics Letters* 2004 ,4030-4028 ,85. <https://doi.org/1.1811377/10.1063>.

[21] Romão B.M.V., Diniz M.F., Azevedo M.F.P., Lourenço V.L., Pardini L.C., Dutra R.C.L., Burel F., Characterization of the Curing Agents Used in Epoxy Resins with TG/FT-IR Technique, *Polímeros* 2006 ,98-94 ,16. <https://doi.org/10.1590/S14282006000200007-0104>.

[22] Sanches N.B., Pedro R., Diniz M.F., Mattos E.D.C., Cassu S.N., Dutra R. de C.L., Infrared Spectroscopy Applied to Materials Used as Thermal Insulation and Coatings, *Journal of Aerospace Technology and Management* ,5 2013 ,430-421. <https://doi.org/10.5028/jatm.v5i4.265>.

[23] Datta J., Haponiuk J., Advanced Coating of Interior of Tanks for Rising Environmental Safety - Novel Applications of Polyurethanes, *Polish Maritime Research* 2008 .15. <https://doi.org/10.2478/v5-0070-007-10012>.

[24] Gultekin G., Atalay-Oral C., Erkal S., Sahin F., Karastova D., Tantekin-Ersolmaz S.B., Guner F.S., Fatty Acid-based Polyurethane Films for Wound Dressing Applications, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* ,20 2009 ,431-421. <https://doi.org/10.1007/s5-3572-008-10856>.

[25] Caddeo S., Baino F., Ferreira A.M., Sartori S., Novajra G., Ciardelli G., Vitale-Brovarone C., Collagen/Polyurethane-Coated Bioactive Glass: Early Achievements towards the Modelling of Healthy and Osteoporotic Bone, *Key Engineering Materials* ,189-184 ,631 2014. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.631.184>.

[26] Galande C., Mohite A.D., Naumov A.V., Gao W., Ci L., Ajayan A., Gao H., Srivastava A., Weisman R.B., Ajayan P.M., Quasi-Molecular

Fluorescence from Graphene Oxide, *Scientific Reports* 2011 ,85 ,1. <https://doi.org/10.1038/srep00085>.

[27] Wu Y., Cao Y.-Y., Wu S.-P., Li Z.-F., Preparation and Properties of Adjacency Crosslinked Polyurethane-Urea Elastomers, *Frontiers of Materials Science* ,357-347 ,6 2012. <https://doi.org/10.1007/s-012-117062-0184>.

[28] Interpretation of Infrared Spectra Second Edition, *Analytical Chemistry* ,58 1152A1152-A, 1986. <https://doi.org/10.1021/ac00124a806>.

[29] Bahlakeh G., Ramezanzadeh B., Ramezanzadeh M., New Detailed Insights on the Role of A Novel Praseodymium Nanofilm on the Polymer/Steel Interfacial Adhesion Bonds in Dry and Wet Conditions: An Integrated Molecular Dynamics Simulation and Experimental Study, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2018 ,236-221 ,85. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.01.013>.

[30] Schmidt R.G., Bell J.P., Epoxy Adhesion to Metals, In: Dušek K. (Ed.) *Epoxy Resins Composites II*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, pp. 1986 ,71-33. <https://doi.org/10.1007/BFb0017914>.

[31] Saliba P.A., Mansur A.A., Santos D.B., Mansur H.S., Fusion-bonded Epoxy Composite Coatings on Chemically Functionalized API Steel Surfaces for Potential Deep-Water Petroleum Exploration, *Applied Adhesion Science* ,22 ,3 2015. <https://doi.org/10.1186/s-015-405632-0052>.

[32] Ochoa-Putman C., Vaidya U.K., Mechanisms of Interfacial Adhesion in Metal-Polymer Composites - Effect of Chemical Treatment, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2011 ,915-906 ,42. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.03.019>.

[33] Bahramnia H., Semnani H.M., Habibolahzadeh A., Abdoos H., Epoxy/Polyurethane Hybrid Nanocomposite Coatings Reinforced with MWCNTs and SiO₂ Nanoparticles: Processing, Mechanical Properties and Wear Behavior, *Surface and Coatings Technology* 2021,127121,415. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127121>.

[34] Zhao S., Schadler L., Duncan R., Hillborg H., Auletta T., Mechanisms Leading to Improved Mechanical Performance in Nanoscale Alumina Filled Epoxy, *Composites Science and*

- Technology 2008 ,2975–2965 68. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.01.009>.
- [35] Wetzal B., Hauptert F., Friedrich K., Zhang M.Q., Rong M.Z., Impact and Wear Resistance of Polymer Nanocomposites at Low Filler Content, Polymer Engineering & Science ,1927–1919 ,42 2002. <https://doi.org/10.1002/pen.11084>.
- [36] Book Reviews: Fractography and Failure Mechanisms of Polymers and Composites Anne C. Roulin-Moloney, Editor Elsevier Science Publishers, New York 540 1989 pages 153\$, Textile Research Journal 1991 ,184–184 ,61. <https://doi.org/004051759106100312/10.1177>.
- [37] Xin Y., Li T., Gong D., Xu F., Wang M., Preparation and Tribological Properties of Graphene Oxide/Nano-MoS₂ Hybrid as Multidimensional Assembly Used in the Polyimide Nanocomposites, RSC Advances ,7 2017 ,6335–6323. <https://doi.org/10.1039/C6RA27108A>.