

Toughening Modification of Epoxy Resins Using Polyurethanes: A Review

Hossein Abdollahi¹, Ali Salimi^{1*}, Mehdi Barikani², Hamed Daemi²

1. Adhesive and Resin Department, 2. Polyurethane Department;
Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O.Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 30 January 2016, Accepted: 15 May 2016

Abstract

Thermoset polymers have excellent properties of high dimensional stability at elevated temperatures, low creep and good resistance against solvents due to their three-dimensional crosslinking structure. Proper thermal-mechanical properties for these polymers are based on such cured structures with high crosslink density. Due to its excellent mechanical properties, epoxy resin has been widely used in coatings, adhesives and composites. In recent years, a variety of modification procedures have been introduced for toughening of cured resin structure in order to minimize crack formation and improve their impact resistance. Chemical modification of epoxy resins with polyurethanes is one of the most efficient procedures to achieve this goal. Polyurethanes have unique properties including good abrasion resistance, ease of processing and high rupture strength. After a brief introduction of epoxy and polyurethane resins, the procedures and the mechanisms of fracture toughness in polyurethane-modified epoxy are reviewed in present article. Different polyurethanes with wide range of chemical structures are able to toughen the epoxy structure efficiently and provide improved resins for use indifferent applications.

Key Words

epoxy resin,
polyurethane,
mechanical properties,
fracture toughness,
chemical modification

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: a.salimi@ippi.ac.ir

اصلاح چقرمگی رزین‌های اپوکسی با استفاده از پلی‌یورتان‌ها: مطالعه مروری

بسیار ش

فصلنامه علمی- ترویجی

سال ششم، شماره ۴

صفحه ۶۴-۵۲، ۱۳۹۵

ISSN: 2252-0449

حسین عبداللہی^۱، علی سلیمی^{۱*}، مهدی باریکانی^۲، حامد دائمی^۲

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵؛

۱- گروه چسب و رزین، ۲- گروه پلی‌یورتان

دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۱۰، پذیرش: ۱۳۹۵/۲/۲۶

پلیمرهای گرماسخت به دلیل برخورداری از پیوندهای عرضی در ساختار شیمیایی، ویژگی‌های بسیار مطلوبی، مانند استحکام مکانیکی زیاد، پایداری ابعادی بسیار مناسب در دماهای زیاد، خزش اندک و مقاومت مناسب در برابر حلال‌ها نشان می‌دهند. به منظور دستیابی به ویژگی‌های گرمامکانیکی مطلوب، لازم است درصد بیشتری از پیوندهای عرضی در رزین ایجاد شود. رزین اپوکسی از رزین‌های پرمصرفی است که به دلیل داشتن خواص مکانیکی و ویژگی‌های برجسته، در کاربردهای زیادی مانند پوشش‌ها، چسب‌ها و کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود. اما، این رزین‌ها پس از پخت کاهش مقاومت ضربه‌ای و رشد ترک نشان می‌دهند. بدین سبب در سال‌های اخیر، پژوهش‌های فراوانی به منظور بهبود چقرمگی رزین اپوکسی انجام یافته است. اصلاح شیمیایی رزین‌های اپوکسی با پلی‌یورتان‌ها از مهم‌ترین روش‌های بهبود چقرمگی محسوب می‌شود. از جمله خواص منحصربه‌فرد پلی‌یورتان‌ها می‌توان به ویژگی‌های ضدسایش عالی، فرایندپذیری ساده و استحکام زیاد در برابر پارگی اشاره کرد. در این مقاله، پس از معرفی اجمالی رزین‌های اپوکسی و پلی‌یورتان‌ها، روش‌ها و سازوکارهای بهبود چقرمگی شکست رزین اپوکسی با استفاده از پلی‌یورتان مرور می‌شود.

چکیده



حسین عبداللہی



علی سلیمی



مهدی باریکانی



حامد دائمی

واژگان کلیدی

رزین اپوکسی،
پلی‌یورتان،
خواص مکانیکی،
چقرمگی شکست،
اصلاح شیمیایی

مقدمه

از مشکلات عمده استفاده از گرماسخت‌ها، مقاومت ضربه‌ای و چقرمگی کم این مواد، به دلیل ساختار شبکه‌ای آن‌هاست. استفاده از نرم‌کننده‌ها که روشی مناسب برای افزایش ضربه‌پذیری گرمانرم‌ها محسوب می‌شود، برای اصلاح گرماسخت‌ها مناسب نیست. علت این موضوع را می‌توان به جدایش درخور توجه نرم‌کننده‌ها از رزین در مدت فرایند پخت نسبت داد. افزون بر این، تجمع نرم‌کننده به شکل مایع آزاد روی سطح الیاف، به عنوان لایه مرزی ضعیف عمل می‌کند و به شدت بر خواص مکانیکی کامپوزیت به دست آمده اثر می‌گذارد [۱].

روش‌های بهبود چقرمگی شکست رزین‌های اپوکسی، با توجه به ماهیت ساختار رزین‌های گرماسخت، به‌ویژه رزین‌های اپوکسی را می‌توان در دو گروه اصلاح شیمیایی و اصلاح فیزیکی دسته‌بندی کرد. اصلاح شیمیایی می‌تواند شامل افزودن زنجیر انعطاف‌پذیری، مانند پلی‌اتر، به ساختار شبکه و کاهش چگالی اتصالات عرضی شبکه باشد. اصلاح فیزیکی نیز شامل ایجاد آمیزه سازگار با پلیمر انعطاف‌پذیر شکل‌پذیر (ductile) یا افزودن پرکننده (لاستیک‌ها، گرمانرم‌ها یا ذرات صلب) به عنوان فاز دوم به ماتریس است [۱]. اگر چه افزودن ماده چقرمه‌کننده به ماتریس اپوکسی از متداول‌ترین راهکارهای بهبود چقرمگی شکست رزین‌های اپوکسی است، در بیشتر گزارش‌ها به دلیل نبود ارتباط شیمیایی میان این افزودنی‌ها و رزین اپوکسی، بهبود چشمگیری اتفاق نیفتاده است. دلیل این موضوع، تفاوت انحلال‌پذیری ماده افزوده شده و شبکه اپوکسی است. در حقیقت، اختلاف پارامتر انحلال‌پذیری رزین و افزودنی، موجب گسترش جدایش فاز می‌شود و چسبندگی بین سطحی را محدود می‌کند. در نتیجه، بهبود چقرمگی شکست درخور توجهی ایجاد نمی‌شود [۲].

در اصلاح شیمیایی، جزء اصلاح‌کننده با پیوند شیمیایی به رزین اپوکسی متصل می‌شود. بنابراین، مشکلات یادشده با این روش اصلاح برطرف می‌شوند. اصلاح شیمیایی رزین‌های اپوکسی با استفاده از ترکیبات مختلف گزارش شده است. Ratna و همکاران از ترکیب پلی‌اتیلن‌گلیکول آدیپات با گروه‌های انتهایی کربوکسیل (CTPEGA)، به عنوان اصلاح‌کننده رزین‌های اپوکسی استفاده کردند. این اصلاح‌کننده در مجاورت کاتالیزور تری‌فنیل فسفین با رزین اپوکسی اضافی وارد واکنش می‌شود تا تمام گروه‌های کربوکسیل آن به مصرف برسد. در حقیقت، این واکنش نوعی واکنش استری شدن اپوکسی با گروه‌های کربوکسیل بوده که محصول نهایی آن، پلی‌اتیلن‌گلیکول آدیپات اپوکسی‌دار است و با

روش مشابه رزین اصلاح نشده، پخت می‌شود [۱]. افزون بر این، از ترکیباتی مانند پلی‌سولفون آروماتیک با گروه انتهایی آمین [۲]، کوپلی‌استر-آمید بلورماید با گروه‌های انتهایی آمین [۳]، لاستیک بوتادی‌ان-آکریلونیتریل مایع فعال [۴] و پلی‌استر پرشاخه با گروه انتهایی هیدروکسیل [۵] نیز برای بهبود چقرمگی شکست رزین اپوکسی استفاده شده است. در این میان، پژوهشگران به دلایل مختلف از جمله قابلیت تشکیل فیلم، چقرمگی، مقاومت شیمیایی و انعطاف‌پذیری مناسب، مقاومت سایشی و استحکام پارگی زیاد، چسبندگی عالی، استحکام مکانیکی کنترل‌شونده، تنوع ساختار شیمیایی و ترکیب اجزای تشکیل‌دهنده به پلی‌یورتان‌ها توجه بسیاری نشان داده‌اند. در ادامه، به معرفی پلی‌یورتان‌ها و کاربرد آن‌ها به عنوان عوامل چقرمه‌ساز در رزین‌های اپوکسی پرداخته شده است.

پلی‌یورتان‌ها

پلی‌یورتان‌ها، موادی با ویژگی‌های منحصر به فرد هستند که در صنایع مختلف کاربردهای فراوانی یافته‌اند. این پلیمرها از واکنش افزایشی پلی‌ایزوسیانات‌ها با مواد دارای گروه‌های هیدروکسیل، مانند پلی‌اترها و پلی‌استرها به دست می‌آیند که در اثر آن، پیوندهای یورتانی ایجاد می‌شود. ویژگی‌هایی مانند مقاومت سایشی عالی، استحکام زیاد در برابر پارگی، مقاومت در برابر هوا و مواد شیمیایی و فرایندپذیری به نسبت ساده، پلی‌یورتان‌ها را از سایر پلیمرها متمایز ساخته است [۶]. اغلب این مواد، نه تنها ویژگی‌های اصلی گرمانرم‌ها را نشان می‌دهند، بلکه از خواص لاستیک‌ها نیز به خوبی برخوردارند. این مزیت عمده از ساختار دوفازی ریزساختار پلی‌یورتان‌ها ناشی می‌شود که به موجب آن، پلی‌یورتان‌ها به عنوان پلیمرهای متشکل از قطعه‌های نرم و سخت شناخته می‌شوند [۷]. قطعه‌های سخت که به گروه‌های یورتان و اوره اشاره دارند، بر خواص گرمایی و پایداری ابعادی پلیمر اثر می‌گذارند، درحالی‌که قطعه‌های نرم، به گروه‌های پلی‌ال مربوط هستند و خواص کشسانی، ازدیاد طول تا پارگی و دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر را کنترل می‌کنند [۸]. پلی‌یورتان‌ها با توجه به ویژگی‌های یاد شده، در صنایع مختلف از جمله رنگ‌ها، چسب‌ها، روکش‌ها، لاستومرها، اسفنج‌ها و الیاف مصنوعی کاربردهای متنوعی دارند [۹].

ساختارهای مختلف پلی‌یورتان و رزین اپوکسی

روش‌های مختلف چقرمه‌سازی رزین اپوکسی، با استفاده از پلی‌یورتان‌ها، بررسی و مطالعه شده است. در این قسمت،

را روی پیش‌پلیمر پلی‌یورتان و رزین اپوکسی انجام دادند. نتایج به‌دست آمده از آزمون استحکام ضربه‌ای ایزود نشان داد، استفاده از ۲۵٪ وزنی پلی‌یورتان موجب افزایش انرژی شکست (G_{IC}) از 2 kJ/m^2 به 14 kJ/m^2 شده است. سازوکار شروع دوباره ترک (reinitiating crack)، محتمل‌ترین و اصلی‌ترین سازوکار چقرمگی شکست در این سامانه معرفی شده است.

Kostrzewa و همکاران [۱۵] پلی‌یورتان به‌دست آمده از دی‌فنیل‌متان‌دی‌ایزوسیانات و پلی‌اتردی‌ال‌های پلی‌اتیلن گلیکول و پلی‌اکسی پروپیلن دی‌ال با وزن مولکولی مختلف را به‌منظور اصلاح رزین اپوکسی DGEBA به‌کار بردند. نتایج نشان داد، افزودن پیش‌پلیمر یورتانی با گروه‌های انتهایی ایزوسیانات به رزین اپوکسی، موجب تشکیل ساختار پیوندی IPN می‌شود (شکل ۱). نتایج به‌دست آمده از خواص مکانیکی با مقادیر مختلف پلی‌یورتان مشخص کرد، افزودن ۵-۱۵٪ وزنی پلی‌یورتان موجب بهبود خواص نمونه‌های اپوکسی اصلاح شده نسبت به رزین اپوکسی اصلاح نشده می‌شود. مقادیر مربوط به آزمون چقرمگی شکست نشان داد، بیشترین مقدار به‌دست آمده $3 \text{ MPa.m}^{1/2}$ بوده که نتیجه افزودن ۵٪ وزنی اصلاح‌کننده پلی‌یورتانی است. افزون بر این نوع از پلی‌اتردی‌ال‌های استفاده شده برای تهیه پلی‌یورتان و وزن مولکولی آن نیز به‌شدت بر خواص نمونه‌های به‌دست آمده اثرگذار است. به‌عنوان مثال، در نمونه‌های متشکل از ۵-۱۵٪ وزنی پلی‌یورتان دارای پلی‌اکسی‌پروپیلن دی‌ال با وزن مولکولی 1000 g.mol^{-1} ، مقادیر چقرمگی شکست به‌دست آمده، به‌جز کاهش در مقادیر بیشتر از ۵٪ وزنی، بیشتر از اپوکسی اصلاح نشده ($1/53 \text{ MPa.m}^{1/2}$) است. درحالی که در نمونه دارای ۵٪ وزنی پلی‌یورتان برپایه پلی‌اکسی‌پروپیلن دی‌ال با وزن مولکولی 2000 g.mol^{-1} ، بیشترین مقدار چقرمگی شکست ($3 \text{ MPa.m}^{1/2}$) مشاهده می‌شود. اما، در اثر افزودن مقدار بیشتری از اصلاح‌کننده

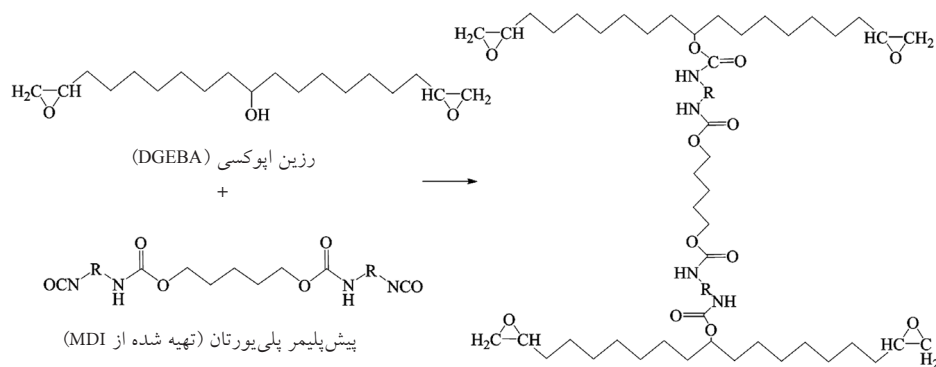
چقرمه‌سازی رزین اپوکسی با استفاده از پلی‌یورتان و با تأکید بر جنبه اصلاح ساختار شیمیایی بحث و بررسی می‌شود. در قسمت بعد، ترکیب دی‌گلیسیدیل اتر بیس‌فنول A (DGEBA) معادل رزین اپوکسی در نظر گرفته شده است.

شبکه‌های پلیمری درهم نفوذکننده

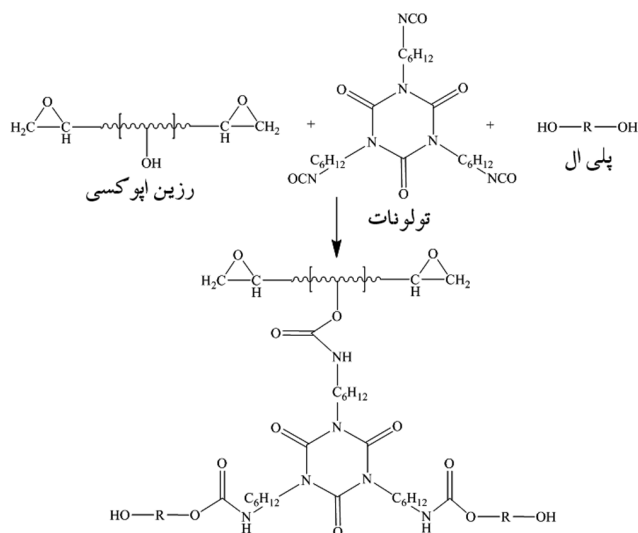
در سال‌های اخیر، به شبکه‌های پلیمری درهم نفوذکننده (IPNs) به‌سبب دارا بودن ترکیبی از ویژگی‌های مواد اولیه، توجه بسیار شده است. این شبکه‌ها، نوعی آلیاژ پلیمری بوده که دو یا چند پلیمر در این مجموعه، ساختار شبکه‌ای دارند و دست‌کم یکی از شبکه‌ها در مجاورت دیگری، پلیمر یا شبکه‌ای می‌شود. IPN‌ها به دلیل اثر تقویتی ناشی از سازگاری هر یک از اجزای موجود در ترکیب نهایی، معمولاً خواص مهندسی خوبی نشان می‌دهند [۱۰-۱۲].

به‌تازگی، تلاش‌های زیادی برای اصلاح رزین اپوکسی با استفاده از پلی‌یورتان و دستیابی به شبکه‌های درهم نفوذکننده از پلیمرهای یادشده، انجام گرفته است. در این راستا، بهبود چقرمگی رزین اپوکسی با مشارکت پلی‌یورتان به‌عنوان فاز دوم در ماتریس به هر دو حالت پیوندی یا غیرپیوندی در ساختار IPN به‌خوبی بررسی شده است [۱۳]. مطالعات نشان می‌دهد، خواص مکانیکی مواد پلیمری با ساختار IPN نسبت به پلیمرهای معمولی بهبود درخور توجهی یافته است. علت این موضوع را می‌توان به زیاده‌بودن چگالی شبکه‌ای شدن ساختار نسبت داد.

Hsieh و همکاران [۱۴] در پژوهشی برای بررسی اثر پلی‌یورتان بر چقرمه‌سازی رزین اپوکسی و چگونگی سازوکار آن، در فرایند دومرحله‌ای، شبکه پلیمری پیوندی (graft-IPN) از پلیمرهای درهم نفوذکننده را تهیه و ارزیابی کردند. بدین منظور، آن‌ها ابتدا پلی‌یورتان و رزین اپوکسی را با واکنش مقدار اضافی پیش‌پلیمر پلی‌یورتان با رزین اپوکسی تهیه کردند. سپس، به‌طور هم‌زمان واکنش پلیمرشدن



شکل ۱- واکنش تشکیل رزین اپوکسی پیوند یافته با پلی‌یورتان [۱۵].

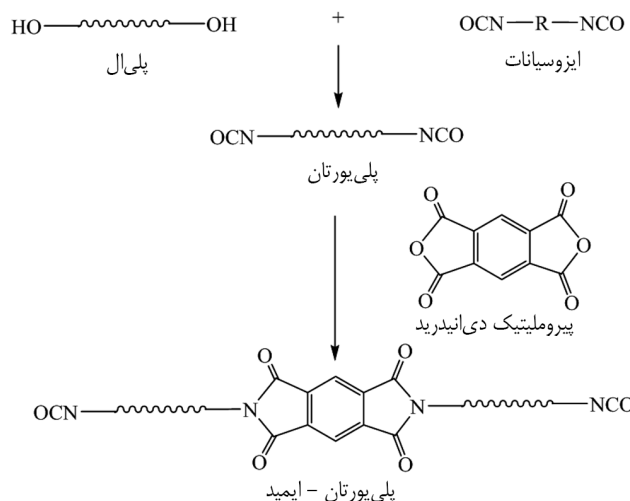


شکل ۳- تهیه اپوکسی اصلاح شده با پلی‌یورتان به شکل درجا بدون استفاده از پیش‌پلیمر پلی‌یورتان [۱۹].

آن، 134°C بیشتر از رزین اپوکسی ($323/8^{\circ}\text{C}$) بوده است. افزون بر این، بر اساس نتایج آزمون تنش-کرنش، ازدیاد طول تا پارگی کامپوزیت تهیه شده حدود ۲۱۳٪ بیشتر از رزین اپوکسی خالص به دست آمده است.

Ghozali و همکاران [۱۹] ساختار اپوکسی اصلاح شده با پلی‌یورتان را به شکل درجا و در مجاورت رزین اپوکسی، تولونات (tolonate) و پلی‌ال تهیه کردند (شکل ۳). تولونات ترکیبی دارای سه گروه ایزوسیانات است که موجب افزایش چگالی اتصال میان اپوکسی و پلی‌ال‌ها می‌شود. در این پژوهش، خواص مکانیکی و گرمایی در مجاورت پلی‌ال‌های مختلف شامل آکرلیک پلی‌ال، ۳،۱-پروپان دی‌ال و گلیسرول بررسی شد. نتایج این مطالعات نشان داد، استحکام کششی اپوکسی در اثر اصلاح با سامانه پلی‌یورتانی در مجاورت آکرلیک پلی‌ال، ۳،۱-پروپان دی‌ال و گلیسرول از $141/81 \text{ kgf/cm}^2$ به ترتیب به $69/61$ ، $115/21$ و $124/51 \text{ kgf/cm}^2$ افزایش یافته است. آن‌ها همچنین ثابت کردند، نوع پلی‌ال همان طور که بر خواص مکانیکی به دست آمده مؤثر است، بر خواص گرمایی نیز اثرگذار است. بدین معنی که سامانه اصلاح شده در مجاورت ۳،۱-پروپان دی‌ال نسبت به سایر نمونه‌ها از پایداری گرمایی زیادی برخوردار بوده و در مقایسه با اپوکسی اصلاح نشده کاهش نشان نداده است.

از این رو می‌توان نتیجه گرفت، با تغییر ساختار پلی‌یورتان بهبود چقرمگی شکست و خواص مکانیکی، بهبود (یا دست‌کم عدم کاهش) پایداری گرمایی ساختار به وجود آمده امکان‌پذیر است.



شکل ۲- واکنش تهیه پلی‌یورتان-ایمید [۱۰].

افت شدید در چقرمگی شکست (به مقادیر کمتر از اپوکسی اصلاح نشده) رخ می‌دهد.

اصلاح رزین اپوکسی با پلی‌یورتان در ساختار IPN موجب بهبود چقرمگی شکست می‌شود. با وجود این، به دلیل پایداری گرمایی به نسبت کمتر پلی‌یورتان، کامپوزیت به دست آمده از این اصلاح شیمیایی، در مقایسه با رزین اپوکسی خالص، پایداری گرمایی کمتری دارد. این موضوع، سبب محدودیت کاربردهای مهندسی پلی‌یورتان‌ها می‌شود.

افزایش مقدار قطعه‌های سخت در ساختار پلی‌یورتان، از موفق‌ترین روش‌ها برای غلبه بر این مشکل است [۱۶، ۱۷]. در این راستا، پژوهشگران از ترکیباتی مانند مواد آروماتیک [۱۰] و غیرآلی مانند سیلیکون‌ها [۱۸] در ساختار IPN رزین اپوکسی-پلی‌یورتان استفاده کرده‌اند. Song و همکاران [۱۰] به منظور بهبود پایداری گرمایی ساختار IPN در رزین اپوکسی-پلی‌یورتان، ترکیب پیروملیتیک دی‌انیدرید (PMDA) را به کار برده‌اند. در این مطالعه، پیش‌پلیمر یورتانی دارای گروه‌های انتهایی ایزوسیانات، که از واکنش پلی‌ال با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل و ترکیب دی‌ایزوسیانات به دست آمده بود، با ترکیب آروماتیک PMDA وارد واکنش شده و پیش‌پلیمر پلی‌یورتان-ایمید (PUI) با گروه‌های انتهایی NCO به دست آمده است (شکل ۲). در نهایت، اثر این ترکیب در بهبود چقرمگی رزین اپوکسی با ساختار IPN بررسی شده است.

باتوجه به نتایج تجزیه گرماوزنی (TGA)، کامپوزیت تهیه شده در مقایسه با رزین اپوکسی خالص دمای تجزیه بیشتری نشان داده است، طوری که دمای تجزیه اولیه (initial decomposition temperature)

ساختار پرشاخه

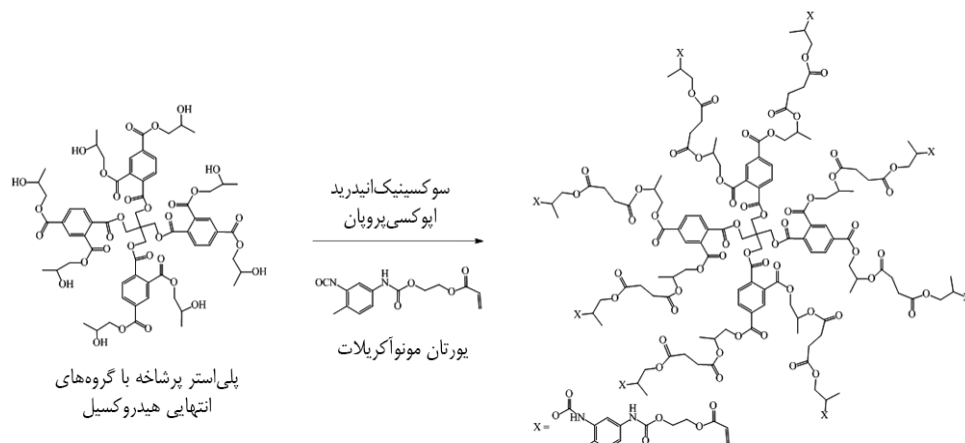
پلیمرهای درخت‌وار، شامل پلیمرهای درخت‌پار و پرشاخه، دسته جدیدی از درشت‌مولکول‌های سه‌بعدی هستند که از به هم پیوستن مکرر شاخه‌های متوالی مولکول‌های کوچک، به منظور ایجاد مولکول‌های مهندسی نوین، تهیه می‌شوند. پلیمرهای پرشاخه، شاخه‌های کمتری از پلیمرهای دنداندار دارند، اما خواصی مشابه مانند چگالی زیاد گروه‌های انتهایی و گرانشی اندک نشان می‌دهند. این ویژگی‌ها به طور عمده، به فقدان گره‌خوردگی‌های بین‌زنجیری محدودکننده نسبت داده می‌شود [۲۰]. افزون بر این، پلیمرهای پرشاخه را می‌توان با هزینه کمتر و در مقیاس بزرگ‌تر از درخت‌پارها تهیه کرد. از این رو در چند دهه اخیر، درخت‌پارها به عنوان عوامل چقرمه‌ساز و دارای ویژگی‌های برجسته، برای بهبود چقرمگی رزین‌های اپوکسی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲۱، ۲۲]. با این هدف، از پلیمرهای پرشاخه دارای گروه‌های عاملی اپوکسی [۲۳، ۲۴]، استری [۲۵]، آمینی و ایزوسیاناتی [۲۶] برای این کار استفاده شده است. ریزنگارهای تهیه شده از سطح شکست کامپوزیت‌ها نشان می‌دهد، سازوکارهای حفره‌زایی ذرات، تغییر شکل برشی تسلیم و چقرمگی درجا از جمله سازوکارهای غالب در بهبود چقرمگی ترکیبات به دست آمده هستند. Xu و همکاران [۲۰] در پژوهشی، اثر پلی‌یورتان-آکریلات پرشاخه را بر چقرمگی شکست سامانه اپوکسی-آکریلات پخت‌شونده با پرتو فرابنفش (UV) بررسی کردند. پلی‌یورتان-آکریلات پرشاخه در مرحله اول، از استری شدن پلی‌استر پرشاخه دارای گروه‌های هیدروکسیل انتهایی به وسیله سوکسینیک انیدرید و در مرحله دوم، از واکنش رزین خاتمه یافته به گروه‌های آکریلاتی با ترکیب یورتان-مونوآکریلات (TDI-HEA) تهیه شد (شکل ۴).

نتایج مطالعات Xu و همکاران [۲۰] نشان داده است، افزودن

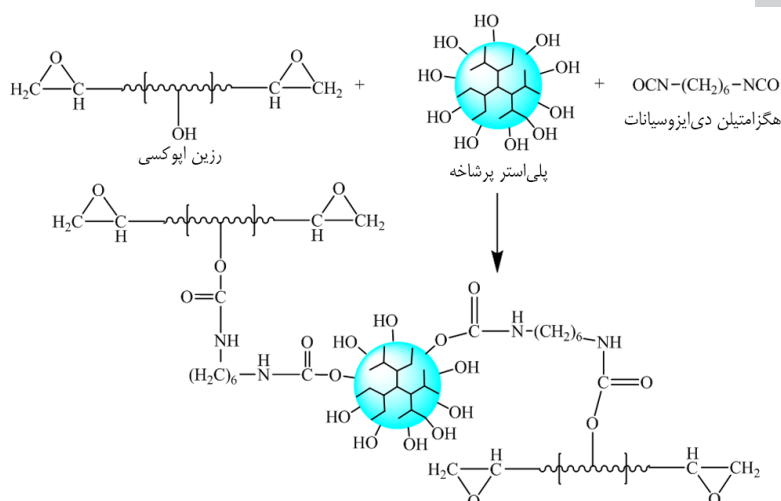
مقدار کمی پلی‌یورتان-آکریلات پرشاخه در سامانه اپوکسی (بدون افت محسوسی در مدول ذخیره) سبب بهبود استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی می‌شود. بیشترین استحکام کششی به نمونه دارای ۱۰٪ وزنی پلی‌یورتان-آکریلات پرشاخه تعلق دارد که سبب افزایش استحکام کششی از ۲۸/۶ MPa به ۳۱/۹ MPa و بهبود افزایش طول تا پارگی از ۱/۲٪ به ۲/۱٪ می‌شود. نتایج آزمون چقرمگی شکست و مقایسه آن با رزین اپوکسی خالص نشان داده است، افزودن ۱۰٪ وزنی پلی‌یورتان-آکریلات پرشاخه موجب افزایش ۱/۷۵ برابری چقرمگی شکست (از $1/39 \text{ MPa.m}^{1/2}$ به $2/42 \text{ MPa.m}^{1/2}$) و افزایش استحکام ضربه‌ای از $0/84 \text{ kJ/m}$ به $1/4 \text{ kJ/m}$ شده است. افزون بر این، در پژوهش یادشده، به منظور بررسی عملکرد جزء چقرمه‌ساز و سازوکار چقرمگی رزین‌های اصلاح شده با پلی‌یورتان-آکریلات پرشاخه، از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) استفاده شده است [۲۰]. بر اساس تصاویر SEM به دست آمده، سطح شکست نمونه اپوکسی اصلاح شده با پلیمر پرشاخه زبر و ناهموار بوده که بیانگر تغییر شکل پلاستیک در آن است. پژوهشگران این مشاهدات را ناشی از فرایند تسلیم گسترده می‌دانند که به سبب وارد شدن قطعه‌های انعطاف‌پذیر به درون شبکه اپوکسی و کاهش سفتی و شکنندگی آن اتفاق افتاده است.

گروه یورتانی به عنوان عامل اتصال

در برخی مطالعات، از ساختار IPN اپوکسی-یورتان برای اتصال رزین اپوکسی به چقرمه‌ساز دیگری استفاده می‌شود. در این حالت، زنجیر یورتانی پیوندشده به رزین اپوکسی، نقش عامل ارتباط رزین یادشده و عامل چقرمه‌ساز را دارد. Pathak و همکاران [۲۷] به منظور بهبود چقرمگی رزین اپوکسی از پلی‌استر پرشاخه به عنوان

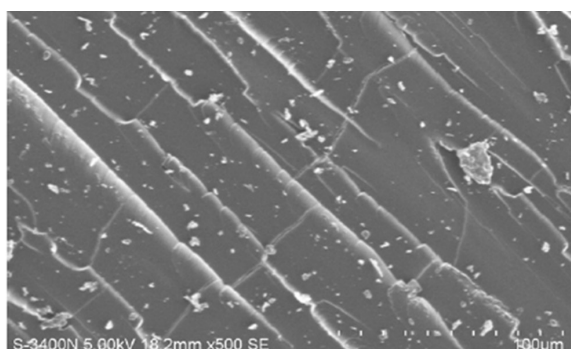


شکل ۴- نمایی از تهیه پلی‌یورتان-آکریلات پرشاخه [۲۰].

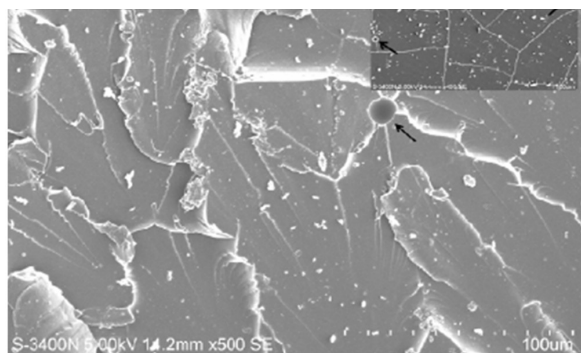


شکل ۵- نمایی از تهیه ساختار IPN رزین اپوکسی-پلی استر با عامل اتصال پلی یورتانی [۲۷].

مختلف ترک در آن، ماهیت شکننده رزین اپوکسی را نشان می‌دهد. درحالی‌که در شکل ۶-ب، شکل‌شناسی دوفازی سطح شکست نمونه به‌خوبی نمایان است. توزیع ذرات اصلاح‌کننده در ماتریس گرماسخت، بیانگر اتصال خوب دو جزء به‌وسیله پلی یورتان رابط و دخالت پلی استر پرشاخه در بهبود چقرمگی شکست رزین اپوکسی



(الف)



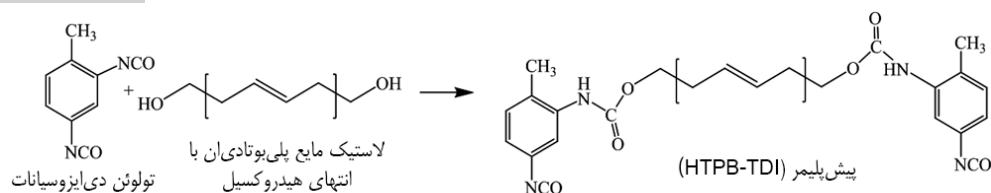
(ب)

شکل ۶- ریزنگارهای نمونه رزین اپوکسی: (الف) اصلاح نشده و (ب) اصلاح شده با ۱۰٪ وزنی اصلاح‌کننده پلی استر پرشاخه که با کمک پلی یورتان به رزین اپوکسی متصل شده است [۲۷].

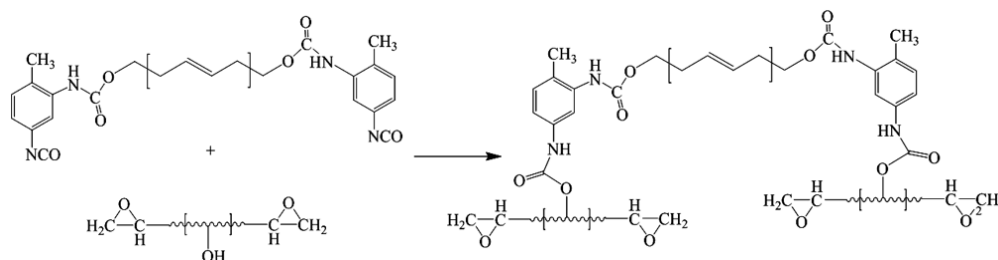
عامل چقرمه‌ساز استفاده کردند. بدین منظور، پلی استر پرشاخه از واکنش دی‌پنتااریتریتول (DIPE) با دی‌متیلول پروپیونیک اسید (DMPA) تهیه شده و در ادامه به‌وسیله عامل اتصال HMDI به رزین اپوکسی پیوند زده می‌شود (شکل ۵). مقدار شاخه‌دار شدن پلی استر با مقدار ترکیب DMPA معین می‌شود، طوری که هر چه این ترکیب با نسبت بیشتری به DIPE افزوده شود، پلی استر به‌دست آمده دارای شاخه‌های بیشتری می‌شود.

نتایج این پژوهش نشان می‌دهد، رزین اپوکسی اصلاح شده با پلی استر پرشاخه در مقایسه با رزین‌های خالص و اصلاح شده با پلی ال خطی، بیشترین اثر را بر بهبود استحکام ضربه‌ای رزین اپوکسی نشان می‌دهد. از سوی دیگر، نتایج آزمون استحکام ضربه‌ای برای نمونه‌های دارای پلی ال پرشاخه نشان داد، با افزایش درجه شاخه‌ای شدن پلی ال، استحکام نیز در بهترین حالت از ۲۶ J/m در اپوکسی اصلاح نشده به ۳۵ J/m بهبود می‌یابد. باوجود این، استفاده از پلی ال پرشاخه با درجه شاخه‌ای شدن بسیار زیاد، موجب کاهش استحکام ضربه‌ای تا ۳۰ J/m می‌شود. دلیل این موضوع را می‌توان تشکیل ذرات اصلاح‌کننده بزرگ دانست. از سوی دیگر، خواص خمشی، پایداری گرمایی و دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌های اصلاح شده نسبت به رزین اپوکسی اصلاح نشده کاهش یافته است. این موضوع، به‌سبب انعطاف‌پذیری قطعه یورتانی رابط میان اپوکسی و پلی ال، و کاهش تعداد پیوندهای عرضی رزین اپوکسی است.

تصاویر SEM نمونه‌های اصلاح نشده و اصلاح شده با پلی استر پرشاخه در شکل ۶ آمده است. شکل ۶-الف به سطح شکست رزین اپوکسی خالص مربوط است که سطح شکست شیشه‌ای با طرح‌های



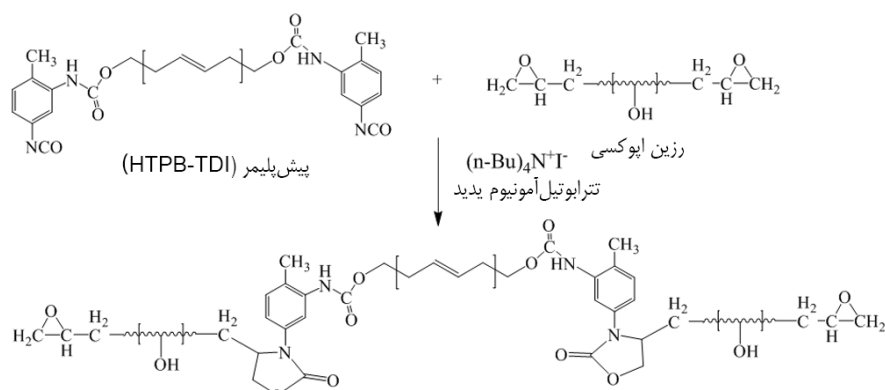
شکل ۷- نمایی از تشکیل پیش‌پلیمر یورتانی از واکنش تولون دی‌ایزوسیانات (TDI) و پلی‌بوتادیان با انتهای هیدروکسیل [۲۸].



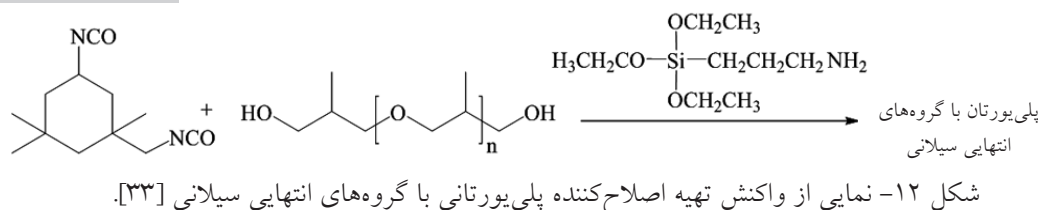
شکل ۸- واکنش بین رزین اپوکسی و پلی‌بوتادیان ایزوسیانات‌دار شده و تشکیل گروه‌های یورتانی جدید [۲۸].

بیشتر از حالت استوکیومتری انتخاب شود [۲۸]. در ادامه، گروه‌های ایزوسیاناتی آزاد پیش‌پلیمر با گروه‌های هیدروکسیل موجود در رزین اپوکسی وارد واکنش شده و پخت کامل می‌شود. در حقیقت، محصول این واکنش کوپلیمر دسته‌ای است. واکنش پخت مشابه با واکنش تشکیل پیش‌پلیمر است. بدین سبب، در حالت استفاده از کاتالیزور در مرحله اول، باقی‌مانده آن در مرحله پیش‌پلیمر، واکنش مرحله دوم را نیز سرعت می‌بخشد. در شکل ۸، واکنش پلی‌بوتادیان ایزوسیانات‌دار شده با رزین اپوکسی و تشکیل گروه‌های یورتانی جدید نشان داده شده است [۲۸]. در روش دوم، گروه‌های ایزوسیانات آزاد موجود در پلی‌بوتادیان ایزوسیانات‌دار شده و با حلقه‌های اپوکسی وارد واکنش می‌شوند. این موضوع، به ایجاد حلقه‌های اکسازولیدن منجر می‌شود. این واکنش معمولاً با ترکیب تتراپتیل‌آمونیم‌بیدید (TBAI) تسریع

است. سرعت انتشار ترک در نمونه اصلاح شده به واسطه رشد ترک پراکنده، کاهش محسوس نشان می‌دهد. براین اساس، سازوکار حفره‌زایی لاستیکی برای سامانه یاد شده پیشنهاد شده است. افزون بر این، گروه‌های ایزوسیاناتی می‌توانند عامل اتصال بخش لاستیک مایع (مانند پلی‌بوتادیان با انتهای هیدروکسیل) با رزین اپوکسی شوند. به‌طور کلی، دو روش عمده برای اتصال پلی‌بوتادیان با انتهای هیدروکسیل به رزین اپوکسی گزارش شده است. در روش اول، فرایند چقرمه‌سازی رزین اپوکسی در دو مرحله انجام می‌پذیرد. ابتدا، دی‌ایزوسیانات با لاستیک مایع پلی‌بوتادیان دارای انتهای هیدروکسیل واکنش می‌دهد تا پیش‌پلیمر یورتانی دارای گروه‌های ایزوسیاناتی آزاد (پلی‌بوتادیان منتهی به ایزوسیانات) تشکیل شود (شکل ۷). در تشکیل پیش‌پلیمر یاد شده، لازم است نسبت مولی دی‌ایزوسیانات به پلی‌بوتادیان با انتهای هیدروکسیل،



شکل ۹- واکنش میان گروه ایزوسیانات با حلقه اپوکسی [۲۹].



پلی‌اترایمید و پلیمرهای بلورماید) به‌شکل پرکننده و به‌عنوان عامل چقرمه‌ساز در رزین اپوکسی به‌کار گرفته شده‌اند. نتایج پژوهش‌ها در این زمینه نشان می‌دهد، آمیزه‌سازی رزین اپوکسی با پلیمرهای بلورماید، از روش‌های مؤثر در چقرمه‌سازی رزین اپوکسی است که افزون بر استحکام شکست، سایر خواص مکانیکی مانند استحکام کششی، مدول کششی و دمای انتقال شیشه‌ای را نیز بهبود می‌دهد [۳۴، ۳۵]. Lu و همکاران [۳۵]، پلی‌یورتان بلورمایدی را از ترکیب ۴،۴-دی‌هیدروکسی‌بی‌فنیل و تولوئن دی‌ایزوسیانات تهیه کردند و برای اصلاح رزین اپوکسی به‌کار بردند. قطعه فنیلی سخت و زنجیرافزای نرم، به‌ترتیب برای جلوگیری از افت مدول و خواص گرمایی رزین اپوکسی و بهبود چقرمگی رزین اپوکسی استفاده شدند (شکل ۱۴).

بررسی‌ها نشان می‌دهد، استحکام ضربه‌ای رزین اپوکسی اصلاح شده با پلی‌یورتان بلورماید به‌ازای ۵٪ وزنی از اصلاح‌کننده، حدود ۱/۸ برابر بیشتر از رزین اپوکسی خالص (یعنی افزایش استحکام ضربه‌ای از ۲۶/۲۶ kJ/m² به ۴۷/۲۱ kJ/m²) است. افزون بر این، استحکام کششی و خمشی نیز با افزایش مقدار پلی‌یورتان بلورماید نسبت به اپوکسی اصلاح نشده افزایش یافته و بیشینه مقدار آن‌ها با به‌کار بردن ۳٪ وزنی از اصلاح‌کننده به‌دست آمده است. این کار،

چقرمگی اپوکسی می‌شود. همچنین، نتایج بررسی اثر وزن مولکولی پلی‌ال استفاده شده برای تهیه پلی‌یورتان بر روند بهبوددهندگی اصلاح‌کننده نشان داد، با افزایش وزن مولکولی پلی‌ال، ناسازگاری انعطاف‌دهنده با رزین اپوکسی بیشتر می‌شود. این موضوع در ایجاد ذرات انعطاف‌دهنده کروی‌شکل بسیار مؤثر است (شکل‌های ۱۰ و ۱۱).

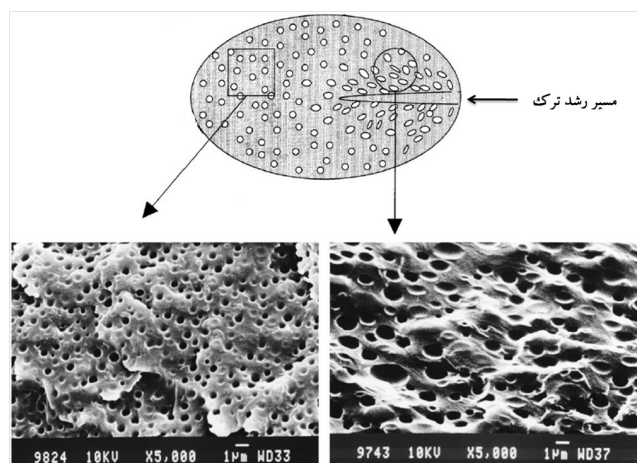
میکروذرات پلی‌یورتانی

مطالعات بسیاری به‌منظور بهبود چقرمگی شکست رزین اپوکسی بدون افت خواص ذاتی آن، مانند مقاومت گرمایی، خواص مکانیکی و چسبندگی انجام شده است. به‌عنوان نمونه، به‌کاربردن الاستومرهای واکنش‌پذیر مانند آکریلونیتریل بوتادی‌ان با گروه‌های انتهایی کربوکسیل (CTBN)، از مفیدترین روش‌هاست. به‌هرحال، خواص چسبندگی سامانه‌های الاستومری واکنش‌پذیر به‌شدت به تاریخچه پخت رزین اپوکسی وابسته است. متأسفانه، افزایش شدید گرانیروی هنگام استفاده از ترکیبات یاد شده، کاربرد آن‌ها را در چسب‌های اپوکسی محدود ساخته است. Okamatsu و همکاران [۳۳] برای رفع این نقص، رزین اپوکسی را با میکروذرات یورتانی شبکه‌ای شده با سیلان اصلاح کردند (شکل ۱۲). اندازه‌گیری‌های انرژی شکست نشان داد، افزایش مساحت سطح این ذرات اصلاح‌کننده، موجب افزایش انرژی شکست می‌شود. چقرمگی شکست نمونه‌های اصلاح شده در حالت بیشینه از حدود ۳۰۰ J/m² به ۱۲۰۰ J/m² نیز بهبود یافته است.

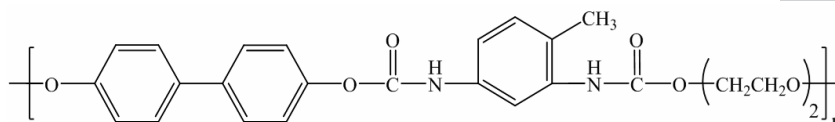
بررسی سطح شکست نمونه‌ها با ریزنگارهای SEM نشان داد، سازوکار اصلی بهبود چقرمگی سامانه تهیه شده حفره‌زایی ذرات همراه با تغییر شکل ماتریس اپوکسی است (شکل ۱۳). همچنین، مطالعه خواص چسبندگی نمونه‌های تهیه شده، افزایش ۷/۶ برابری مقاومت پوسته‌پوسته‌شدن را نسبت به نمونه اصلاح نشده تأیید کرد.

پلیمرهای یورتانی بلورماید

به‌تازگی، گرمانرم‌های مهندسی با کارایی زیاد (مانند پلی‌اتر سولفون،



شکل ۱۳- ریزنگار میکروسکوپ الکترونی پویشی از سطح شکست رزین اپوکسی اصلاح شده با پلی‌یورتان دارای گروه‌های انتهایی سیلان [۳۳].



شکل ۱۴- ساختار شیمیایی مولکول پلی‌یورتان بلورماید [۳۵].

عوامل مناسب برای چقرمه‌سازی رزین‌های اپوکسی مورد توجه پژوهشگران بوده‌اند. با توجه به تنوع ساختار پلی‌یورتان‌ها، اصلاح شیمیایی رزین اپوکسی با استفاده از این پلیمرها با روش‌های مختلف بررسی شده است. در این مطالعه، گزارش‌های ارائه شده درباره اصلاح رزین اپوکسی با پلی‌یورتان‌ها در قالب شبکه‌های پلیمری درهم نفوذ کرده (IPN)، ساختارهای پرشاخه، استفاده از گروه‌های یورتانی به‌عنوان عامل اتصال و آمیزه‌سازی فیزیکی رزین اپوکسی با پلی‌یورتان‌ها دسته‌بندی و بررسی شدند. افزون بر این، روش آمیزه‌سازی فیزیکی رزین اپوکسی با پلی‌یورتان‌ها به‌عنوان عوامل انعطاف‌دهنده، میکروذرات و پلیمرهای بلورماید نیز مطالعه شد. در این میان، سامانه شبکه‌های درهم نفوذ کرده بیش از سایر موضوع‌ها مورد توجه قرار گرفته است. دلیل آن، آسانی فرایند و اثر درخور توجه IPN بر بهبود چقرمگی رزین اپوکسی است. در مجموع، براساس بررسی‌های انجام شده می‌توان گفت، روش‌های مبتنی بر استفاده از پلی‌یورتان برای بهبود خواص مکانیکی رزین اپوکسی از جمله مهم‌ترین پیشرفت‌های اخیر در حوزه بهبود خواص این رزین بوده است.

مراجع

1. Ratna D., *Handbook of Thermoset Resins*, Smithers Rapra, UK, 237-280, 2009.
2. Hedrick J., Yilgor I., Jurek M., Hedrick J.C., Wilkes G.L., and McGrath J.E., Chemical Modification of Matrix Resin Networks with Engineering Thermoplastics: 1. Synthesis, Morphology, Physical Behaviour and Toughening Mechanisms of Poly(arylene ether sulphone) Modified Epoxy Networks, *Polymer*, **32**, 2020-2032, 1991.
3. Sinh L.H., Son B.T., Trung N.N., Lim D.G., Shin S., and Bae J.Y., Improvements in Thermal, Mechanical, and Dielectric Properties of Epoxy Resin by Chemical Modification with a Novel Amino-terminated Liquid-crystalline Copoly(ester amide), *React. Funct. Polym.*, **72**, 542-548, 2012.
4. Sun X., Zeng M., Lu C., Yan F., and Qi C., Modification of

موجب افزایش استحکام کششی از ۶۰/۴۰ MPa به ۸۸/۲۳ MPa و استحکام خمشی از ۱۰۶/۴ MPa به ۱۳۰/۶ MPa شده است. نتایج آزمون گرمای مکانیکی نیز افزایش انرژی فعال‌سازی مربوط به فرایند انتقال شیشه‌ای (از ۳۶۳/۱ kJ/mol به ۴۸۳/۹ kJ/mol) و مدول ذخیره را (از ۱۰۲۹ MPa به ۱۱۲۳/۴ MPa) نسبت به نمونه اصلاح نشده تأیید می‌کند که به قطعه سخت اصلاح‌کننده پلی‌یورتان بلورماید ارتباط داده می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، اصلاح شیمیایی رزین اپوکسی با استفاده از پلی‌یورتان‌ها، به‌منظور بهبود چقرمگی رزین اپوکسی مرور شد. رزین اپوکسی از پلیمرهای گرماسخت پرمصرف است که به‌طور گسترده در پوشش‌ها، چسب‌ها و کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود. باوجود این، رزین‌های اپوکسی در پاره‌ای از کاربردها به‌دلیل پایداری کم در برابر شکست با محدودیت کاربرد مواجه هستند. ازاین‌رو، در سال‌های اخیر پلی‌یورتان‌ها به‌عنوان یکی از

- Epoxy Resin by Cyanate Ester Resin and Liquid Butadiene-Acrylonitrile Rubbers, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **49**, 772-778, 2010.
5. Foix D., Yu Y., Serra A., Ramis X., and Salla J.M., Study on the Chemical Modification of Epoxy/anhydride Thermosets Using a Hydroxyl Terminated Hyperbranched Polymer, *Eur. Polym. J.*, **45**, 1454-1466, 2009.
6. Daemi H., Rezaieyeh Rad R., Barikani M., and Adib M., Catalytic Activity of Aqueous Cationic Polyurethane Dispersions: A Novel Feature of Polyurethanes, *Appl. Catal., A*, **468**, 10-17, 2013.
7. Chen T.K., Chui J.Y., and Shieh T.S., Glass Transition Behaviors of a Polyurethane Hard Segment based on 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethane and 1,4-Butanediol and the Calculation

- of Microdomain Composition, *Macromolecules*, **30**, 5068–5074, 1997.
8. Daemi H., Barikani M., and Barmar M., A Simple Approach for Morphology Tailoring of Alginate Particles by Manipulation Ionic Nature of Polyurethanes, *Int. J. Biol. Macromol.*, **66**, 212–220, 2014.
9. Daemi H., Barikani M., and Barmar M., Highly Stretchable Nanoalginate Based Polyurethane Elastomers, *Carbohydr. Polym.*, **95**, 630–636, 2013.
10. Song J., Wu G., Shi J., Ding Y., Chen G., and Li Q., Properties and Morphology of Interpenetrating Polymer Networks Based on Poly(urethane-imide) and Epoxy Resin, *Macromol. Res.*, **18**, 944–950, 2010.
11. Matricardi P., Di Meo C., Coviello T., Hennink W.E., and Al-haique F., Interpenetrating Polymer Networks Polysaccharide Hydrogels for Drug Delivery and Tissue Engineering, *Adv. Drug Delivery Rev.*, **65**, 1172–1187, 2013.
12. Chen Y., Ding D., Mao Z., He Y., Hu Y., Wu W., and Jiang X., Synthesis of Hydroxypropyl cellulose-poly(acrylic acid) Particles with Semi-interpenetrating Polymer Network Structure, *Biomacromolecules*, **9**, 2609–2614, 2008.
13. Chen S., Tian Y., Chen L., and Hu T., Epoxy Resin/Polyurethane Hybrid Networks Synthesized by Frontal Polymerization, *Chem. Mater.*, **18**, 2159–2163, 2006.
14. Hsieh K.H., Han J.L., Yu C.T., and Fu S.C., Graft Interpenetrating Polymer Networks of Urethane-modified Bismaleimide and Epoxy (I): Mechanical Behavior and Morphology, *Polymer*, **42**, 2491–2500, 2001.
15. Kostrzewa M., Hausnerova B., Bakar M., and Dalka M., Property Evaluation and Structure Analysis of Polyurethane/Epoxy Graft Interpenetrating Polymer Networks, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 1722–1730, 2011.
16. Takeichi T., Ujiie K., and Inoue K., High Performance Poly(urethane-imide) Prepared by Introducing Imide Blocks into the Polyurethane Backbone, *Polymer*, **46**, 11225–11231, 2005.
17. Yeganeh H. and Shamekhi M.A., Poly(urethane-imide-imide), A New Generation of Thermoplastic Polyurethane Elastomers with Enhanced Thermal Stability, *Polymer*, **45**, 359–365, 2004.
18. Prabu A. and Alagar M., Thermal and Morphological Properties of Silicone-polyurethane-epoxy Intercrosslinked Matrix Materials, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **42**, 175–188, 2005.
19. Ghozali M., Triwulandari E., and Haryono A., Preparation and Characterization of Polyurethane-Modified Epoxy with Various Types of Polyol, *Macromol. Symp.*, **353**, 154–160, 2015.
20. Xu G., Zhao Y., and Shi W., Properties and Morphologies of UV-cured Epoxy Acrylate Blend Films Containing Hyperbranched Polyurethane Acrylate/hyperbranched Polyester, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **43**, 3159–3170, 2005.
21. Boogh L., Pettersson B., Kaiser P., and Manson J.A.E., Novel Tougheners for Epoxy-based Composites, *SAMPE J.*, **33**, 236–244, 1997.
22. Gopala A., Wu H., Xu J., and Heiden P., Investigation of Readily Processable Thermoplastic-Toughened Thermosets: IV. BMIs Toughened with Hyperbranched Polyester, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1809–1817, 1999.
23. Ratna D., Varley R., and Simon G.P., Toughening of Trifunctional Epoxy Using an Epoxy-Functionalized Hyperbranched Polymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2339–2345, 2003.
24. Fu J., Shi L., Yuan S., Zhong Q.D., Zhang D.S., Chen Y., and Wu J., Morphology, Toughness Mechanism, and Thermal Properties of Hyperbranched Epoxy Modified Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA) Interpenetrating Polymer Networks, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 1597–1607, 2008.
25. Xu G., Shi W., Gong M., Yu F., and Feng J., Curing Behavior and Toughening Performance of Epoxy Resins Containing Hyperbranched Polyester, *Polym. Adv. Technol.*, **15**, 639–644, 2004.
26. Deng S., Djukic L., Paton R., and Ye L., Thermoplastic-epoxy Interactions and Their Potential Applications in Joining Composite Structures – A Review, *Composites Part A.*, **68**, 121–132, 2015.
27. Manjula D., Jaisankar S.N., and Pathak M., Effect of New Hyperbranched Polyester of Varying Generations on Toughening of Epoxy Resin through Interpenetrating Polymer Networks Using Urethane Linkages, *Eur. Polym. J.*, **49**, 3561–3572, 2013.
28. Barcia F.L., Abrahão M.A., and Soares B.G., Modification of Epoxy Resin by Isocyanate-Terminated Polybutadiene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 838–849, 2002.
29. Ramos V.D., Da Costa H.M., Soares V.L.P., and Nascimento R.S.V., Modification of Epoxy Resin: A Comparison of Different Types of Elastomer, *Polym. Test.*, **24**, 387–394, 2005.
30. Girard-Reydet E., Sautereau H., Pascault J.P., Keates P., Na-

- vard P., Thollet G., and Vigier G., Reaction-induced Phase Separation Mechanisms in Modified Thermosets, *Polymer*, **39**, 2269–2279, 1998.
31. Kunz S.C. and Beaumont P.W.R., Low-temperature Behaviour of Epoxy-rubber Particulate Composites, *J. Mater. Sci.*, **16**, 3141–3152, 1981.
32. Spontak R.J., Roberge R.L., Vratsanos M.S., and Starner W.E., Model Acrylate-terminated Urethane Blends in Toughened Epoxies: A Morphology and Stress Relaxation Study, *Polymer*, **41**, 6341–6349, 2000.
33. Okamatsu T., Effect on the Toughness and Adhesion Properties of Epoxy Resin Modified with Silyl-crosslinked Urethane Microsphere, *Polymer*, **43**, 721–730, 2002.
34. Lee J.Y. and Jang J., The Effect of Mesogenic Length on the Curing Behavior and Properties of Liquid Crystalline Epoxy Resins, *Polymer*, **47**, 3036–3042, 2006.
35. Lu S., Ban J., Yu C., and Deng W., Properties of Epoxy Resins Modified with Liquid Crystalline Polyurethane, *Iran. Polym. J.*, **19**, 669–678, 2010.