

شبکه های پلیمری درهم نفوذ کننده

(بخش دوم)

دکتر فرامز افشار طارمی

استادیار دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر دانشگاه صنعتی امیرکبیر

مهندس علیرضا عظیمی نانوائی

دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر دانشگاه صنعتی امیرکبیر

چکیده

از نخستین اعمالی که بشر برای استفاده بهتر از طبیعت و مواد موجود در آن آموخت، مخلوط کردن مواد با یکدیگر بود. به احتمال زیاد اولین اشیزهای این کار، حسن گنجگاوی بشربود، اما بعد دریافت که از طریق اختلاط مواد با یکدیگر، می تواند به مواد جدیدی با خصوصیات دیگر دست یابد. اهمیت این کار به اندازه ای است که می توان آن را سرآغاز تمدن بشتر نامید. در حقیقت پیدایش عصر مفرغ، که یکی از دوران های تمدن می باشد نتیجه مخلوط کردن فلزات با یکدیگر و تهیه آلیاژ آنها است.

امروزه نیز گه مواد پلیمری به تدریج جایگزین بسیاری از مواد مهندسی و غیر مهندسی می گردد، امتصاص و اختلاط آنها با یکدیگر و دستیابی به کیفیات و خصوصیات بهتر یکی از مسائل مهم علمی و صنعتی به شمار می ید. اما در مورد مواد پلیمری، برخلاف آلیاژ فلزات مسأله شناساری درهنگام تولید و جداسی فازها، کاهش کیفیت و خصوصیات فیزیکی و مکانیکی در طول مدت سرویس از اهمیت بسیاری برخوردار است. یکی از جدیدترین روش هایی که اخیراً "برای تهیه آلیاژ های پلیمری شدیداً" مورد بررسی قرار گرفته است، تهیه شبکه های پلیمری درهم نفوذ کننده (IPN) می باشد که در این مقاله گه طی دو بخش منتشر می شود، به طور نسبتاً خلاصه اطلاعاتی در زمینه های مختلف آنها ارائه می شود.

مورفولوژی

در "IPN" عموماً "پلیمر I فاز" پیوسته بیشتری را تشکیل می دهد و این موضوع موجب کنترل مورفولوژی دوفاز توسط پلیمر II می گردد. مورفولوژی IPN's از فازهای درهم نفوذ کننده، که در حدود ۱۵۰ الی هزار آنگستروم می باشد، تشکیل شده است، اگر چه پلیمر II پیوستگی فاز کمتری از خود نشان می دهد و حتی ممکن است در ماتریکس پلیمر I دیسپرس شده باشد. مورفولوژی ممکن است از طریق درجه ناسازگاری دو پلیمر، روش پلیمریزاسیون، و ترکیب درصد IPN's بهبود یابد. به طور کلی عوامل مؤثر بر مورفولوژی IPN عبارتند از:

- ۱- سازگاری
- ۲- کراسلینک شدن
- ۳- روش های پلیمریزاسیون
- ۴- ترکیب درصد
- ۵- روابط کمی برای اندازه میدان های فازی

اغلب IPN هایی که تاکنون مورد مطالعه قرار گرفته است جدائی فاز را از خود نشان داده اند. با وجود این، مقدار، اندازه، شکل، تیزی سطوح، و درجه پیوستگی فازها متغیر است، که این موارد با یکدیگر مورفولوژی ماده را تشکیل می دهند، و اندازه تعییرات ممکن بسیاری از خواص ماده را کنترل می کند.

بعضی جنبه های مورفولوژی را می توان توسط Trasnmision electron microscopy مشاهده کرد. متأسفانه رنگ کردن توسط اسپیروم تتراساید (OsO₄) فقط برای پلیمرهایی که دارای پیوندهای دوگانه کربن - کربن می باشند، قابل استفاده است و بسیاری از مواد به آسانی قابل مطالعه نمی باشد. بسیاری دیگر از نکات مورفولوژی از قبیل پیوستگی (Continuity) و خصوصیات بین سطوحی را می توان از طریق ترکیب آزمایش های مکانیکی و شیمیایی با آزمایش های میکروسکوپی الکترونی به دست آورد.

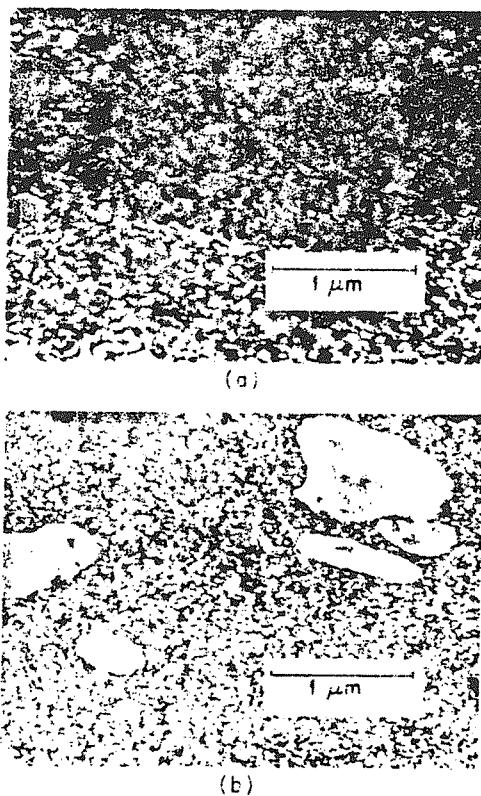
۱- سازگاری:

برای IPN's هادرجهای از سازگاری بین پلیمرها لازم است، زیرا منورها یا پری پلیمرها باید تشکیل محلول یا شبکه‌های متور شده را در خلال سنتر بدنه‌ند. جدائی فازها عموماً در طول پلیمریزاسیون رخ می‌دهد، اما اندازهٔ میدان‌های فازی حاصل برای سیستم‌هایی که سازگاری بسیار بالا دارند کوچکتر است. Huelck در IPN's با پلی اتیل‌اکریلات (PEA) به عنوان پلیمر I و کوپلیمرهای متیل‌متاکریلات (MMA) و استایرن (S) به عنوان پلیمر II، به طور سیستماتیک سازگاری دوفاز را تغییر داد، شکل (۵). برای PEA-PMMA، که در آن اجزاء

شکل (۵a) که سازگاری اجزاء بسیار کم است علاوه بر جدائی

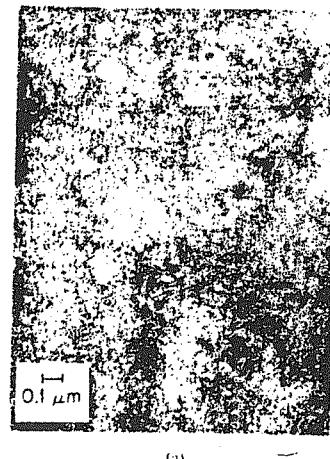
فازها ساختمان‌های سلولی دیگری به اندازهٔ تقریبی هزار آنگستروم شاهده می‌شود. تصور می‌رود که در این سیستم در نقاطی که پلی استایرن و منور استایرن بیشتری وجود دارد جدائی فازها زودتر انفاق می‌افتد. دو میان جدائی فازها در نتیجهٔ میدان‌های کوچکتر PEA, PS می‌باشد که در دیوارهای سلولی دیسپرس شده‌اند.

IPN's تشكیل شده از استایرن - بوتادین رابر - پلی استایرن (SBR-PS IPN's) نسبتاً ناسازگارند، اگرچه هر دو پلیمر غیرقطبی هستند و ضریب حلالیت آنها فقط در حدود یک واحد با یکدیگر تفاوت دارد. این IPN's نیز جدائی فاز بسیار مشخص و میدان‌هایی با ساختمان‌های سلولی از خود نشان می‌دهد، (شکل ۶).



شکل (۶)

میکروگراف‌های الکترونی از IPN های مختلف (a) پلی (اتیل‌اکریلات) پلی (متیل‌متاکریلات) با نسبت ۷۵/۲۵ و (b) پلی (اتیل‌اکریلات) پلی استایرن با نسبت ۵۰/۵۰ برای گمک به رنگ آمیزی اوسیموم تراکساید قدر کمی بوتادین ۰٪ پلی (اتیل‌اکریلات) کوپلیمر شده است.



(a)



(b)

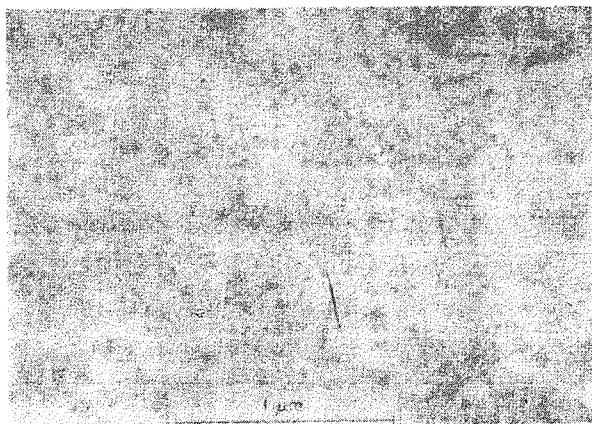
شکل (۵)

میکروگراف‌های الکترونی تبهه شده از IPN های مختلف (a) پلی (اتیل‌اکریلات) پلی (متیل‌متاکریلات) با نسبت ۷۵/۲۵ و (b) پلی (اتیل‌اکریلات) پلی استایرن با نسبت ۵۰/۵۰ برای گمک به رنگ آمیزی اوسیموم تراکساید قدر کمی بوتادین ۰٪ پلی (اتیل‌اکریلات) کوپلیمر شده است.

۲- کراسلینک شدن:

برای IPN's ناهمیت سازگاری و کراسلینک شدن قبل از توضیح داده شده است. با وجود این، وقتی که ترتیب پلیمرها عکس شود مورفولوژی جدیدی به دست می‌آید که بیشتر توسط اولین شبکه کنترل می‌گردد.

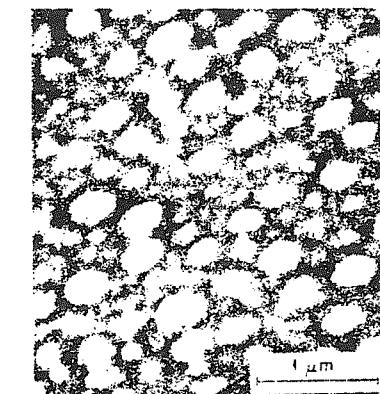
در هر SIN شبکه‌ها در خلال یک مدت زمان معین و به طور همزمان تشکیل می‌شوند و مورفولوژی‌های بسیار پیچیده به دست می‌آید. در این فرایند یکسان بودن سرعت تشکیل شبکه‌ها الزامی نیست. یک مثال در شکل (۸) نشان داده شده است.



شکل (۸)

میکروگراف الکترون از SIN پلی اورتان/پلی (متیل متاکریلات) به نسبت $\frac{75}{25}$. پلی اورتان با اوسمیوم تراکساید رنگ آمیزی شده است.

در این مثال سرعت واکنشها یکسان است، بنابراین احتمالاً "جزء اکریت اولین شبکه را تشکیل می‌دهد و فازی خواهد بود که بیشتر پیوسته است. Touhsaent تحقیق در این مواد، مورفولوژی میدان‌هایی کروی شده‌اند مشاهده کرده است. در این مواد، مورفولوژی میدان‌هایی کروی از PMMA را نشان می‌دهد که درون ماتریکس PUR قرار گرفته‌اند، شکل (۷). در فرایند این مواد ابتدا شبکه پلی اورتان مخلوط با اولین شبکه شامل PMMA می‌باشد تشکیل می‌شود. اما شرایط واکنش به عنوانی است که امکان



شکل (۷)

میکروگراف الکترونی از یک پلیمر فاصله‌دار پلی اورتان/پلی (متیل متاکریلات) با نسبت $\frac{80}{20}$. پلی (بوتاکسین دی‌ال‌های) موجود در پلی اورتان موجب رنگ آمیزی اوسمیوم تراکساید می‌شود.

تغییر دادن استحکام شبکه وجود دارد. اگرچه PMMA کراسلینک شده بوده است، اما اندازه میدان آن از حدود $65 \text{ }\mu\text{m}$ برای اورتان شدیداً "کراسلینک شده تا حدود $180 \text{ }\mu\text{m}$ برای شبکه‌ای با دانسیته کراسلینک بسیار کم تغییر کرده است و این موضوع تأثیر دانسیته کراسلینک شبکه پلیمر II بر روی مورفولوژی کل سیستم نشان می‌دهد. در IPN اندازه میدان‌های فازی پلیمر II به وزن مولکولی بین نقاط کراسلینک پلیمر I، یعنی $5 \text{ }\mu\text{m}$ بستگی دارد.

۲ - سیستم Castor oil-Urethane-PS IPN's وهم میزان کرسلینک تغییر داده شده است. نتایج حاصله در جدول (۱۳) خلاصه شده است.

IPN sample	NCO/OH ratio	Weight fraction PS	Polystyrene domain size (Å)	
			Experimental	Theoretical
1	0.95	0.68	250	323
2	0.95	0.50	300	325
3	0.95	0.47	370	327
4	0.85	0.64	300	344
5	0.85	0.60	350	345
6	0.45	0.30	430	347
7	0.75	0.71	350	432
8	0.75	0.64	410	443
9	0.75	0.50	550	452

جدول (۱۳)

اندازه میدان پلی استایرن در IPN's متشکل از روغن گوچک و اورتان.

۳ - سیستم [] PEA، که کشش Poly[Styrene - Co- (MMA)]

سطحی متغیر اصلی بوده است.

در جداول (۱۲) و (۱۳) می توان هم از مقایسه نتایج تجربی و هم نتایج تئوری، میزان تأثیر عوامل موثر در مورفولوژی را که تکنون مورد بحث قرار گرفته است به طور واضح شاهده کرد. از طرف دیگر از مقایسه نتایج تئوری و تجربی می توان به میزان صحت و کاربرد مادله نیمه تجربی (۱) بی برد. برای مثال، جالبترین نتیجه های که از مطالعات مورفولوژی از طریق تئوری و تجربی بدست آمده مربوط به مطالعه آخرین سیستم (سیستم شماره ۳) می باشد. طبق مادله (۱) پیش بینی می شود که برای $\alpha = 0$ اندازه M_1 برابر $M_2 = 100$ است. از طرف دیگر در IPN's PEA/PMMA با نسبت درصد $25/25$ ، که دو منور ایزومر یکدیگرند و باید همیلتونی نزدیک به صفر باشد (شکل ۵) نگاه کنید، اندازه میدان ها در همین حدود می باشد. این دو نتیجه شوری و تجربی نشان دهنده صحت تقریبی مادله (۱) و نتایجی است که بیشتر برای نیمه سازگاری این سیستم پیش بینی می کردیم، و پیشنهاد شد که همیشه در IPN's Sequential استنطانت اخترمان های ریز وجود دارد. از نقطه نظر فیزیکی، این کیفیت باید ناشی از تجمع منومرهای II در نواحی کوچک از فضاهای داخل پلیمر I باشد که به طور تصادفی دارای دانسیته متوسط کراسلینک کمتری خواهد بود.

بررسی خصوصیات فیزیکی IPN's و عوامل موثر بر آنها

مانند سایر مواد دو جزئی، بروخی خواص IPN's تقریباً "مساوی با متوسط خواص هر یک از اجزاء پلیمری می باشد. یکی از مثالها دانسیته است، با این همه، اندازه گیری دقیق دانسیته PUR/PS SIN's در درجه حرارتی واقع بین درجات حرارت انتقال شیشه ای (T_g) اجزاء شبکه، نسبت به دانسیته، متوسط هر یک از اجزاء ۳٪ افزایش نشان می دهد. این مسئله مربوط به اختلاط جزئی یا تفویز زنجیرهای رابری و جزء پلیمر شیشه ای در یکدیگر می باشد که Kwei همین دلیل را برای دانسیفیکاسیون ناچیزی که در آلیاژهای خطی سازگار مشاهده می شود ارائه کرده است. مهمترین خصوصیات فیزیکی IPN's عبارتند از:

کننده با شبکه اول ایجاد می شود، تعیین می گردد.

تفیرات مشابهی برای نمونه های از IPN's PUR/PAC مقداری بیشتری از PMMA دارا بودند مشاهده شده است. با وجود این، در این گونه مواد اثر مشاهده شده تا حدودی مربوط به شبکه سست تر PUR می باشد که از مطلوب پری پلیمر اورتان که رقت آنها به میزان قابل توجهی در حال افزایش است تشکیل شده است.

برای مواد PUR/PAC SIN's که با سرعت های پلیمریزاسیون مشابه تشکیل شده اند در ترکیب درصد های ۴۰-۴۵٪ PMMA تغییر فاز (Phase inversion) اتفاق می افتد. با وجود این، وقتی که ترکیب درصد در هردو مورد به ۸۵٪ می رسد مورفولوژی بسیار پیچیده می شود. این نتایج و کارهای Touhaent هردو نشان می دهند که اندازه پیوستگی میدان فازی به سرعت واکنش های دوپلیمر، و ترکیب درصد آنها بسیست دارد.

۴ - روابط کمی برای اندازه میدان ها: Donatelli یک مادله نیمه تجربی برای اندازه میدان فازی در IPN-Semi از نوع اول بدست آورده است. متغیرهای اصلی در این مادله عبارتند از: دانسیته کراسلینک پلیمر I، جزء جرمی پلیمر II، و کشش بین سطحی، مادله ارائه شده به صورت زیر است:

$$\left(\frac{v_1}{C^2 K^2} \right) \left(\frac{v_1}{1-w_2} + \frac{2}{M_1} \right) D_2^3 + \left(\frac{w_2}{M_2} - \frac{v_1}{2} \right) D_2 = \frac{2\gamma w_2}{RT}$$

در مادله فوق v_1 دانسیته کراسلینک پلیمر I وزن مولکولی اولیه پلیمر I، D_2 اندازه میدان پلیمر II وزن مولکولی پلیمر II، w_2 جزء جرمی پلیمر II، γ انحراف سین سطحی C، یک ثابت از درجه $2/2$ و $(K/M)^{1/2} = K_0 =$ برای پلیمر I می باشد، که

$r_0 = \text{unperturbed root-mean-square end-to-end distance}$

می باشد. در حالتی که IPN I کامل باشد (یعنی هردو شبکه پلیمری کراسلینک شده باشند) می توان به طور تقریبی M_1 مساوی بی نهایت ($M_2 = \infty$) فرض کرد که بدین ترتیب معادله تجربی مناسب برای IPN's است: $\gamma = 1$. تاکنون مادله (۱) برای سه سیستم مورد استفاده قرار گرفته است:

۱ - سیستم SBR-PS که در آن دانسیته کراسلینک پلیمر متغیر اصلی بوده است. نتایج حاصل از مطالعه این سیستم در جدول (۱۲) خلاصه شده است.

Type	Composition SBR-PS (%)	Experimental PS domain size (Å)	Theory (Å)
(Low) semi-I	20.80	1500	1250
(High) semi-I	18.82	600	500
(Low) IPN	22.78	1100	1300
(High) IPN	21.79	650	480

جدول (۱۲)
اندازه های شوری یک و تجربی میدان های PS در انواع مختلف IPN's

۱- خواص نوری:

زیاد باشد شبکه‌های ناقص تشکیل می‌شود و ورقهای بدی به دست می‌آید، و اگر سرعت تشکیل بسیار کم باشد مسائل ناسازگاری اجزاء موجود می‌آید و ممکن است باعث ایجاد کدری در IPN's گردد.

کاهش شفافیت's IPN در اثر تورم حلالی نشانده‌ته بعضاً از غیر یکنواختی‌های مورفولوژیکی در نتیجه فازهای در هم نفوذ گشته می‌باشد. درحال حاضر مورفولوژی واقعی IPN's توسط PUR/PAC IPN's میکروسکوپی الکترونی و دیفراکسیون اشعه ایکس با زوایای کوچک مورد آزمایش قرار می‌گیرد.

۲- درجه تورم تعادلی (Equilibrium Swelling Degree)

درجه تورم تعادل جمعی، Q_v برای نمونه‌های مختلف IPN's در جدول (۱۴) آمده است. در انتیل استات، که یک حلال خوب برای هر دو فاز می‌باشد، تورم باعث می‌شود که حجم نمونه‌ها تقریباً به سه برابر و در متیل الكل ۱/۷ برابر افزایش یابد. هردو حلال موجب تغییرگی در نمونه می‌شوند که این سالنه در حلال دومی (یعنی متیل الكل) مهم‌تر است. کاهش جزیی شفافیت مربوط به هتروزن شدن بخشی از ساختمان نمونه در نتیجه تجمع حلال می‌باشد که این کیفیت خود را به صورت اختلاف در ضرایب انکسار ظاهر می‌سازد. بهمین دلیل این اثر برای نمونه‌هایی از IPN's که در آنها $K < 1$ است قطعی می‌باشد. با تبخیر حلال تمام نمونه‌ها دوباره شفاف می‌شوند، و در نتیجه تورم تغییرات مورفولوژیک دائمی در نمونه ایجاد نمی‌کند. باید خاطرنشان کرد که برخلاف IPN's، یک‌پاره شبکه‌ها در نتیجه تورم همواره شفاف باقی می‌مانند و تورم اثر سوء در ضرایب انکسار آنها ندارد. بالاخره، وقتی که TRIM یا درصد T R I M افزایش می‌یابد، Q_v کم می‌شود و این نشان

از خود انحراف نشان می‌دهد. ورقهای نازک ساخته شده از IPN های دو پلیمر آمورف، از قبیل PS, PEA که پلیمرهای شفاف می‌باشند، مات و تیره است و این به خاطر میدان‌های فارسی است که ضریب انکسار مختلف دارند و باعث تفرق نور می‌گردد. دو SBR-PS IPN's کم‌سازگاری کم است جدائی فازها باعث سفید و مات شدن مواد می‌گردد، زیرا وقتی که اندازه میدان‌ها به حد طول موج نور می‌رسد تفرق نور افزایش می‌پابد.

PUR/PAC IPN's مواد شفاف با سطوح منظم و صاف می‌باشند (ورقهایی به ضخامت ۳/۵mm در ۶۰۰ نانومتر، عبور از خود نشان می‌دهند). شفافیت آنها مربوط به ضرایب شکست تقریباً پکان دوجز، یعنی PUR و PAC می‌باشد، جدول (۱۴).

بنابراین، به خاطر عدم وجود تغیرگی نمی‌توان هیچ نشانه‌ای از درجه دیسپرسیون فازها از این طریق به دست آورد. وقتی که $K < 1$ می‌باشد (K نشان‌دهنده نسبت تعداد گروههای ایزوسیانات به تعداد گروههای هیدروکسیل می‌باشد، یعنی $K = NCO/OH$) شفافیت کمتر است (۸۸٪)، زیرا در این‌گونه مواد زنجیرهای آزاد یا POPG به صورت حوزه‌های جداگانه در می‌آیند و چون ضریب انکسار با ضریب اندکار ماتریکسی که آن را احاطه کرده است فرق می‌کند موجب کمی تغییرگی در شبکه می‌گردد. برای تعامی دیگر نمونه‌های IPN's که در جدول (۱۴) لیست شده‌اند، فقط رقم سوم ضرایب انکسار با هم فرق می‌کند، و این اختلاف نامنظم ممکن است مربوط به خطاهای آزمایش و اندازه‌گیری باشد.

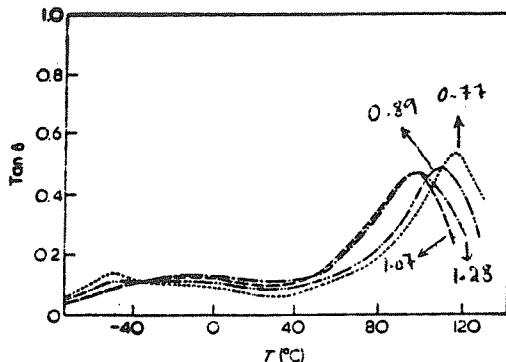
Sample	Refractive index, n_D^{20}	Density (g ml ⁻¹)	Equil. swelling degree, Q_v , in:		Solubility parameter (cal ^{1/2} /cm ^{3/2})
			Ethyl acetate	Methanol	
PUR	1.491	1.093	4.54	2.82	9.4
L 75	1.533	1.17	—	—	—
POPG	1.451	1.00	—	—	7.7
PMMA crossl.	1.492	1.190	2.03	1.29	9.2
TRIM	1.471	1.065	—	—	—
Ethyl acetate	1.373	0.901	—	—	9.15
Methanol	1.329	0.792	—	—	14.2
$K: 1.28$	1.496	1.164	—	—	
1.13	1.494	1.161	2.75	1.67	
1.07	1.493	1.161	2.87	1.73	
0.89	1.492	1.157	3.04	1.78	
0.77	1.491	1.153	3.09	1.80	
% TRIM: 7.5	1.495	1.164	2.48	1.63	
5	1.496	1.161	2.58	1.73	
1	1.493	1.164	2.87	1.74	
% AIBN: 2	1.494	1.160	2.88	1.67	
1	1.494	1.161	2.87	1.73	
0.5	1.494	1.163	2.98	1.65	

جدول (۱۴)

.PUR/PAC IPN's خواص فیزیکی

سرعت پلیمریزاسیون هر شبکه را باید به ترتیب توسط کاتالیست و فلکت شروع کننده تنظیم نمود تا به شفافیت مود نظر (و همچنین سایر خصوصیات فیزیکی و مکانیکی) دست یافت. اگر سرعت ژلاسیون بسیار

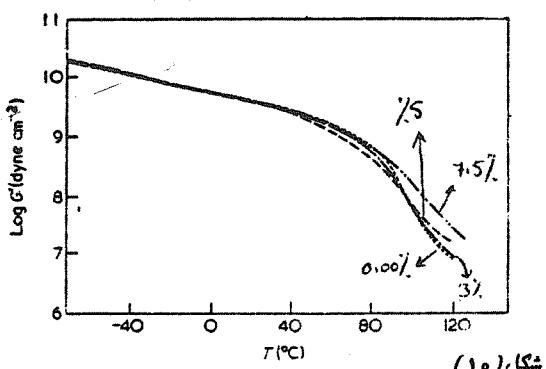
می‌دهد که می‌توان بطور موثری کراسلینکهای بیشتری بوجود آورد، که این موضوع در یک محیط واکنشی متراکم و پیچیده، مانند سیستم موجود، روش واضح نیست.



شکل (۹)

منحنی نمایش تغییرات T_g با درجه حرارت برای انواع IPN's با مقادیر مختلف $K = KCO/OH$ (— ۰ ۰ / ۲۸ ، — ۱ / ۰۲ ، — ۰ ۰ / ۷۷ ، ۰ ۰ / ۳۴ ، IPN's ، ۰ ۰ / ۸۹ ، ۰ ۰ / ۵۰ ، ۰ ۰ / ۴۰) در این IPN's می‌باشد. پلی اورتان و TRIM معرف شده است.

برای مقادیر مختلف Kشان می‌دهد. کاهش K موجب تغییر مکان پیکهای PUR به سمت درجات حرارت پائین‌تر می‌گردد (عنی الاستومتر می‌شود) . برای $0 / ۷۷ = K$ نقطهٔ ماکریم منحنی حتی پائین‌تر از T_g برای هوپولیمر PUR (عنی $40^{\circ}C$) می‌باشد، که کامپیش متناسب با شبکه‌ای است که محتوی زنجیرهای آزاد یا آبیزان پلی‌اترکلیکول است. در همین زمان انتقال بالاتری مطابق با شکهٔ خالص PUR مشاهده می‌شود بنابراین در نمونه‌های از IPN که شبکه PUR بطور ناقص تشکیل شده است چنین بعنوان می‌رسد که دو جزء کاملاً مستقل از یکدیگر می‌باشند. بر عکس وقتی که شبکه PUR کاملتر تشکیل می‌شود (K افزایش می‌باید)، نقطهٔ انتقال بالایی به سمت پائین تغییر مکان می‌باید و این نشان دهندهٔ اهمیت فاز نرم بر روی جزء سخت می‌باشد. به نظر می‌آید که بدین ترتیب می‌توان از طریق شبکه PUR تعداد زیادی از گرههای فاز دوم را بطور واقعی تشخیص داد. در منحنی‌های شکل (۱۰) که تأثیر کراسلینک PUR پیوسته باشد.



شکل (۱۰)

منحنی نمایش تغییرات G ($Storage Modulus$) با درجه حرارت برای انواع IPN's با مقادیر مختلف گراس لینک کننده آگریلهیک. $(- ۰ ۰ / ۵۰ : TRIM$ صفر، — ۰ ۰ / ۳۴ ، — ۰ ۰ / ۲۰) در این IPN's می‌باشد. پلی اورتان معرف شده و $K = NCO/OH = 1 / ۰۲$ است.

هنگامی که دو پلیمر تشکیل یک مخلوط دوفازی را می‌دهند، هر یک از آنها انتقال شیشه‌ای خود را حفظ می‌کند. بطور کلی، عمل اختلاط باعث وسیع شدن یا تغییر مکان انتقالات شیشه‌ای (T_g) می‌گردد، و البته در صورتی که حلایت متقابل دوپلیمر بسیار زیاد باشد (حدنهایی) فقط یک انتقال مشاهده خواهد شد.

ناکنون هیچ نوع IPN's را نشده است که رفتار انتقالی آن شبیه رفتار انتقالی یک کوپلیمر راندم همارز با آن باشد، یعنی یک انتقال شیشه‌ای تند از خود نشان دهد. زیرا مطالعه رفتار انتقالی IPN نشان می‌دهد که در این گونه مواد نیز جایی فار وجود دارد اما آن میزشیدن PUR با TRIM با ترکیب آنها بهصورت شبکه‌ای درهم نفوذ کننده افزایش می‌باید. مهمترین پارامترها در رفتار انتقالی کیفیت شبکه PUR، از طریق مقدار K، و درجهٔ کراسلینک شدن فاز PAC می‌باشد. ناکنون، تغییر ترکیب درصد IPN منجر به مشاهدهٔ رفتار غیرمنتظره‌ای نگردیده است.

این نتایج با مطالعات انجام شده بر روی خصوصیات فیزیکی و بعضی خواص مکانیکی IPN's مطابقت دارد. در یک ترکیب PUR با مطالعهٔ ناقص تشکیل شود، منجر به شفافیت کمتر، کشش نهایی کمتر و مقاومت ضربه بالاتر برای IPN می‌گردد. زنجیرهای پلی‌اترکلیکول آبیزان و یا آزاد، که بطور واضح در پیکجدید موجود در منحنی‌های T_g برای $1 / ۰۲$ مشاهده می‌شود، عامل این تغییرات می‌باشد. درجهٔ کراسلینک شدن شبکه DDM، که تحت تأثیر درصد TRIM می‌باشد، موجب تغییراتی در خواص IPN می‌گردد که عبارتنداز: کاهش درجهٔ تورم و طولین نهایی (Ultimate elongation) با افزایش دانسیته کراسلینک شدن، از مقایسه IPN's و Semi-IPN's مشاهده می‌شود، به طوری که حتی درجات کمی از کراسلینک (1% از TRIM) می‌باشد، موجز تغییراتی درجات حرارتی در موادی که فاز دوم آنها خطی می‌باشد می‌دهد که خواص آنها با موادی که فاز دوم آنها همچنین متفاوت است. تأثیر کراسلینک شدن فاز سخت بر روی خواص همچنین ثابت می‌کند که شبکه PAC باید، حداقل تا مقداری، در درون ماتریس PUR پیوسته باشد.

در حال حاضر، مطالعات مورفولوژیکی در حال انجام است، که باید تکمیل کنندهٔ این نتایج باشد و این اجازه را بهما بدهد که بهروابط بین ساختمان و خواص IPN's / PUR / PAC دست یابیم.

اسپکتروسکوپی مکانیکی دینامیک:

در شکلها و جداولی که ارائه می‌شوند (G' و G'' به صورت تابعی از درجهٔ حرارت گزارش شده‌اند. چون انجام آزمایش در فرکانس‌های بالاتر موجب پهن شدن پیکهای انتقال (برای $tg \delta$) می‌گردد و دقت آزمایش را کاهش می‌دهد گلیه، آزمایشات در فرکانس $S / ۱ Rad / h$ انجام گرفته است. تأثیر درجات گراس لینک شدن (NCO / OH % TRIM) و میزان الاستومتر (%) بر رفتار انتقالی بحث و یکایک شبکه‌ها مقایسه شده است.

$$\text{الف - تأثیر } K = NCO / OH :$$

این پارامتر بر روی درجهٔ کراسلینک شدن شبکه PUR موثر است. شکل (۱۱) منحنی‌های نمایش تغییرات $tg \delta$ در مقابل درجهٔ حرارت را

ج- تاثیر میزان PUR
در شکل (۱۲) منحنی نمایش تغییرات G در مقابل درجه حرارت برای نمونه‌هایی از IPN با مقادیر مختلف PUR رسم شده است. یک‌ایک شبکه‌ها یک انتقال تند از خود نشان می‌دهند. همان طوری که انتظار می‌رود منحنی‌های مربوط به IPN‌ها در میان منحنی‌های یک‌ایک شبکه‌ها قرار گرفته‌اند و با افزایش درصد الاستور انتقال بالایی اهمیت خود را از دست می‌دهد، در حالی که برای نمونه‌ای از IPN با ۵۰% از PUR انتقال پائین بسیار ضعیف است و برای مقادیر کمتر PUR ناپدید می‌شود.

منحنی‌های $\tan\delta$ (Loss Tangent) که با استفاده از نتایج خلاصه شده‌اً جدول (۱۶) در شکل (۱۳) رسم شده است، در -40°C و 122°C پیک‌هایی نشان می‌دهد که به ترتیب معادل با T_g فازهای شبکهٔ خالص IPN باشد. علاوه بر این، در حوالی 100°C یک پیک کوچک دینامیک مکانیکی تغییر نمی‌کند و این مربوط به این حقیقت است که ماده بسیار پائین‌تر از درجه حرارت انتقال شیشه‌ای خود می‌باشد، و در نتیجه عمل کراسلینک خواص آن را تحت تاثیر قرار نمی‌دهد، وقتی که درجه حرارت آزمایش به بالای T_g می‌رسد با افزایش درصد مقاومت TRIM حراستی زیاد می‌شود.

% TRIM	$\tan\delta$ max*	$T(\tan\delta \text{ max})^*$ ($^{\circ}\text{C}$)	$\tan\delta$ max**	$T(\tan\delta \text{ max})^{**}$ ($^{\circ}\text{C}$)	G_{10}^* (MPa)	$\tan\delta_{20}$
0	0.14	-23	0.73	100	431	0.09
1	0.14	-10	0.63	94	421	0.10
3	0.14	-10	0.65	99	414	0.11
5	0.14	-10	0.53	100	393	0.11
7.5	0.14	-10	0.47	109	389	0.12

جدول (۱۵)

به فاز آکریلیک در IPN است. انتقال پائین‌تر پهن می‌باشد و بهمین خاطر نمی‌توان نقطهٔ ماکریم آن را به دقت تعیین کرد. همچنین این انتقال نسبت به پیک‌های فاز آکریلیک حرکت کمتری از خود نشان می‌دهد (به عبارت دیگر dampen نسبت به فاز آکریلیک بیشتر است، به منحنی‌ها توجه کنید). برای هر دو انتقال همراه با مقادیر شبکهٔ

گندهٔ آکریلیک رانشان می‌دهد، هیچ اطلاعاتی در مورد عدم پیوستگی کلاسیک موجود بین پلیمرهای ناسازگار بهما نمی‌دهد. باوجود این، برای $K=0/07$ ، اینگونه عدم پیوستگی وجود دارد، و همین عامل حتی در نمونه‌هایی از شبکهٔ PUR که با کیفیت خوب تهیه شده‌اند باعث افزایش دیسپرسیون فازها می‌گردد.

ب- تأثیر مقدار کراسلینک گندهٔ آکریلیک:

نمونه‌هایی از IPN که در آنها به تدریج دانسیتهٔ کراسلینک فاز PAC افزایش می‌یابد (صفراً ۰/۵ تا ۰/۷٪ از TRIM) تهیه گردیده است. نتایج حاصله در جدول (۱۵) و شکل‌های (۱۰) و (۱۱) برای نمونه‌ای از IPN با ۳٪ درصد PUR خلاصه شده است. تا درجه حرارت انتقال خواص دینامیک مکانیکی تغییر نمی‌کند و این مربوط به این حقیقت است که ماده بسیار پائین‌تر از درجه حرارت انتقال شیشه‌ای خود می‌باشد، و در نتیجه عمل کراسلینک خواص آن را تحت تاثیر قرار نمی‌دهد، وقتی که درجه حرارت آزمایش به بالای T_g می‌رسد با افزایش درصد مقاومت TRIM حراستی زیاد می‌شود.

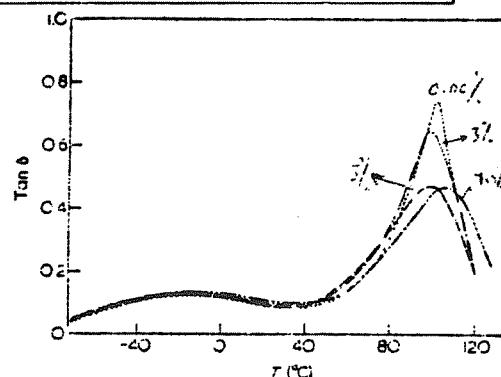
Sample PUR/PAC	Lower T_g ($^{\circ}\text{C}$) and $\tan\delta$			Upper T_g ($^{\circ}\text{C}$) and $\tan\delta$		
	IPN	semi-IPN	IPN	semi-IPN		
0/100	1*	0.08*	—	—	122	1.1
15/85	0	0.09	-20	0.1	117	0.69
25/75	-7	0.12	-20	0.12	108	0.55
34/66	-10	0.14	-23	0.14	100	0.53
40/60	-15	0.15	-20	0.15	98	0.43
50/50	-15	0.19	-20	0.18	73	0.37
100/0	-40	1.05	-40	1.05	—	—

جدول (۱۶)

انتقالات شیشه‌ای پائین و بالا و برای IPN's و PVR با مقادیر مختلف

شکل (۱۱)

منحنی نمایش تغییرات G در مقابل درجه حرارت برای انواع IPN's با مقادیر مختلف از گراسلینک گندهٔ آکریلیک. علامت بگار برده شده برای هر یک از منحنی‌ها مانند شکل (۲) می‌باشد. انواع IPN's از ۳٪ پلی اورتان با $K=MCP/OH-1/07$ ساخته شده‌اند.



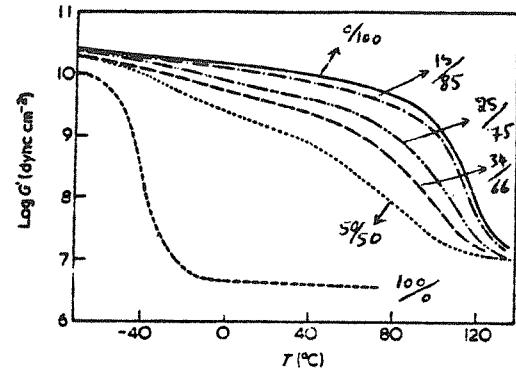
درجات حرارت پائین‌تر، این نقاط پهن‌تر نیز می‌شوند، و این موضوع برای انتقال بالاتر (یعنی فاز آکریلیک) از اهمیت بیشتری برخوردار است. زمانی که میزان PUR افزایش می‌یابد نقاط ماکریم مربوط به دو انتقال بهم نزدیکتر می‌شوند. متناسبانه، شکل منحنی‌های T_g برای شبکه^۸ و IPN^۹ و PAC^{۱۰} "کاملاً" شبیه یکدیگرند. بنابراین، ممکن است اشتایها "انتقال پائین‌تر را که مربوط به انتقالات β برای PMMA خالص می‌باشد به انتقال T_g در همان منطقه که مربوط به انتقال جزء پلی اورتان^{۱۱} است نسبت داد. عهدها، در این حالت، انتقال α که مربوط به فاز نرم می‌باشد کاملاً "ناید خواهد شد، که نمی‌توان آن را به سادگی توضیح داد. شاید بیوند هیدروژنی بین هردو جزء می‌تواند باعث اختلال بیشتر فازها شود، و این موضوع به صورت پهن شدن نقاط ماکریم انتقالات ظاهر گردد. اما از طرف دیگر، با افزایش میزان PUR نقطه^{۱۲} ماکریم انتقال پائین‌تر به سمت درجات حرارت پائین تغییر مکان می‌یابد. بنابراین، بدین ترتیب با افزایش مقادیر T_g انتقال PUR مربوط به فاز PUR^{۱۳} بیشتر و بیشتر از انتقال β برای شکار مربوطه می‌باشد. همواره بالاتر بودن T_g برای β به طور آشکار مربوطه می‌باشد. همین موضوع زمانی که فاکتور K کاهش می‌یابد اتفاق می‌افتد (به شکل ۹ مراجعه کنید)، یعنی در ناحیه^{۱۴} اطراف 10°C ، T_g کاهش می‌یابد. اما در همان زمان در درجات حرارت پائین‌تر زیاد می‌شود. این موضوع یکی از دلایل نسبت دادن انتقال پائین‌تر به شبکه^{۱۵} PUR می‌باشد، حتی اگر بعضی از پیوندهای هیدروژنی نیز در فرایند relaxation دخالت داشته باشند. عمدۀ نتیجه‌ای که از مقایسه^{۱۶} منحنی‌های T_g برای یک‌پاک شبکه‌ها و IPN^{۱۷} های مختلف بدست می‌آید این است که ترکیب دوشکه به صورت IPN^{۱۸} موجب تقویت اختلالات‌آنها و دیسپرسیون بهتر فازها می‌گردد و این هابنوبه‌خود بروی رفتارهای فیزیکی و مکانیکی نمونه‌سازی موثرند.

Riftarهای انتقالی PUR/PAC IPN's و عوامل موئر بر آنها با Differential Scanning Calorimetry (d.s.c.)، Thermal Stimulated Depolarization (t.s.d.) و روشهای دیگر، از قبیل T.S.D. نیز مورد مطالعه قرار گرفته است، اما از شرح ذکر نتایج و تفسیر آنها در اینجا خودداری می‌شود و فقط به ذکر نتایج حاصل از سه روش نامبرده در جدول (۱۷) اکتفا می‌کنیم.

جدول (۱۷)

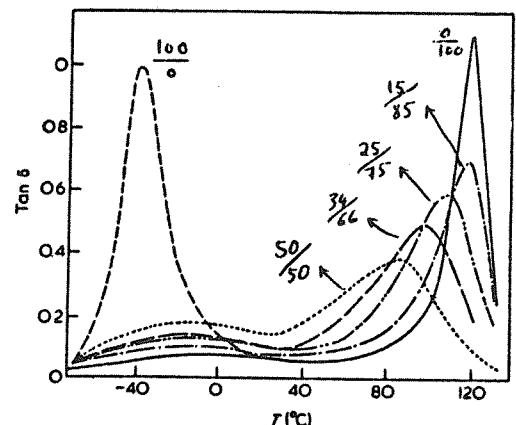
مقایسه نتایج حاصل از اندازه‌گیری انتقالات شیشه‌ای انواع IPN's با PUR/PAC به روشهای مختلف.

مربوطه در IPN مقدار δ کاهش می‌یابد. بنابراین پدیده damping^{۱۹} تابعی از ترکیب درصد IPN می‌باشد، اگرچه سایر پارامترها، نظیر درجه^{۲۰} کراسلینک نیز در این موضوع دارای نقش هستند. در منحنی‌های شکل (۱۲) مشاهده می‌شود که همراه با تغییر مکان نقاط ماکریم به سمت



شکل (۱۲)

منحنی تغییرات E' در مقابل درجه حرارت برای انواع IPN's با مقادیر مختلف از پلی اورتان. — (—) PUR/PAC، $\frac{100}{0}$ (—) $\frac{75}{0}$ (—) $\frac{66}{0}$ (—) $\frac{50}{0}$ (—) $\frac{34}{0}$ (—) $\frac{25}{0}$ (—) $\frac{15}{0}$ (—) $\frac{8}{0}$ (—) $\frac{0}{0}$ (—) $\frac{0}{100}$ (—). مقدار $K = NCO/OH = 1/0.795$ TRIM برای T_g می‌باشد.



شکل (۱۳)

منحنی تغییرات $\tan \delta$ با درجه حرارت برای انواع IPN's با PUR/PAC مقادیر مختلف PUR. مقادیر PUR/PAC و سایر مشخصات مانند شکل (۱۲) است.

Sample	Method	Transition ($^{\circ}\text{C}$)			
PUR (K = 1.07)	d.s.c.	-62	-25; -10	40; 50	
	d.m.s.	-40			
	t.s.d.	-40			
PMMA (cross. 5% TRIM)	d.s.c.		-27 -10	38/48 77/68 48; 55	111 122 120; 130
	d.m.s.				
	t.s.d.	-40			
IPN(34% PUR)	d.s.c.	-84	13, 21	~120 100 130; 140	
	d.m.s.	-46; -35			
	t.s.d.				

بررسی بعضی از خواص مکانیکی's PUR/PAC IPN's

برای بررسی بعضی از خواص مکانیکی's PUR / PAC IPN's رفتار استرس - استرین نمونههایی از آن را مورد آزمایش قرار دادیم . ابتدا نمونهای از IPN با درصدهای مختلف PUR (%) با مقدار ثابت نمونهای دیگری که مورد آزمایش قرار گرفتند IPN هایی با مقدار ثابت PUR بودند که در آنها پارامترهای شیمیایی ، مثل " درجه کراسلینک شدن هر یک از شبکهها ، و میزان شروع کننده " PAC ، یعنی AIBN ، تغییر داده شده بود . منحنی های متناسب استرس گشته - استرین در شکل (۱۴) نشان داده شده است .

Samples	σ_y (MPa)	ϵ_y (Percent)	E (MPa)	σ_u (MPa)	ϵ_u (Percent)	A (-20°) (KJ/m²)
15/85	—	—	338	56	22	11
85/15	37	22	271	34	44	15
34/66	26	20	210	26	184	24
40/60	19	24	179	19	152	45
50/50	10	25	74	16	347	(86) ^a

جدول (۱۸)

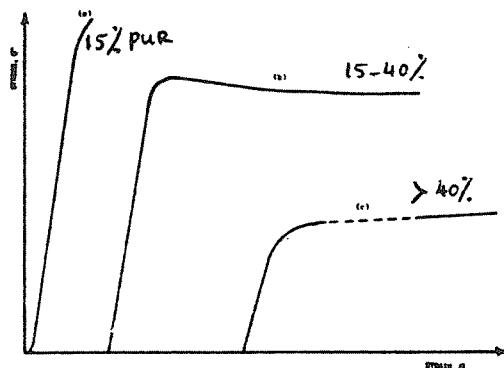
مقادیر استرس - استرین و مقاومت ضربهای برای انواع مختلف PUR / PAC IPN's .

- مقدار متوسط پیرای نتها نمونه .

وقتی که مقدار PUR افزایش می یابد ، سختی's IPN چهار برابر کم می شود . وقتی که نقطه تسلیم (Yield Point) وجود دارد (۱۵ تا ۴۰ درصد PUR) اختلاف بین نقطه تسلیم و استحکام کشنشی (Ultimate tensile strength) هرگز بسیار مهم نیست (کمتر از ۱%) . همان طور که انتظار می رود با افزایش میزان PUR مقاومت ضربه (R) نیز زیاد می شود . مقدار بدست آمده برای نمونه ای از IPN با درصد ۵۰/۵۰ نسبتاً بالا می باشد .

رفتار کشنش و ضربه نمونه ای از IPN با درصد ۳۴/۶۶ و پارامترهای ترکیبی مختلف در جدول (۱۹) نشان داده شده است . به جز طویل نهایی (Ultimate elongation ϵ_u) تغییرات سایر خواص بسیار کم است . همولو " یک نقطه تسلیم (۲۰% سرمه δ_y) و 25 MPa سرمه σ_y وجود دارد . مقدار مدول الاستیستیه (E) در حوالی 20 GPa می باشد . در میان پارامترهای ترکیبی مختلف K که نسبت گروههای ایزوپوسیانات به گروههای هیدروکسیل در سیستم PUR می باشد ، موثرترین پارامتر است . فقط در موافقی که مقدار K بالاتر از یک است نقطه تسلیم وجود دارد ، و در این گونه موارد طویل در نقطه " پارگی تقریباً " دو برابر زمانی است که K کمتر از یک است . در حوالی $1/1$ سرمه ϵ_u مانکریم می باشد ، که ممکن است این مقدار متناسب با مقادیر استوکیومتری واقعی سیستم باشد ، به سبب حساسیت ایزوپوسیانات به سایر ذرات فعال مسانند آب . پیرای IPN هایی که دارای مقدار اضافی NCO می باشند (K = $1/28$) مدولوس بالاتر است ، اما در همین زمان ϵ_u کاهش می یابد . وقتی که نسبت NCO به OH بیشتر از واحد می شود نقطه تسلیم ناپدید شده و طویل نهایی بیشتر 100% است می کند . مقاومت ضربه نیز تحت تاثیر K می باشد ، بهطوری که وقتی K کمتر از یک است مقاومت ضربه به میزان قابل توجهی بالا می رود .

تاثیر درجه کراسلینک شدن (TRIM %) فقط برای ϵ_u مهم است ، در حالی که مدولوس تقریباً ثابت باقی می ماند و در هر مردمی شیوه IPN (که میزان TRIM در آن صفر است) می باشد . با افزایش دانسیته کراسلینک شبکه PAC افزایش طول در نقطه شکست کاهش



شکل (۱۴)

منحنی نمایش تغییرات استرس - استرین برای انواع مختلف

PUR / PAC IPN's : PUR / PAC IPN's - حدوداً " کمتر از ۱۵ درصد PUR دارد .

(b) - بین ۱۵ تا ۴۰ درصد PUR دارد .

(c) - بیش از ۴۰ درصد PUR دارد .

نمونهایی که حاوی ۱۵ و ۴۰ درصد PUR بودند نقطه تسلیم و رفتاری شبیه مواد چرمی از خود نشان می دادند . با افزایش میزان جزء الاستومری (PUR) از یک ماده بسیار شکننده به یک ماده نرم تغییر می کند . حدود بین نمونهای مختلف تقریبی است ، و بهمین خاطر همه IPN های میانه مورد آزمایش قرار نگرفتند . میزان PUR و یا پارامترهای شیمیایی هرقدر باشد نمونه مورد آزمایش بدون پدیده " Necking " شکسته می شود ، برای مثال شبیه پلی استایرن high impact . هیچ مفیدشدنگی در اثر استرس وارد مشاهده نشده است ، و اگرچه علت این پدیده هنوز بمطور کامل درک نگردیده ، اما همولو آن را مربوط به ترکهای چندگانه ای می دانند که تحت استرس بوجود می آید . بنابراین چنین بهنظر می رسد که در این گونه مواد گرههای فیزیکی می شوند و بدین ترتیب مانع از جدا شدن آنها می گردند ، و این همان نتیجه ای است که از تأثیر نفوذ کامل

دو شبکه در یکدیگر انتظار می رود و بدنهای آن هستیم . مدولوس PAC با بهبود می یابد . مقاومت در مقابله ضربه در 20°C ، که بیست درجه بالاتر از درجه حرارت انتقال شیشه ای PUR می باشد ، اندازه گیری شده است . در درجه حرارت اتفاق هر قدر هم پارامترها تغییر کنند

Parameter varied	σ_x (MPa)	ϵ_x (Percent)	E (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (Percent)	\bar{R} (-20) (kJ/m ²)
K:	0.77	—	192	19	46	40
	0.89	—	210	23	98	40
	1.01	24	216	23	99	29
	1.07	26	209	26	184	24
	1.13	25	219	28	191	23
	1.28	27	237	26	161	29
Percent TRIM:	0	27	19	27	336	21
	1	26	17	25	264	19
	3	27	20	25	169	23
	5	26	20	26	184	24
	6	25	20	26	168	24
	7.5	26	22	25	116	26
Percent AIBN:	0.5	26	21	25	189	20
	1	26	20	26	184	24
	1.5	26	21	25	175	21
	2	25	23	23	96	21

جدول (۱۹)

نحوه تغییرات مقادیر استرس - استرین و مقاومت ضربه‌ای در مقابله

تغییرات درجه گراسلینک شدن در درصد شروع گشته برای

PUR / PAC IPN's با $\% = 1$ TRIM و $\epsilon_r = 1$ AIBN اندازه‌گیری

$$\cdot \quad AIBN = \% \text{ و } TRIM = \% \text{ و } K = NCO/OH = 1/07$$

K	Percent TRIM	6	1	0
0.77	46	—	70	
0.89	99	—	56	
1.01	89	—	223	
1.07	164	264	338	
1.13	191	—	220	

جدول (۲۰) تغییرات ϵ_r و درصد TRIM با $K = NCO/OH = 1/07$ در IPN ایجاد کننده تر می‌شود. در جدول (۲۰) تغییرات

می‌یابد و در نتیجه IPN ایجاد کننده تر می‌شود. در جدول (۲۰) تغییرات

ϵ_r و درصد TRIM نشان داده شده است.

منابع

- J.A.Manson and L.H.Sperling, "Polymer Blends and Composites," chapter 8. Plenum, New York, 1976.
- R.E. Toussaint, D.A. Thomas, and L.H.Sperling, in "Toughness and Brittleness of Plastics" (R.D. Deanin and A.M. Crugnola, eds.), Adv. Chem. Ser. 154. Amer. Chem. Soc. Washinton, D.C. 1976.
- H.L. Frisch, in "Polymer Alloys" (D.Klempner and K.C. Frisch, eds.), P. 97. Plenum, New York, 1977.
- L.H.Sperling, in "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks" (L.H.Sperling, ed.). Plenum, New York, 1974.
- A.C. Soldatos and A.S. Burhans, in "Multicomponent Polymer Systems" (N.A.J. Platzer, ed.), Adv. Chem. Ser. 99, Amer. Chem. Soc. Washington, D.C. 1971.
- H.Djomo, A.Morin, M.Damyanidu and G.Meyer, Polymer Jou. 1983, Vol. 24, PP. 65-71.
- L.H. Sperling, "Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials", Plenum Press, New York, 1981.
- H.Djomo, J.M. Widmaier and G.C. Meyer, Polymer Journal, 1983, Vol. 24, PP. 1415-1418.
- I.Hermant, M.Damyanidu and G.C. Meyer, Polymer Journal, 1983, Vol. 24, PP. 1419-1424.
- A.Morin, H.Djomo, and G.C. Meyer, Poly Eng. and Science, 1983, Vol. 23, No. 7, PP. 394-398.
- D.Jehl, J.M.Widmaier and G.C. Meyer, Eur. Polym. J. Vol. 19, No. 7, PP. 597-600, 1983.
- Guy C.Meyer, Makromol. Chem. Rapid Commun. 4, 221-225 (1983).
- I.Hermant and G.C.Meyer, Eur. Polym. J. Vol. 20, No.1, 85-89, 1984.