

سنتر و بررسی خواص مکانیکی الاستومر قابل ریخته‌گری پلی‌اوره برای کاربردهای ضد انفجار

علیرضا اسمعیلی علی‌آبادی^۱، هنگامه هنرکار^{۲*}، ناصر دشتیان گرامی^۳، سید امان... موسوی ندوشن^۴

۱- کارشناس ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، ۲- استادیار، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران،

۳- دانشجوی دکتری، دانشگاه تربیت مدرس، ۴- دانشجوی دکتری، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(دریافت: ۹۶/۱۰/۰۴، پذیرش: ۹۷/۰۲/۰۸)

چکیده

پوشش‌های الاستومری پلی‌اوره با افزایش چشمگیر حد بالیستیک (پرتابی) زیر لایه خود، در افزایش دوام سازه‌هایی که تحت بار ضربه‌ای حاصل از رویداد انفجار هستند، کاربردهای گسترده‌ای یافته‌اند. برای تهیه الاستومرهای پلی‌اوره از روش پیش پلیمری استفاده شد که در آن زنجیره‌هایی با گروه‌های انتهایی ایزوسیانات تشکیل و در ادامه، عامل پخت (زنجیر افزاینده) به کار رفت. یکی از پرکاربردترین عوامل پخت از نوع آمینی است که خواص فیزیکی و مکانیکی مناسبی را در نمونه ایجاد می‌کند. در این پژوهش، برای تهیه گونه‌ای جدید از الاستومرهای پلی‌اوره با کاربری پوشش‌های موسوم به ضد انفجار، اکسی دی آنیلین (ODA) به عنوان زنجیر افزاینده در تهیه پیش پلیمر مختوم به گروه‌های ایزوسیانات که از واکنش هگزا متیلن دی ایزوسیانات (HDI) و پلی کاپرولاکتون دی ال با جرم مولکولی (PCL) ۲۰۰۰ g/mol سنتز شده به کار رفت. ساختار محصول حاصل از فرایند پلیمر شدن به روش طیف‌سنجی زیر قرمز (FTIR) شناسایی شد و خواص مکانیکی نمونه‌های تولیدشده از جمله مدول، استحکام، درصد ازدیاد طول تا پارگی، مقاومت به پارگی، سختی و میزان چسبندگی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمون‌ها نشان داد که محصول پلیمری سنتز شده به لحاظ رفتار مکانیکی نسبت به سایر محصولات مشابه خارجی، می‌تواند عملکرد بهتری در مأموریت‌ها و اهداف پیش‌بینی شده داشته باشد.

کلیدواژه‌ها: الاستومر، پلی‌اوره، بار ضربه‌ای، موج انفجار

Synthesis and Investigation of Mechanical Properties of the Castable Elastomeric Polyurea for Anti-explosive Applications

A. R. Esmaceli Aliabadi, H. Honarkar*, N. Dashtian Gerami, S. A. Moosavi Nadoshan

Iran Polymer and Petrochemical Institute

(Received: 25/12/2017; Accepted: 28/04/2018)

Abstract

Polyurea elastomeric coatings have been widely utilized due to significant increase of their ballistic underlayer in enhancing the duration of constructs which are under impact loading from explosions. Various curing agents and chain extender are used to produce polyurea elastomers by isocyanate terminated prepolymers. One of the most applied curing agents is amine type, and it creates suitable physical and mechanical features. In this research, oxydianiline (ODA) as a curing agent (chain extender) for isocyanate terminated prepolymer which was produced by hexamethylene diisocyanate (HDI) and poly- caprolactone diol (PCL) with molecular weight of 2000 g/mol, used to obtain new polyurea elastomers with the aim of anti explosive coating usage. The structures of samples identified by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Mechanical properties of the samples, such as modulus, tensile strength, elongation at break, resistance to tearing, hardness and adhesion were measured. The results showed that the synthesized samples have a better performance in anticipated objectives in a mechanical manner than other similar foreign products.

Keywords: Elastomer, Polyurea, Impact Loading, Explosion Wave

۱. مقدمه

افزایش مقاومت نسبت به فرسایش را دارند که تمایل به استفاده از آن‌ها در حوزه نظامی و امنیتی مورد توجه است [۴، ۵].

در سال ۲۰۰۰ محققان AFRL برای تشخیص میزان تأثیر پلیمرهای یادشده در بهبود مقاومت دیوارهای بتونی در مقابل انفجار، سه آزمون میدانی انجام دادند که نتایج قابل توجهی داشت. در این آزمایش‌ها، اگرچه دیوارها خسارات زیادی دیده بودند ولی نتایج نشان داد که استفاده از یک روکش پلیمرالاستومری نازک (۳/۲mm) در سطح داخلی دیوارها می‌تواند جراحات و مرگومیر را در مناطق مسکونی تا حدود ۸۰ درصد کاهش دهد. پلیمری که برای انجام آزمون‌ها به کار گرفته شد دارای مشخصات زیر بود:

مدول اولیه ۲۳۴۰۰۰kPa، نقطه تسلیم ۱۲۰۰۰kPa، استحکام کششی ۱۴۰۰۰kPa و ظرفیت افزایش طول حدود ۹۰ درصد [۱].

در سال ۲۰۰۵ کشور آمریکا برای افزایش مقاومت تجهیزات در مقابل انفجار برنامه فناوری پیشرفته‌ای را شروع کرد. بنابراین، با همکاری مهندسیین نظامی و دانشمندان علمی خود، پژوهش‌های متعددی را در قالب فعالیت‌های تحقیقاتی انجام داده است و همچنان پژوهش در خصوص سنتز و به‌کارگیری این نوع از مواد نوین ادامه دارد. در این راستا، مواد پلی‌اوره‌ای را با ضخامت‌های مختلف بر روی انواع سطوح فولادی و بتونی تحت شرایط گوناگون پوشش داده و آزمون‌های تجربی انجام شد تا بتوانند قابلیت‌های محصول را شناسایی و ارتقاء بخشند.

امروزه، بر اساس نتایج آزمون‌های آزمایشگاهی و میدانی، افزایش علاقه‌مندی به استفاده فراوان از این مواد در تأمین امنیت و ساخت ابزار و تجهیزات نظامی دیده می‌شود. این تجهیزات شامل زیرسیستم‌های خودروها از قبیل وسایط نقلیه زمینی (عناصر ساختاری، راه‌حل‌های تسلیحاتی و افزایش ضریب ایمنی)، بدنه‌های کشتی‌های پیشرفته، قطعات زیردریایی‌ها و حتی زره‌پوش‌ها در صنایع مختلف نظامی است. استفاده از این مواد در محیط‌های جنگی، موجب افزایش مقاومت و حفظ امنیت سایر زیرساخت‌های جنگ در منطقه در برابر بارهای انفجاری و پرتابه‌هایی با سرعت بالا شده است [۷-۶]. البته لازم به ذکر است که عملکرد و واکنش این مواد در شرایط نیمه ایستا تا حدودی مشخص شده ولی واکنش در شرایط پر فشار که از بارهای شوک‌آور حاصل می‌شود هنوز قطعی نشده است. این امر سبب ارائه رویکردی محافظه‌کارانه در زمان طراحی و ساخت این مواد می‌شود.

در سال ۲۰۰۷ پژوهشگران نشان دادند که مقاومت پرتابی صفحات فولادی را می‌توان در برابر انرژی انفجار با استفاده از

حملات تروریستی اخیر نشان می‌دهد که مقاوم‌سازی تجهیزات و سازه‌ها در مقابل انفجار یک تاکتیک رزمی محسوب می‌شود. در طول دهه‌های اخیر حوزه دفاعی آمریکا تحقیقاتی را برای تقویت ساختمان‌ها در مقابل انفجار انجام داده است. عمدتاً حملات تروریستی، مکان‌های شلوغ شبیه ساختمان‌های مسکونی، اداری و تفریحی و البته مکان‌های دیپلماتیک و نظامی را مورد هدف قرار می‌دهند. بیشتر تلفات و جراحات در طول انفجارهای خارجی در اثر ترکش‌هایی است که در اثر سرعت بالای موج انفجار ایجاد شده است [۱]. لذا، بالا بردن مقاومت دیوارهای خارجی ساختمان‌ها و یا سایر سازه‌ها و تجهیزات برای جلوگیری از تخریب و متلاشی شدن، بخش مهمی از کاهش خسارات را در بر می‌گیرد. مقاومت دیواره‌ها را می‌توان با تغییر جرم و یا شکل‌پذیری با افزودن بتون و مواد مقاوم فولادی بالا برد که البته انجام این کار نیازمند زمان و هزینه زیادی است. همچنین، استفاده از سازه‌های مدفون یکی از راه‌های محافظت از تأسیسات در برابر انفجار است [۲].

آزمایشگاه پژوهش‌های هوایی آمریکا (AFRL) از سال ۱۹۹۵ تحقیقاتی بر روی روش‌های مناسب برای افزایش مقاومت در مقابل انفجار انجام داده است. اکثر تقویت‌کننده‌های مورد استفاده برای مقاوم‌سازی در برابر انفجار توسط مهندسان این آزمایشگاه و دیگر نمایندگی‌های آن، شامل کامپوزیت‌های فیبری بوده است [۱ و ۳].

از طرفی در سال ۱۹۹۹، این آزمایشگاه شروع به انجام تحقیقاتی روی انواع پلیمرها کرد که در این راستا پلیمرهایی با استحکام و قیمت مناسب مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتیجه پژوهش‌ها این بود که پلی‌اوره و پلی‌اوره-یورتان علاوه بر داشتن شرایط مذکور، با چسبندگی زیاد و زمان کم برای نصب در سطح‌های عمودی و بالاسری به راحتی قابل استفاده هستند. این در حالی است که بررسی‌های بیشتر نشان داده که در شرایط بارهای ضربه‌ای، پلی‌اوره‌ها با توجه به ویژگی‌های ساختاری، خواص مکانیکی مطلوب‌تری نسبت به پلی‌یورتان‌ها دارند. لذا محققان را بر آن داشته است که برای مقاوم‌سازی دیوارها و تجهیزات به جای استفاده از کامپوزیت‌های فیبری سفت از این نوع پلیمرهای الاستومری استفاده کنند. ویژگی‌های عمده پوشش‌های اوره‌ای شامل دسترسی آسان، شکل‌پذیری و چکش‌خواری، چسبندگی، ضریب کشسانی بالا، استحکام کافی، مقاومت محیطی، مقاومت در برابر سایش و خوردگی، ازدیاد طول عالی، پخت سریع، قابلیت تحمل بار، جذب انرژی، قیمت مناسب و قابلیت اجرای ساده بر روی انواع سطوح است. لذا این مواد مزیت‌هایی از قبیل کاهش هزینه‌های نظارت، تعمیر و نگهداری، و

دو ویژگی این ماده که در فرایند سنتز و کاربری اهمیت دارد به شرح زیر است:

(۱) زمان سریع پلیمرشدن/ یا واکنش ژل شدن که استفاده از فرایندهای پاششی معمولی را برای به‌کارگیری پلی‌اوره به منظور محافظت در سازه‌ها ممکن می‌سازد؛ و (۲) با تغییرات نسبتاً کوچک در شیمی و یا شرایط سنتز ماده، می‌توان ریزساختارها را جایگزین و ویژگی‌های پلی‌اوره را از این طریق کنترل کرد. به طور خلاصه، زنجیره‌های پلی‌اوره شامل پیوند اوره (-NH-CO-NH-) هستند و همراه با گروه‌های دی‌فنیل متان مجاور ($C_6H_5-CH_2-C_6H_5$) باعث تشکیل بخش‌های به اصطلاح سخت (یعنی با سختی بالاتر) می‌شوند. علاوه بر بخش‌های سخت، زنجیره‌های پلی‌اوره شامل بخش‌های نرم نیز هستند که متشکل از گروه‌های آلیفاتیک است. از طرفی پیوند هیدروژنی قوی میان پیوندهای اوره زنجیره‌های مجاور (یا قسمت‌هایی از همان زنجیره مجاور) باعث سرعت بخشیدن به جمع شدن بخش‌های سخت با اندازه نانومتر (یعنی در درجه حرارت بالای دمای انتقال شیشه) می‌شود. بقیه بخش‌های سخت و نرم زنجیره‌های پلی‌اوره نسبتاً به خوبی مخلوط شده و ماتریس به اصطلاح نرم (یعنی درجه حرارت پایین دمای انتقال شیشه‌ای، غیرمتبلور) را تشکیل می‌دهند. باید خاطرنشان کرد که پیوند هیدروژنی قوی در اجزای سخت، باعث به وجود آمدن اتصالات عرضی درون زنجیره‌های ترموپلاستیکی می‌شود. علاوه بر این، پلی‌اوره ممکن است بسته به نوع آرایش شیمیایی و استوکیومتری آن، شامل میزان متفاوتی از پیوندهای عرضی درون زنجیره‌ای کووالانسی باشد.

به علاوه، برای به حداکثر رساندن تأثیر انتقال پلی‌اوره از حالت لاستیکی به شیشه‌ای، باید حرکت‌های زنجیره‌ای پیوندها را با تعیین دمای انتقال حالت شیشه‌ای پلی‌اوره (از طریق تغییرات ترکیب شیمیایی) نزدیک به دمای آزمون و کمی کمتر از آن، تعدیل کرد. این یافته‌ها در یک مطالعه محاسباتی جامع توسط گروچیسیک و همکاران تأیید شد [۱۲].

پوشش‌های پلی‌اوره به دلیل ساختارهای پیچیده، پاسخ‌های مکانیکی کاملاً غیرقابل پیش‌بینی را در شرایط بارگذاری ایستا و دینامیکی با نیروی کششی بالا از خود نشان می‌دهند. در پاسخ به رفتار مکانیکی پوشش‌های پلی‌اوره می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

(الف) وجود میزان زیادی از مواد تشکیل‌دهنده غیرخطی؛
(ب) حساسیت بسیار بالا نسبت به دما (نیروی کشش) و (ج) وابستگی زیاد نسبت به فشار که ناشی از ماهیت تقریباً غیرقابل

پوشش پلی‌اوره به طور چشمگیری افزایش داد [۸]. از آن جا که پلی‌اوره قابلیت استهلاک شوک را دارد می‌توان از آن در کلاه‌خود و جلیقه استفاده کرد [۹].

بر اساس تجزیه و تحلیل مجموعه کاملی از نتایج آزمایش‌های مربوط به سازه‌های پوشیده از پلی‌اوره، تأثیر مقاومت پرتابی و واکنش‌های مکانیکی وابسته به زمان به دست آمد. با استفاده از حسگرهای فشار و جابه‌جایی، این نتیجه حاصل شد که تغییر حالت پلی‌اوره از حالت لاستیکی به حالت شیشه‌ای، محتمل‌ترین سازوکار مؤثر پوشش‌های پلی‌اوره است. با این که در ابتدا نقش پیوند هیدروژنی قطعی نبود، اما بررسی‌های بعدی نشان داد که پیوند هیدروژنی در سازه‌های مورد آزمایش دارای پوشش پلی‌اوره، سبب افزایش مقاومت پرتابی در برابر نفوذ می‌شود.

در پژوهش دیگری که توسط اکلند در سازمان فناوری و علوم دفاعی استرالیا در سال ۲۰۱۱ انجام شد [۱۰]، اثربخشی پوشش پلی‌اوره بر روی دو نوع فولاد با استحکام مختلف (۳۵۰ و ۶۹۰ مگا پاسگال) و موقعیت قرارگیری از پشت و مقابل موج انفجار مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج تحقیقات نشان داده، علاوه بر این که استحکام ورق موجب افزایش مقاومت سازه در مقابل بار انفجاری می‌شود، موقعیت قرارگیری پوشش اثر قابل توجهی در این امر دارد. به طوری که پوشش با ضخامت یکسان بر روی ورق فلزی، پشت به موج انفجار تا حد بیشتری نسبت به حالت مقابل، جاذب موج انفجار است. در نمونه‌هایی که سطح ورق دارای پوشش، مقابل موج انفجار قرار گرفته است، بعضاً سطح سوراخ و یا تکه‌ای از آن جدا شده است. به این ترتیب، اثربخشی مناسبی در جذب انرژی انفجار منتقل شده به پوشش صورت نگرفته است [۱۱ - ۱۰].

مطالعه فعالیت‌های پژوهشی انجام شده در دهه اخیر چنین نشان می‌دهد که عمده محصول تولید و آزمایش شده برای مقابله با بار موج انفجار از جنس پلی‌اوره یا پلی‌یورتان-اوره بوده است. بنابراین، درک دقیق و شناسایی ترکیب، ساختار شیمیایی همچنین، خواص فیزیکی و مکانیکی این نوع پلیمر و سازوکار عملکرد آن در کاهش شوک مقابل موج انفجار مبنای طراحی فرمول‌بندی نمونه‌های آزمایشگاهی در پژوهش حاضر بوده است. بررسی‌ها نشان داده پلی‌اوره یک کوپلیمر الاستومری است که در آن پیوند هیدروژنی قوی میان زنجیره‌ها، باعث شکل‌گیری یک ریزساختار نانوکامپوزیتی می‌شود که متشکل از اجزای سخت است که به‌طور تصادفی در یک ماتریس سازگار/ نرم توزیع شده‌اند.

۲- نتایج آنالیز معکوس نمونه مشابه خارجی.
 ۳- مواد اولیه موجود در داخل کشور یا مواد اولیه‌ای که امکان تأمین آن‌ها از میدادی قانونی فراهم بود.
 بنابراین، سه جزء اصلی پلی ال، دی ایزوسیانات و زنجیر افزایشنده با مشخصات زیر به کار گرفته شده است.

دی ال: از پلی‌کاپرولاکتون دی ال با جرم مولکولی ۲۰۰۰g/mol ساخت شرکت sigma-aldrich آمریکا به‌عنوان دی ال برای ساخت پلیمرهای مورد نظر استفاده شد. معمولاً از پلی‌کاپرولاکتون دی ال با جرم مولکولی ۲۰۰۰ تا ۴۰۰۰ در تهیه الاستومرهای پلی‌یورتانی استفاده می‌شود. پلی‌کاپرولاکتون در سنتز انواع پلی‌یورتان باعث افزایش انعطاف‌پذیری در دمای پایین و همچنین مقاومت به پارگی محصول می‌شود. مشخصات دی ال مصرفی در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱. مشخصات پلی‌کاپرولاکتون مصرفی

مشخصه/مقدار	(PCL)
	ساختار شیمیایی
جامد (واکسی)	شکل ظاهری
۲۰۰۰	وزن مولکولی (مول / گرم)
< ۱	رطوبت (%)
۵۰°C	دمای نرم شدن
۱/۰۷۱ (۲۵°C)	چگالی (میلی‌لیتر / گرم)

دی ایزوسیانات: در این تحقیق، از ماده‌ای با نام Hexamethylene Diisocyanate (HDI) به‌عنوان دی ایزوسیانات، تهیه‌شده از شرکت مرک استفاده شد. هگزامتیلن دی ایزوسیانات یک ترکیب آلی در طبقه ایزوسیانات است و یک آلیفاتیک دی ایزوسیانات محسوب می‌شود. در کاربردهای خاص به دلیل ساختار متقارن HDI (دو گروه NCO در دو سر انتهایی که واکنش‌پذیری یکسانی دارند) می‌توان به یکپارچگی ذاتی بهتری رسید که تأثیر به‌سزایی در خواص مکانیکی محصول نهایی خواهد داشت. مشخصات دی ایزوسیانات مصرفی در جدول (۲) آورده شده است.

جدول ۲. مشخصات دی ایزوسیانات مصرفی

مشخصه/مقدار	(HDI)
	ساختار شیمیایی
مایع	شکل ظاهری
۱۶۸/۱۹	وزن مولکولی (مول / گرم)
> ۹۸%	درصد خلوص
۸۳°C	نقطه جوش
۱/۰۴۷ (۲۵°C)	چگالی (میلی‌لیتر / گرم)

تراکم پلی‌اوره است. بنابراین، پلی‌اوره‌ها با در نظر گرفتن این ویژگی‌ها، اغلب در حفاظت در مقابل انفجار پرتابی و کاربردهای پیشگیری از سایش/خوردگی مورد استفاده قرار می‌گیرند. برخی از بررسی‌های تجربی نشان داده‌اند که استفاده از پوشش‌های خارجی و یا داخلی پلی‌اوره می‌تواند به میزان قابل‌ملاحظه‌ای مقاومت پرتابی در مقابل نفوذ و همچنین مقاومت ساختمان‌ها، وسایل نقلیه و صفحات آزمایشی در آزمایشگاه‌ها را در مقابل ضربه بهبود بخشد.

اخیراً گزارش شده است که تغییر حالت پوشش پلی‌اوره از حالت لاستیکی به شیشه‌ای در شرایط بارگذاری با نرخ تغییر شکل بالا، عامل اصلی مؤثر در بهبود مقاومت پرتابی ساختارهایی با پوشش پلی‌اوره است. تا جایی که به عملکرد کاهش شوک در پلی‌اوره مربوط می‌شود، ساز و کارهایی از قبیل عدم تطبیق امپدانس شوک، پراکندگی موج شوک، تبدیل حالت شکستگی و جابه‌جایی نیروی کششی پیشنهاد شده‌اند [۱۳-۱۲].

در این پژوهش، سنتز و بررسی خواص گونه‌ای جدید از الاستومر پلی‌اوره مد نظر قرار گرفته است. در این راستا، از روش دو مرحله‌ای، پیش‌پلیمر حاصل از واکنش پلی‌کاپرولاکتون دی ال و هگزامتیلن دی ایزوسیانات تهیه و سپس با زنجیر افزایشنده اکسی دی‌آنیلین پخت شد. برای رسیدن به پلیمر با خواص مورد نظر پارامترهای مختلفی از جمله نوع و نسبت پلی‌ال به دی ایزوسیانات، زنجیر افزایشنده، روش سنتز و قالب‌گیری و روش‌های مختلف پخت مورد آزمایش قرار گرفت. لذا بهترین شرایط برای رسیدن به فرایند تولید نمونه‌های آزمایشگاهی و حصول اطمینان از خواص مطلوب و بدون عیب برای تهیه لایه‌ای به ضخامت ۳mm از محصول (۱۳۲-PUU)، به‌کار گرفته شده است. خواص مکانیکی عالی این پلیمر از جنبه‌هایی متمایزکننده آن از سایر محصولات مشابه است که با آزمون‌های استاندارد اندازه‌گیری و مقایسه شده است. لازم به ذکر است که در این راستا نمونه‌های متعددی با تغییر پارامترهای مذکور طراحی و به صورت موفقیت‌آمیزی سنتز شده‌اند، اما محصول (۱۳۲-PUU) بهترین خواص عملکردی را برای مأموریت پیش‌بینی‌شده دارا بود.

۲. روش تحقیق

۱-۲. مواد اولیه مصرفی

در این پژوهش، طراحی فرمول‌بندی و انتخاب مواد اولیه مصرفی برای تولید نمونه‌های آزمایشگاهی پلیمر ۱۳۲-PUU با در نظر گرفتن پارامترهای زیر انجام شده است:

۱- مطالعه ساختار و خواص مکانیکی انواع پلی‌اوره بررسی شده در صنعت نظامی [۱۹-۱۴].

۳-۲. فرایند سنتز نمونه

در این پژوهش، فرایند زیر برای سنتز و تولید نمونه‌های آزمایشگاهی طراحی و انتخاب شد. البته این مهم، نیازمند دستگاه آزمایشگاهی متشکل از اجزاء مختلفی است که هر کدام وظیفه خاصی را بر عهده دارند از جمله: راکتور شیشه‌ای با ظرفیت نیم لیتر، پایه و گیره فلزی برای نگهداری راکتور، درپوش‌های شیشه‌ای، حمام روغن، دماسنج، گرم‌کن، مگنت، لوله U شکل، پمپ خلأ، کپسول نیتروژن، قالب تفلونی و آون. علاوه بر Set up مذکور سایر تجهیزات، لوازم و شیشه‌آلات آزمایشگاهی برای اجرای کامل فرایند لازم است.

۱- ابتدا مواد اولیه پیش‌بینی شده مطابق با استوکیومتری واکنش توزین شد. مقدار هر یک از اجزاء برای تولید نمونه‌های آزمایشگاهی ۱۰ گرمی در جدول (۴) آورده شده است.

۲- ذوب جزء نرم در دمای ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۶۰ دقیقه انجام شد. لذا، برای این کار PCL در داخل راکتور درون حمام حاوی روغن سیلیکون با دمای مذکور قرار گرفت.

۳- سپس جزء ایزوسیاناتی (HDI) به داخل راکتور حاوی PCL ذوب‌شده در دمای ۹۰ درجه اضافه شد. سپس، ۱۲۰ دقیقه زمان در نظر گرفته شد تا واکنش در داخل راکتور کامل شود. به این ترتیب واکنش تهیه پیش پلیمر یورتانی با انتهای دی‌ایزوسیانات کامل شد. لازم به ذکر است که اجرای این مرحله از فرایند در مجاورت گاز نیتروژن انجام گرفت.

۴- مرحله بعد اضافه کردن زنجیر افزاینده است. در این مرحله، دمای راکتور حاوی پیش پلیمر را تا ۵۰ درجه سلسیوس کاهش داده سپس، زنجیر افزاینده (ODA) به مقدار طراحی و پیش‌بینی شده اضافه و بعد از ۵ دقیقه واکنش کامل شد.

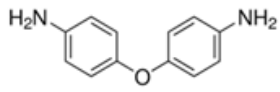
۵- بعد از اختلاط کامل اجزاء، محصول حاصل از واکنش برای تولید نمونه‌های آزمایشگاهی تا قبل از ژل شدن در داخل قالب تفلونی ریخته شد و در داخل آون با دمای ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت برای تکمیل فرایند پلیمر شدن قرار گرفت.

جدول ۴. نسبت استوکیومتری مواد اولیه مصرفی در تهیه نمونه آزمایشگاهی ۱۳۲-PUU

وزن بر حسب گرم برای تهیه نمونه ۱۰ گرمی	وزن مولکولی (مول / گرم)	نسبت	مواد اولیه مصرفی
۶/۹	۲۰۰۰	۱	PCL
۱/۷	۱۶۸/۱۹	۳	HDI
۱/۴	۲۰۰/۲۴	۲	ODA

زنجیر افزاینده: از ترکیب ۴،۴-Oxydianiline (ODA) به عنوان sigma-aldrich ساخت شرکت (chain extender) در واکنش استفاده شد. مشخصات فنی این ماده در جدول (۳) آورده شده است.

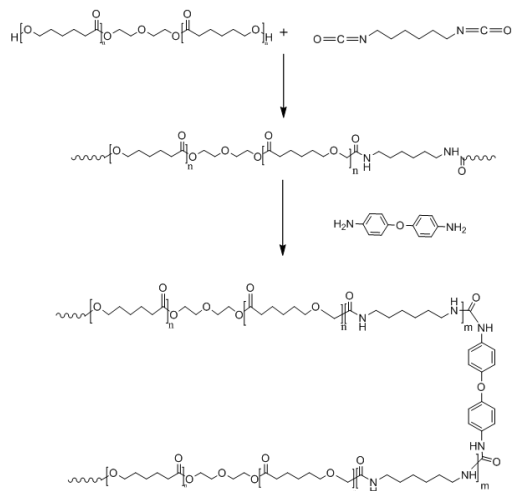
جدول ۳. مشخصات فنی chain extender مصرفی

مشخصه/مقدار	(ODA)
شکل ظاهری	جامد
وزن مولکولی (مول/گرم)	۲۰۰/۲۴
درصد خلوص	>۹۷٪
نقطه جوش	۲۱۹°C
نقطه ذوب	۱۹۰°C
ساختار شیمیایی	

۲-۲. دستگاه‌ها و روش‌ها

در این پژوهش، برای شناسایی کیفی نمونه‌ها از دستگاه طیف‌سنجی زیر قرمز BRUKER مدل 2 Tensor مطابق با استاندارد ASTM D5477-9502 استفاده شد. آزمون کشش محصول طبق استاندارد ASTM D638 به کمک دستگاه کشش Galdabini مدل Sun 2500 ساخت کشور ایتالیا انجام شد. برای انجام آزمون کشش، ابتدا با استفاده از دستگاه سوراخ کن نمونه‌ها به شکل دمبل برش داده شدند (از هر نمونه حداقل سه دمبل تهیه شد). سپس، با استفاده از دستگاه کشش در دمای محیط و با سرعت ۵۰ mm/min آزمون کشش انجام شد. برای اندازه‌گیری میزان سختی نمونه‌ها دستگاه Tecluck ساخت کشور ژاپن به کار رفت. سختی سنجی Shore A مطابق با ASTM 2240 معادل با استاندارد ملی ۱۹۹۲ انجام گرفت. برای انجام آزمون پارگی از دستگاه مدل ED30 ساخت شرکت Ceast کشور ایتالیا مطابق با استاندارد ASTM D624 استفاده شد. محدوده انرژی قابل‌اعمال به‌وسیله دستگاه برای انجام آزمون از ۴۰۰۰ mN تا ۱۰۰ N است. برای تعیین چسبندگی پوشش پلیمری پلی‌اوره به زیر لایه فلزی از دستگاه آزمون چسبندگی Pull Off مدل ۱۰۸ ال‌کومتر انگلستان با دقت ۳٪ استفاده شد. گستره اندازه‌گیری این دستگاه تا ۲۵ مگا پاسگال بوده و دارای دالی‌هایی از جنس استیل با قطر ۲۰ میلی‌متر است و آزمون در شرایط استاندارد ASTM D4541 انجام شد.

انجام واکنش مطابق با فرمول طراحی شده و فرایند تولید نمونه‌های آزمایشگاهی از محصول پلیمری منتخب PUU-۱۳۲ در جدول (۵) آمده است.



شکل ۱. شمای فرایند سنتز و ساختار پلی اوره به دست آمده

لازم به ذکر است که به دلیل واکنش پذیری بسیار بالای زنجیر افزایشنده دی‌آمی‌نی مورد استفاده از روش دو مرحله‌ای، به منظور امکان قالب‌گیری بهتر استفاده شده است. سایر جزئیات

در این تحقیق، برای آماده سازی مواد اولیه از آن تحت خلأ استفاده شد. پلی‌ال و زنجیر افزایشنده به‌طور جداگانه در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت تحت خلأ دینامیک و ۲۴ ساعت تحت خلأ ایستا قرار گرفتند و سپس در ظروف در بسته نگهداری شدند. لازم به ذکر است که در سنتز نمونه‌ها آبیگری پلی‌کاپرولاکتون به عنوان جزء دی‌الی از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. بنابراین، قبل از شروع آزمایش، مقدار پلی‌کاپرولاکتون مورد نیاز در داخل ارلن خلأ به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۹۰ درجه سلسیوس، تحت خلأ تا حذف کامل حباب‌ها قرار داده شد. شمای فرایند سنتز و ساختار پلی اوره به دست آمده در شکل (۱) نشان داده شده است.

جدول ۵. جزئیات فرایند سنتز نمونه‌های آزمایشگاهی PUU-۱۳۲

توضیحات	نتیجه نمونه‌سازی	فرایند پخت	وزن محصول	ضخامت پوشش	ریخته‌گری	ابعاد قالب	نوع قالب	تحت خلأ	دما و زمان آبیگری	حلال	دمای واکنش	نسبت	دی‌ال / دی	ایزوسیانات / زنجیر افزایشنده
<p>✓ لایه ایجاد شده از این فرایند بعد از خارج کردن از قالب یکنواخت و دارای استحکام کافی برای نمونه‌سازی آزمون‌های مکانیکی بود.</p> <p>✓ تکرار بیش از پنج بار آزمایش شماره ۱ برای حصول اطمینان از صحت و تکرارپذیری فرایند.</p> <p>✓ تهیه چهار سری از محصول آزمایش شماره ۱ برای تولید نمونه‌های استاندارد آزمون‌های مکانیکی.</p>	موفق	<p>مرحله اول: اضافه کردن ODA در ۵۰°C</p> <p>مرحله دوم: پخت در ۹۰°C به مدت ۲۴ ساعت</p>	۱۰ گرم	۳ میلی‌متر	۸*۴*۱ سانتیمتر	تفلونی	بله	۹۰°C و به مدت ۶۰ دقیقه	۵cc برای انحلال زنجیر افزایشنده مصرفی		۹۰°C	۱/۳/۲	PCL/HDI/ODA	

در ساختار زنجیر اصلی پلیمری و یا متصل به زنجیر اصلی با توجه به نوع پیوند، خود دارای فرکانس خاصی است که در طیف به شکل پیک ظاهر شده و قابل شناسایی است. طیف FT-IR پلیمر سنتز شده در شکل (۲) مشاهده می‌شود. طیف‌های زیرقرمز الاستومری پلی‌اوره معمولاً شامل تعدادی پیک شاخص هستند که در مراجع موجود است، که با توجه به نوع اجزای موجود در زنجیره ممکن است محل آن‌ها کمی تغییر کند.

- پیک‌های در محدوده $1670-1820\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات

۳. نتایج و بحث

برای مطالعه و بررسی خواص نمونه‌های تولید شده آزمون‌های FT-IR، کشش، سختی، پارگی و چسبندگی در دستور کار قرار گرفت که در ادامه مورد بحث قرار می‌گیرد.

۳-۱. طیف‌سنجی زیر قرمز (FT-IR)

این آزمون از جمله مرسوم‌ترین روش‌های کیفی مورد استفاده در شناسایی گروه‌های عاملی پلیمرها است. هر گروه عاملی موجود

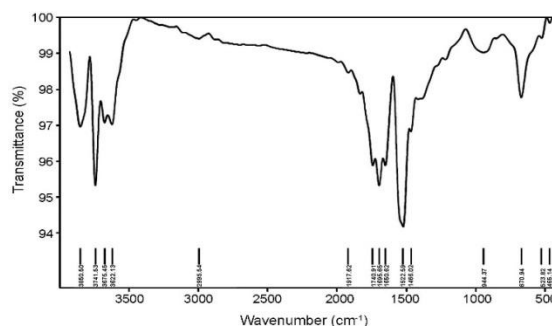
برای تحلیل و بررسی دقیق‌تر مقادیر حاصل از این آزمون، ساختار پیش‌بینی شده از نمونه سنتزی مبنای بحث و بررسی قرار گرفت. مطابق شکل (۱) موثرترین برهم‌کنش‌ها از نوع پیوندهای هیدروژنی و دو قطبی - دو قطبی است که میزان آن‌ها نقش تعیین‌کننده‌ای در نظم، چگونگی شکل‌شناسی و خواص پلیمر دارند. ساختار زنجیر افزاینده و دی‌ایزوسیانات از جمله عوامل مهمی است که میزان برهم‌کنش‌های بخش‌های سخت را کنترل می‌کند. این برهم‌کنش‌ها تعیین‌کننده خواص مکانیکی پلیمر از جمله مدول، استحکام کششی، پایداری گرمایی و هیدرولیکی هستند. دی‌ایزوسیانات مصرفی در این تحقیق (HDI) به دلیل متقارن بودن اجازه برقراری پیوندهای بین زنجیری در دو طرف محور خود را می‌دهد که نتیجه آن بیشتر شدن این پیوندها و در نهایت جدایی فازی بهتر و استحکام بیشتر در پلیمر نهایی است. از طرفی زنجیر افزاینده (ODA) اولاً به دلیل آروماتیک بودن سخت‌تر است ثانیاً دی‌آمینی بودن آن باعث ایجاد پیوندهای اوره می‌شود که از انرژی هم چسبی (Cohesion energy) بسیار زیادی برخوردار است. همچنین موجبات پیوندهای هیدروژنی بیشتر بین زنجیری را فراهم می‌کند. از سوی دیگر جزء نرم این محصول، پلی‌کاپرولاکتون دی‌ال به علت متقارن بودن و داشتن گروه‌های استری زیاد، بیشترین پیوندهای هیدروژنی و دو قطبی را با زنجیرهای کناری برقرار می‌کند. علاوه بر این مقدار کریستالی شدن فاز نرم با استفاده از این ترکیب به بیشترین حد خود می‌رسد و در مجموع، این عوامل باعث می‌شود تا محصول نهایی خواص مکانیکی بهتری داشته باشد.

۳-۳. آزمون سختی سنجی

نتایج به دست آمده از این آزمون برای نمونه سنتز شده در جدول (۷) آورده شده است. توجیه نتایج حاصل از آزمون سختی نمونه‌ها مشکل است، زیرا در آن ترکیبی از تغییر شکل ناهمگون الاستیک و پلاستیک و وابسته به زمان انجام می‌گیرد. نمونه مورد استفاده برای تعیین سختی باید دارای سطحی صاف و حتی‌الامکان ضخامت زیادی باشد که این به تکرارپذیر بودن نتایج کمک می‌کند. سختی زیاد این محصول را با استاندارد بر نوع و مقدار مواد اولیه مصرفی در واکنش می‌توان توجیه کرد. به طوری که استفاده از HDI با ساختار توده‌ای و متقارن، سختی و مدول زیادی را در محصول سنتز شده ایجاد می‌کند و علاوه بر این به دلیل آلفاتیکی بودن، سبب پیوند هیدروژنی قوی بین بخش‌های سخت زنجیر می‌شود. از طرفی دیگر زنجیر افزاینده مورد استفاده در واکنش از نوع آمینی است که با ایجاد بخش‌های سخت اوره با پیوند هیدروژنی قوی خواص فیزیکی و سختی محصول را افزایش می‌دهد. با توجه به این که در طرح واکنش ساخت این محصول،

کششی گروه کربونیل است.

- پیک در محدوده $1600-1400\text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده پیوند کربن-کربن آروماتیک و مربوط به ترکیب ODA است.
- پیک در محدوده $3400-2400\text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده ارتعاشات کششی مربوط به گروه هیدروکسیل است.
- پیک پهن موجود در $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ مختص ارتعاشات کششی مربوط به گروه آمیدی (NH) است.

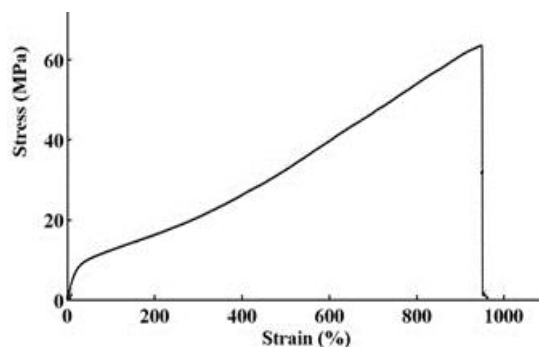


شکل ۲. طیف FT-IR نمونه سنتز شده از محصول PUU-۱۳۲

از روی پیک‌های ظاهر شده نتیجه می‌شود محصول داری پیوندهای NH و CN گروه یورتانی است. بدین ترتیب پیک‌های ظاهر شده و حذف پیک گروه ایزوسیاناتی نشان‌دهنده سنتز موفق پلی‌اوره است. به طوری که در ناحیه $2300-2200\text{ cm}^{-1}$ نوار جذبی مشاهده نمی‌شود و می‌توان اطمینان حاصل کرد که واکنش گروه‌های NCO کامل شده و دیگر NCO آزاد وجود ندارد و زنجیر افزاینده کاملاً با ایزوسیانات واکنش داده است.

۳-۲. آزمون کشش

نتایج حاصل از آزمون کشش پلیمر سنتز شده در جدول (۶) و شکل (۳) آورده شده است.



شکل ۳. نمودار تنش - کرنش پلیمر سنتزی PUU-۱۳۲

جدول ۶. خواص مکانیکی پلیمر سنتزی PUU-۱۳۲

کد نمونه	PUU-۱۳۲
ازدیاد طول تا پارگی (درصد)	۹۴۴٪
مدول (مگاپاسگال)	46 ± 2
استحکام کششی (مگاپاسگال)	64 ± 2

۳-۵. آزمون چسبندگی (PULL OFF)

چسبندگی از جمله خواص بسیار مهم برای انواع پوشش ها است. با توجه به این که پلی اوره سنتز شده بایستی به عنوان پوشش مورد استفاده قرار گیرد، انجام این آزمون برای تعیین مقدار چسبندگی به زیر لایه فلزی انجام شد. لذا، برای اجرای آزمون، پوششی با ضخامت ۰/۸mm از محصول سنتز شده به روش غلطکی بر روی ورق آلومینیومی از پیش تهیه شده ایجاد شد. بعد از پخت و تکمیل فرایند پلیمر شدن، آزمون انجام گرفت. نتایج آزمون بیانگر آن است که مقدار چسبندگی پلیمر PUU-۱۳۲ برابر با ۵MPa است. تصویر نمونه پوشش داده شده پس از آزمون چسبندگی در شکل (۵) آورده شده است. در جدول (۸) مقایسه خواص و ویژگی های پلیمر PUU-۱۳۲ با نمونه های مشابه خارجی به عنوان پوشش مقاوم به انفجار نشان داده شده است.



شکل ۵. نمونه پوشش داده شده پس از آزمون چسبندگی

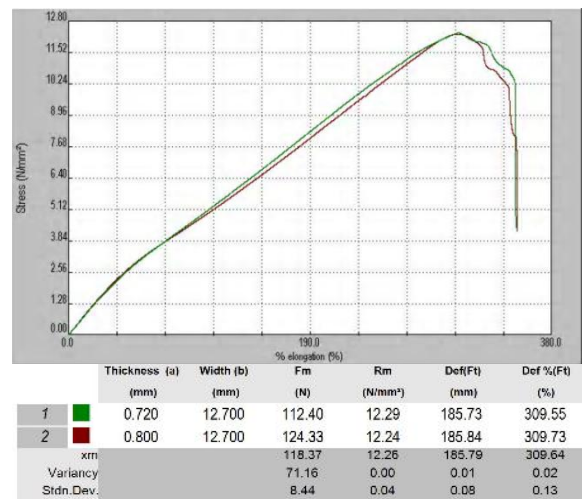
۳ جزء ایزوسیاناتی و ۲ جزء آمینی به نسبت ۱ جزء دی الی (به عنوان بخش نرم تشکیل دهنده ساختار) پیش بینی شده، می توان نتیجه گرفت که محصول این واکنش دارای سختی مناسب است.

جدول ۷. نتایج سختی سنجی نمونه پلیمر سنتز شده PUU-۱۳۲

کد نمونه	سختی (A shore)	استاندارد
PUU-۱۳۲	۹۲	ASTM-D 2240

۳-۴. آزمون مقاومت پارگی

نتایج به دست آمده از این آزمون برای نمونه PUU-۱۳۲ سنتز شده در شکل (۴) آورده شده است. با توجه به نتیجه آزمون، استحکام پارگی و نیروی پارگی این نمونه به ترتیب ۱۵۶kN/m و ۴۰N/۱۱۲ است.



شکل ۴. نتایج آزمون پارگی مربوط به نمونه سنتزی PUU-۱۳۲

جدول ۸. مقایسه خواص و ویژگی های پلیمر PUU-۱۳۲ با نمونه های مشابه خارجی به عنوان پوشش مقاوم به انفجار

مقاومت پارگی (kN/m) ASTM-D624	سختی (A Shore) ASTM-D2240	مدول (MPa) ASTM-D638	ازدیاد طول تا پارگی ASTM-D638	استحکام کششی (MPa) ASTM-D638	شرکت تولید کننده	کشور سازنده	نام تجاری
۱۲۸/۷۰	۹۵	۱۱	٪۳۴۴	۳۸	Psi	آمریکا	Dragon Shield
۹۶/۳۱	۹۵	۱۰	٪۳۵۰	۲۵	Armortan	آمریکا	Armor Blast Pure Polyurea
۱۰۹/۲۵	۹۵	۱۵	٪۸۰۰	۴۹	Armortan	آمریکا	Ultra Blast Polyurea
۹۶/۳۱	۹۰	-	٪۵۰۰	۲۵	-	انگلیس	Ballistic Composite
۱۵۶	۹۲	۴۶	٪۹۴۵	۶۴	این تحقیق	ایران	PUU-132

- [10] Ackland, K.; John, M. "Experimental and Numerical Investigations in to Polymeric Coatings for Blast Protection"; Defence Science and Technology Organisation, Fishermans Bend, Victoria 3207 Australia, DSTO-TR-2591, 2011.
- [11] Ackland, K.; Anderson, C.; Ngo, T. D. "Deformation of Polyurea-Coated Steel Plates under Localised Blast Loading"; *J. Impact. Eng.* 2013, 51, 13-22.
- [12] Grujicic, B.; Entremont, P.; Pandurangan, B.; Runt, J.; Tarter, J.; Dillon, G. "Concept-Level Analysis and Design of Polyurea for Enhanced Blast-Mitigation Performance"; *J. Mater. Eng. Performance* 2012, 21, 2024-2037.
- [13] Tekalur, S. A.; Shukla, A.; Shivakumar, K. "Blast Resistance of Polyurea-Based Layered Composite Materials"; *J. Compos. Struct.* 2008, 84, 271-281.
- [14] Tran, P.; Ngo, T. D.; Ghazlan, A. "Numerical Modelling of Hybrid Elastomeric Composite Panels Subjected to Blast Loadings"; *J. Compos. Struct.* 2016, 153, 108-122.
- [15] McShane, G. J.; Stewart, C.; Aronson, M. T.; Wadley, N. A.; Fleck, H. N. G.; Deshpande, V. S. "Dynamic Rupture of Polymer-Metal Bilayer Plates"; *J. Solids Struct.* 2008, 45, 4407-4426.
- [16] Veldman, R.; Ari-Gur, J.; Panaggio, M. "Lightweight Mitigating Materials for Structures Under Close-in Blast Loading"; *J. Struct. Dynamice Mater.* 2009, 11, 23-29.
- [17] Tekalur, S. A.; Shukla, A.; Shivakumar, K. "Blast Resistance of Polyurea Based Layered Composite Materials"; *J. Compos. Struct.* 2008, 84, 281-284.
- [18] Gardner, N.; Wang, E.; Kumar, P.; Shukla, A. "Blast Mitigation in a Sandwich Composite Using Graded Core and Polyurea Interlayer"; *J. Explos. Mech.* 2012, 52, 119-133.
- [19] Dusenberry, D. O. "Handbook for Blast Resistant Design of Buildings"; John Wiley & Sons, 2010.

۴. نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از طیف‌سنجی زیر قرمز، وجود نوارهای جذبی محصول پلی‌اوره، خاتمه واکنش و صحت سنتز را به خوبی نشان می‌دهد. بهترین روش نتیجه‌گیری و حصول اطمینان از رفتار و کاربرد پیش‌بینی‌شده برای محصول پلیمری حاصل، مقایسه خواص آن با نمونه‌های تجاری مشابه است. همان‌گونه که از جدول (۸) مشخص است، محصول سنتز شده ۱۳۲-PUU در تمامی ویژگی‌ها از سایر نمونه‌های مشابه بهتر است. نکته قابل‌توجه این است که نمونه یادشده در برخی پارامترها نظیر مدول، استحکام کششی و درصد ازدیاد طول تا پارگی تفاوت زیادی با نمونه‌های خارجی مورد آزمایش دارد.

۵. مراجع‌ها

- [1] Davidson, J. S.; Fisher, J. W.; Hammons, M. I.; Porter, J. R.; Dinan, R. J. "Failure Mechanisms of Polymer-Reinforced Concrete Masonry Walls Subjected to Blast"; *J. Struct. Eng.* 2005, 131, 1194-1205.
- [2] Gholizad, A.; Rajabi, M. "Securing the Buried Concrete Structure against Blast Loading"; *Adv. Defence Sci. and Technol.* 2013, 4, 167-179 (in Persian).
- [3] Davidson, J. S. "Explosive Testing of Polymer Retrofit Masonry Walls"; *J. Performance Constructe Facilities* 2004, 18, 100-106.
- [4] Knox, K. J. "Polymer Materials for Structural Retrofit"; Force Protection Branch, Air Expeditionary Forces Technology Division, Air Force Research Laboratory, Tyndall AFB, Florida, 2000.
- [5] Natalia, L. C.; John, J. M.; Domenico, A.; Costantino, M.; Andrea, P. "Polyurea Coated and Plane Reinforced Concrete Panel Behavior under Blast Loading: Numerical Simulation to Experimental Results"; *Trends in Civil Eng. Mater. Sci.* 2018, 1, 1-12.
- [6] LeBlanc, J.; Gardner, N.; Shukla, A. "Effect of Polyurea Coatings on the Response of Curved E-Glass/Vinyl ester Composite Panels to Underwater Explosive Loading"; *J. Compos. Part B: Eng.* 2013, 44, 565-574.
- [7] LeBlanc, J.; Shillings, C.; Gauch, E.; Livolsi, F.; Shukla, A. "Near Field Underwater Explosion Response of Polyurea Coated Composite Plates"; *J. Explos. Mech.* 2016, 56, 569-581.
- [8] Bogoslovov, R. B.; Roland, C. M.; Gamache, R. M. "Impact-Induced Glass-Transition in Elastomer Coatings"; *Appl. Phys. Letter* 2007, 90, 19-22.
- [9] Haris, A.; Puech Lee, H.; Chye Tan, V. B. "An Experimental Study on Shock Wave Mitigation Capability of Polyurea and Shear Thickening Fluid based Suspension Pads"; *Defence Technol.* 2018, 14, 18-22.

