

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



شهرشگاه پلیمر و تروشمی ایران

پژوهشکده‌ی علوم

## سنتز و مقایسه اثر نانورس های مختلف بر خواص الاستومر های پلی یورتان

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی صنایع پلیمر

محمدرضا رهنما

اساتید راهنما:

دکتر مهدی باریکانی

دکتر محمد برمر

استاد مشاور:

مهندس هنگامه هنرکار

زمستان ۱۳۸۹

با تشکر از جناب آقای دکتر باریکانی و جناب آقای دکتر برمر که معلمان و راهنمایانی دلسوز برای بنده بوده و هستند و در طول انجام پروژه هدایت هایشان را از من دریغ نداشتند، به ویژه در نقاط مشکل پروژه همواره امید دهنده و همفکر من بودند تا این پروژه به یاری خداوند مهربان به انجام برسد.

از کلیه کارمندان پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران که در پیشبرد این پروژه همکاری نمودند، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،  
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع  
این پایان نامه (رساله) متعلق به پژوهشگاه  
پلیمر و پتروشیمی ایران می باشد

| صفحه | عنوان   |
|------|---|
| ۲    | فصل اول: مقدمه.....   |
| ۲    | ۱-۱- مقدمه .....  |
| ۳    | ۲-۱- پلی یورتان ها .....  |
| ۷    | ۳-۱- مبانی شیمی و تکنولوژی پلی یورتان ها .....                      |
| ۸    | ۴-۱- مواد اولیه و اساس شیمی یورتان .....                            |
| ۸    | ۴-۱-۱- دی ایزوسیانات ها .....                                       |
| ۹    | ۴-۱-۲- پلی ال ها .....  |
| ۹    | ۴-۱-۲-۱- پلی ال های پلی اتری .....                                  |
| ۹    | ۴-۱-۲-۲- پلی ال های پلی استری .....                                 |
| ۱۰   | ۴-۱-۳- عوامل زنجیر افزاینده .....                                   |
| ۱۱   | ۴-۱-۴- پرکننده ها .....   |
| ۱۲   | ۵-۱- سنتز پلی یورتان .....  |
| ۱۲   | ۵-۱-۱- روش پیش پلیمری .....   |
| ۱۳   | ۵-۱-۲- روش یک مرحله ای .....  |
| ۱۳   | ۶-۱- نانو کامپوزیت ها .....   |
| ۱۵   | ۷-۱- انواع مواد نانو کامپوزیت .....                                 |
| ۱۶   | ۸-۱- نانو کامپوزیت های سیلیکات لایه ای .....                        |
| ۱۶   | ۸-۱-۱- سیلیکات های لایه ای .....                                    |
| ۱۷   | ۸-۱-۲- مورفولوژی .....  |
| ۱۷   | ۸-۱-۲-۱- کریستالوگرافی .....  |
| ۲۰   | ۸-۱-۳- اصلاح خاک رس .....   |
| ۲۱   | ۸-۱-۳-۱- خاک رس های اصلاح شده با مواد آلی .....                     |
| ۲۵   | ۸-۱-۳-۲- سیلانها .....  |
| ۲۵   | ۸-۱-۴- معیار انتخاب نوع نانو خاک رس یا اورگانو مونت موریلونیت ..... |

|    |   |
|----|---|
| ۲۸ | ..... ۵-۸-۱-ساختر نانو کامپوزیتهای سیلیکاتهای لایه‌ای   |
| ۳۲ | ..... فصل دوم: مروری بر کارهای انجام شده  |
| ۳۲ | ..... ۱-۲- روشهای تهیه نانو کامپوزیتهای حاوی خاک رس   |
| ۳۲ | ..... ۱-۱-۲- تهیه نانو کامپوزیت به روش محلولی یا exfoliation adsorption                       |
| ۳۴ | ..... ۲-۱-۲- تهیه نانو کامپوزیت به روش پلیمریزاسیون درجا In situ Intercalation Polymerization |
| ۳۵ | ..... ۳-۱-۲- میان افزایی پروش مذاب یا Melt Intercalation                                      |
| ۵۲ | ..... فصل سوم: مواد، دستگاهها و روشهای مورد استفاده   |
| ۵۲ | ..... ۱-۳- مقدمه  |
| ۵۲ | ..... ۲-۳- مواد مصرفی   |
| ۵۲ | ..... ۱-۲-۳- دی ایزوسیانات  |
| ۵۳ | ..... ۲-۲-۳- پلی ال   |
| ۵۴ | ..... ۳-۲-۳- زنجیر افزاینده   |
| ۵۵ | ..... ۴-۲-۳- نانو خاک رس ها   |
| ۵۶ | ..... ۵-۲-۳- حلال های مورد استفاده  |
| ۵۷ | ..... ۳-۳- آماده سازی مواد اولیه  |
| ۵۸ | ..... ۱-۳-۳- آماده سازی پلی ال و زنجیر افزاینده   |
| ۵۸ | ..... ۲-۳-۳- آماده سازی نانو خاک رس ها  |
| ۵۸ | ..... ۴-۳- روش کار  |
| ۵۸ | ..... ۱-۴-۳- آماده سازی نانو رس و باز کردن لایه های آن  |
| ۵۹ | ..... ۲-۴-۳- پلیمریزاسیون   |
| ۶۱ | ..... ۳-۴-۳- عملیات حباب گیری   |
| ۶۲ | ..... ۵-۳- آزمون های انجام شده و دستگاه های مورد استفاده                                      |
| ۶۲ | ..... ۱-۵-۳- آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)   |
| ۶۲ | ..... ۲-۵-۳- آزمون طیف سنجی زیر قرمز (FTIR)   |
| ۶۳ | ..... ۳-۵-۳- آزمون تجزیه گرما - وزنی (TGA)  |
| ۶۳ | ..... ۴-۵-۳- آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)  |

|     |  |
|-----|--|
| ۶۴  | ..... ۵-۳-۵ آنالیز حرارتی مکانیکی دینامیکی (DMTA)            |
| ۶۵  | ..... ۳-۵-۶ آزمون کشش  |
| ۶۶  | ..... ۳-۵-۷ میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)                   |
| ۶۶  | ..... ۳-۵-۸ آزمون زاویه تماسی                                |
| ۶۷  | ..... ۳-۵-۹ کروماتوگرافی ژل تراوایی                          |
| ۶۸  | <b>فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری</b>                           |
| ۶۸  | ..... ۴-۱-۱ مقدمه  |
| ۶۹  | ..... ۴-۲-۱ کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC)                    |
| ۷۱  | ..... ۴-۳-۱ آزمون طیف سنجی زیر قرمز (FTIR)                   |
| ۷۵  | ..... ۴-۴-۱ آزمون زاویه تماسی                                |
| ۷۷  | ..... ۴-۵-۱ آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)                       |
| ۷۷  | ..... ۴-۵-۱-۱ بهینه سازی روش اختلاط                          |
| ۷۹  | ..... ۴-۵-۲ آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) نانو خاک رس های اولیه |
| ۸۳  | ..... ۴-۵-۳ آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه های نهایی       |
| ۹۳  | ..... ۴-۵-۴ جمع بندی نتایج مربوط به XRD                      |
| ۹۴  | ..... ۴-۶-۱ آزمون تجزیه گرما - وزنی (TGA)                    |
| ۹۷  | ..... ۴-۷-۱ آزمون گرماسنجی رویشی تفاضلی (DSC)                |
| ۹۹  | ..... ۴-۸-۱ آنالیز حرارتی مکانیکی دینامیکی (DMTA)            |
| ۱۰۰ | ..... ۴-۹-۱ آزمون کشش (Tensile)                              |
| ۱۰۱ | ..... ۴-۱۰-۱ آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)            |
| ۱۰۶ | <b>فصل پنجم: نتیجه گیری</b>                                  |
| ۱۰۶ | ..... ۵-۱-۱ نتیجه گیری                                       |
| ۱۰۷ | ..... ۵-۲-۱ پیشنهادات برای کارهای بعدی                       |
| ۱۰۹ | <b>مراجع</b>   |

## فهرست اشکال

| صفحه | عنوان  |
|------|--|
| ۶    | شکل ۱-۱- مصارف انواع محصولات پلی یورتانی در دنیا در سال ۲۰۰۵.....                                    |
| ۸    | شکل ۲-۱- روش تجاری تولید ایزوسیانات.....   |
| ۸    | شکل ۳-۱- ساختارهای رزونانسی گروه ایزوسیانات.....   |
| ۱۲   | شکل ۴-۱- تهیه پیش پلیمر پلی یورتان.....  |
| ۱۸   | شکل ۵-۱- ساختار لایه های سیلیکات.....  |
| ۱۹   | شکل ۶-۱- ریز ساختار مونت موریلونیت.....  |
| ۲۲   | شکل ۷-۱- تشکیل تک لایه اولیه هنگامی که مقدار $HDTMA^+$ ورودی کمتر از CEC معادل خاک رس معدنی است..... |
| ۲۳   | شکل ۸-۱- تشکیل دولایه هنگامی که مقدار $HDTMA^+$ ورودی نزدیک به دو برابر CEC خاک رس معدنی است.....    |
| ۲۳   | شکل ۹-۱- فرایند تبادل کاتیونی میان یونهای آمونیوم و کاتیونهای اولیه میان لایه های نانو خاک رس.....   |
| ۲۴   | شکل ۱۰-۱- افزایش فاصله لایه های خاک رس با افزایش طول زنجیر اصلاح کننده.....                          |
| ۲۵   | شکل ۱۱-۱- مکانیسم عملکرد سیلان بعنوان جفت کننده.....   |
| ۲۶   | شکل ۱۲-۱- تجمع زنجیر آلکیل در سیلیکاتهای لایه ای.....  |
| ۲۷   | شکل ۱۳-۱- مقادیر مختلف d-spacing برای سیلیکاتهای لایه ای تعویض کاتیونی شده با آلکیل آمونیوم.....     |
| ۲۹   | شکل ۱۴-۱- نمایش شماتیک انواع نانو کامپوزیتهای موجود بر اساس باز شدگی لایه ها.....                    |
| ۳۰   | شکل ۱۵-۱- الگوهای XRD.....   |
| ۳۱   | شکل ۱۶-۱- میکروگرافهای TEM نانو کامپوزیتهای پلی استایرن.....   |
| ۳۲   | شکل ۱-۲- مراحل مختلف تهیه نانو کامپوزیت به روش محلولی.....   |
| ۳۳   | شکل ۲-۲- میان افزایی پلیمر به روش محلولی پلیمر به روش محلولی.....                                    |
| ۳۴   | شکل ۳-۲- مراحل فرآیند پلیمر شدن درجا.....  |
| ۳۵   | شکل ۴-۲- پلیمریزاسیون درجا.....  |
| ۳۶   | شکل ۵-۲- نمایش مراحل مختلف روش مذاب.....   |
| ۳۶   | شکل ۶-۲- نمایی از درهم رفتگی مذاب.....   |
| ۳۸   | شکل ۷-۲- شمای کلی واکنش پلیمریزاسیون.....  |
| ۴۰   | شکل ۸-۲- نمودار زاویه تماسی بر حسب میزان میان افزایی.....  |
| ۴۱   | شکل ۹-۲- شمای کلی چگونگی باز شدن نانو رس ها.....   |
| ۴۲   | شکل ۱۰-۲- طیف های XRD پلی استر و پلی اتر TPU همراه با ۵٪ خاک رس.....                                 |
| ۴۳   | شکل ۱۱-۲- طیف های XRD نانو کامپوزیت های پلی یورتانی با ماتریس کاتیونی و معمولی.....                  |
| ۴۴   | شکل ۱۲-۲- عکس های TEM از نانو کامپوزیت های پلی یورتان.....   |
| ۴۵   | شکل ۱۳-۲- مقایسه میزان $C_p$ بین نانو کامپوزیت حاوی خاک رس 30B و پلی یورتان خالص.....                |
| ۴۶   | شکل ۱۴-۲- طیف XRD نانو کامپوزیت های پلی یورتانی حاوی خاک رس.....                                     |
| ۴۶   | شکل ۱۵-۲- طیف XRD نانو کامپوزیت های پلی یورتان-خاک رس 30B.....                                       |
| ۴۷   | شکل ۱۶-۲- طیف XRD محلول های پلی ال-خاک رس 30B پس از ۴ ساعت mixing دردمای $80^\circ C$ .....          |
| ۴۹   | شکل ۱۷-۲- افزایش پایداری حرارتی نانو کامپوزیت های پلی یورتانی با افزایش درصد نانو خاک رس.....        |
| ۵۲   | شکل ۱-۳- ساختار شیمیایی ۴-۲- تولوئن دی ایزوسیانات (۸۰٪).....   |



|     |   |
|-----|---|
| ۵۳  | ..... شکل ۳-۲- ساختار شیمیایی پلی کاپرولاکتون   |
| ۵۴  | ..... شکل ۳-۳- ساختار شیمیایی بوتان دی ال   |
| ۶۰  | ..... شکل ۳-۴- نمای شماتیک Set up جهت سنتز نانو کامپوزیت پلی یورتان- خاک رس                                   |
| ۶۵  | ..... شکل ۳-۵- ابعاد نمونه تهیه شده بر اساس استاندارد ASTM D4482  |
| ۶۹  | ..... شکل ۴-۱- کروماتوگرام مربوط به نمونه پلی یورتان خالص حاصل از آزمون کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC)         |
| ۷۴  | ..... شکل ۴-۲- طیف های FTIR   |
| ۷۵  | ..... شکل ۴-۳- طیف FTIR نمونه پلی یورتان دارای ۱٪ نانو رس 30B   |
| ۷۷  | ..... شکل ۴-۴- چگونگی قرار گیری قطره بر روی نمونه پلی یورتان خالص   |
| ۷۸  | ..... شکل ۴-۵- طیف های XRD مربوط به بهینه سازی فرآیند اختلاط  |
| ۸۰  | ..... شکل ۴-۶- طیف های XRD مربوط به نانورس های مختلف اصلاح شده  |
| ۸۱  | ..... شکل ۴-۷- طیف های XRD مربوط به نانورس های مختلف اصلاح نشده   |
| ۸۴  | ..... شکل ۴-۸- طیف های XRD نانورس 15A و نانو کامپوزیت مربوطه  |
| ۸۵  | ..... شکل ۴-۹- طیف های XRD نانو رس 20A خالص و نمونه پلیمری حاوی آن  |
| ۸۶  | ..... شکل ۴-۱۰- طیف های XRD نانو خاک رس 72T و نانو کامپوزیت پلی یورتان- نانو رس 72T                           |
| ۸۷  | ..... شکل ۴-۱۱- طیف های XRD نانو خاک رس 67G و نمونه پلی یورتانی حاصل از آن                                    |
| ۸۸  | ..... شکل ۴-۱۲- طیف های XRD نانو خاک رس 30B و نانو کامپوزیت پلی یورتان-نانورس 30B                             |
| ۸۹  | ..... شکل ۴-۱۳- طیف های XRD نانو خاک رس 43B خالص و نمونه پلی یورتانی حاوی آن                                  |
| ۹۰  | ..... شکل ۴-۱۴- طیف های XRD نانو خاک رس $Na^+$ و نانو کامپوزیت آن   |
| ۹۱  | ..... شکل ۴-۱۵- طیف های XRD نانو خاک رس LVF و نانو کامپوزیت آن  |
| ۹۱  | ..... شکل ۴-۱۶- طیف های XRD نانو خاک رس HPS و نانو کامپوزیت آن  |
| ۹۵  | ..... شکل ۴-۱۷- مرحله اول تخریب پلی یورتان  |
| ۱۰۲ | ..... شکل ۴-۱۸- میکروگراف آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نمونه نانو کامپوزیتی پلی یورتان- خاک رس 30B |
| ۱۰۳ | ..... شکل ۴-۱۹- میکروگراف آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نمونه نانو کامپوزیتی پلی یورتان- خاک رس 30B |
| ۱۰۴ | ..... شکل ۴-۲۰- میکروگراف آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نمونه نانو کامپوزیتی پلی یورتان- خاک رس 30B |

## فهرست جداول

| صفحه | عنوان  |
|------|--|
| ۱۰   | جدول ۱-۱- برخی از عوامل زنجیر افزاینده و شبکه ای کننده .....   |
| ۱۱   | جدول ۱-۲- پرکننده ها و کاربرد آنها در پلی یورتان .....   |
| ۱۷   | جدول ۳-۱- فرمول شیمیایی و پارامترهای سیلیکات لایه ای .....   |
| ۳۹   | جدول ۱-۲- اطلاعات لازم در مورد انواع نانو خاک رس های استفاده شده در بررسی Alessandro Pegoretti ..... |
| ۴۸   | جدول ۲-۲- داده های مربوط به TGA نانو کامپوزیت ها .....   |
| ۵۰   | جدول ۳-۲- نتایج حاصل از تست کشش در نمونه های تولید شده .....   |
| ۵۰   | جدول ۴-۲- نتایج حاصل از تست TGA در نمونه های تولید شده .....   |
| ۵۱   | جدول ۵-۲- نتایج حاصل از تست کشش در نمونه های تولید شده .....   |
| ۵۳   | جدول ۳-۱- مشخصات و خواص فیزیکی ۴،۲ تولوئن دی ایزوسیانات .....  |
| ۵۴   | جدول ۲-۲- مشخصات و خواص فیزیکی پلی کاپرولاکتون CAPA 240 .....  |
| ۵۴   | جدول ۳-۳- مشخصات و خواص فیزیکی بوتان دی ال .....   |
| ۵۵   | جدول ۴-۳- مشخصات عمومی نانو خاک رسها .....   |
| ۵۶   | جدول ۵-۳- مشخصات اصلاح کننده های نانو خاک رسها .....   |
| ۵۷   | جدول ۶-۳- مشخصات عمومی تترا هیدرو فوران .....  |
| ۵۷   | جدول ۷-۳- مشخصات عمومی دی متیل فرمامید .....   |
| ۶۰   | جدول ۸-۳- نسبت های استوکیومتری و میزان مورد نیاز مواد اولیه .....                                    |
| ۶۹   | جدول ۱-۴- مشخصات حاصل از آزمون GPC برای نمونه پلی یورتان خالص .....                                  |
| ۷۲   | جدول ۲-۴- عدد موجی مربوط به گروه های عاملی پلی یورتان ها و پیوند های درگیر در آنها .....             |
| ۷۶   | جدول ۳-۴- نتایج حاصل از آزمون زاویه تماسی نمونه های نانو کامپوزیتی .....                             |
| ۸۲   | جدول ۴-۴- داده های بدست آمده از طیف های XRD نانورس های مختلف .....                                   |
| ۸۳   | جدول ۵-۴- مشخصات کلی نانورس های بکار رفته .....  |
| ۹۲   | جدول ۶-۴- اطلاعات کلی مربوط به طیف های XRD انواع نانورس و نانو کامپوزیت های مرتبط با آنها .....      |
| ۹۴   | جدول ۷-۴- نتایج بدست آمده از آزمون تجزیه گرما - وزنی (TGA) برای انواع نمونه های موجود .....          |
| ۹۸   | جدول ۸-۴- نتایج بدست آمده از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) برای تمامی نمونه ها .....             |
| ۹۹   | جدول ۹-۴- نتایج حاصل از آنالیز حرارتی مکانیکی دینامیکی (DMTA) .....                                  |
| ۱۰۰  | جدول ۱۰-۴- نتایج حاصل از آزمون کشش (Tensile) در تمامی نمونه ها .....                                 |

## چکیده

در این مطالعه نانو کامپوزیت های پلی یورتان-نانو خاک رس با استفاده از روش پلیمریزاسیون درجا تهیه شده و خواص فیزیکی، مکانیکی و حرارتی آنها مورد مطالعه قرار گرفته است. ماتریس پلی یورتانی سنتز شده از واکنش بین ۲، ۴، تولوئن دی ایزوسیانات (TDI)، پلی کاپرولاکتون (PCL) با نام تجاری CAPA240 و ۱، ۴ بوتان دی ال به عنوان زنجیر افزاینده بدست آمده است. در این نانو کامپوزیت ها از نانو خاک رس های Cloisite®15A، Cloisite®20A، Cloisite®Na<sup>+</sup>، DELLITE®67G، DELLITE®43B، DELLITE®72T، DELLITE®LVF و DELLITE®HPS به عنوان فاز تقویت کننده به میزان ۱٪ وزنی استفاده شده است. با توجه به نتایج آزمون های XRD و TEM از بین این نانو رس ها، نانو رس های 30B و 43B رفتار ورقه ورقه شده، 67G، 15A، 72T و 20A رفتار میان افزایی و Na<sup>+</sup>، LVF و HPS رفتار میان افزایی-کلوخه ای نشان دادند. این تفاوت رفتاری را می توان ناشی از نوع و میزان متفاوت اصلاح کننده های این نانو ذرات و فاصله اولیه آنها دانست.

در این کار برای بررسی انجام صحیح و کامل پلیمریزاسیون، آزمون های کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) و طیف سنجی زیر قرمز (FTIR) بروی نمونه پلی یورتان خالص انجام گرفت. در رابطه با بررسی میزان قطبیت نمونه های پلیمری، آزمون زاویه تماسی (contact angle) بروی انواع نانو کامپوزیت های سنتز شده انجام شده است. به منظور مشاهده چگونگی پخش نانو ذرات مختلف در ماتریس پلی یورتانی از آزمون های پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) صورت گرفته بروی نانو خاک رس های خالص و نمونه های پلیمری حاوی این نانو ذرات استفاده شد. برای مشاهده چگونگی تغییرات خواص حرارتی، آزمون های تجزیه گرما وزنی (TGA)، گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) و آنالیز حرارتی مکانیکی دینامیکی (DMTA) بترتیب بر روی نمونه های نهایی صورت گرفت. برای بررسی خواص مکانیکی نانو کامپوزیت های نهایی از آزمون کشش (Tensile) استفاده گردید.

با نگاهی به نتایج بدست آمده از آزمون های مختلف انجام شده بروی نمونه های تولید شده در این کار می توان نتیجه گرفت که افزودن میزان بسیار کمی از نانورس می توان برخی از خواص ماتریس پلی یورتانی از جمله خواص حرارتی، فیزیکی و مکانیکی را بهبود بخشید که از این جمله میتوان افزایش دمای انتقال شیشه ای (T<sub>g</sub>)، دمای ذوب (T<sub>m</sub>)، دمای شروع تخریب، مدول کششی و ... را نام برد.

از بین نانورس های استفاده شده در این پروژه نانورس های 30B و 43B بیشترین تاثیر را در افزایش بهبود خواص پلیمر نهایی ایفا نمودند که دلیل آن را می توان در پخش عالی در ماتریس و باز شدن کامل لایه های این نانورس ها جستجو کرد. از بین مابقی نانورسهای اصلاح شده، به ترتیب نانو رسهای 72T، 20A، 67G و 15A در بهبود خواص پلی یورتان سنتز شده نقش داشتند. در این بین نانورسهای 72T و 20A بعلاوه اصلاح کننده های تقریباً یکسان و نانورس های 67G و 15A به دلیل مشابه، تاثیرات مشابه در افزایش خواص ماتریس داشتند.

در مورد نانو رسهای اصلاح نشده می توان گفت که این نانو خاک رس ها به علت پخش نامناسب درون پلیمر در بسیاری از خواص نه تنها تاثیر مثبت نداشته بلکه این خواص را کاهش نیز داده است.

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱- مقدمه

پلی یورتان‌ها دسته‌ای از پلیمرها هستند که دارای گروه مشخصه یورتانی (-NH-CO-O-) می‌باشند. موارد استفاده این پلیمرها در تهیه اسفنج‌ها، الیاف مصنوعی، روکش‌ها، رنگ‌ها، چسب‌ها و الاستومرها می‌باشد و مصرف این پلیمرهای چند منظوره در طی ۴۰ سال گذشته به سرعت افزایش یافته است [۱]. اهمیت این پلیمرها به خاطر تنوع خصوصیات فیزیکی و شکل ظاهری آنها بوده و موضوع مشترک در همه آنها واکنش ایزوسیانات و هیدروکسیل است. این پلیمرها حاصل تحقیقات کشورهای آلمان و ایالات متحده از سال ۱۹۳۷ تا ۱۹۴۵ می‌باشند، در ایالات متحده آمریکا از سال ۱۹۵۴ این پلیمرها اهمیت تجاری خاصی پیدا نمودند [۲۱].

در سال ۱۹۵۲ ولکالان (نوعی الاستومر قابل ریخته گری پلی یورتان) در آلمان ساخته شد؛ ولکالان نام تجاری است که برای پلی یورتان‌های بدست آمده از پلی استرها، دی ایزوسیانات NDI و زنجیر افزاینده‌های گوناگون استفاده می‌شود. این مواد علاوه بر داشتن خواص الاستومری به دلیل نشان دادن خواص ویژه و بالای فیزیکی - مکانیکی از جمله مقاومت در برابر پارگی و سایش، استحکام کششی بالا و مقاومت خوب در برابر روغن‌ها مصارف صنعتی فراوانی یافته اند [۲۱].

موفقیت کشور آلمان در گسترش یورتان فوم نرم، روکش‌های مقاوم یورتانی و الاستومر یورتان با مشخصات ممتاز، زمینه‌ای فراهم آورد که امکانات تولید بیشتر ایزوسیانات‌ها در آمریکا به وجود آید. توسعه

بیشتر پلی یورتان فوم های نرم و سخت (از نظر کیفی) باعث افزایش ظرفیت تولید ایزوسیانات ها، در این کشور گردید که این موضوع باعث کاهش قیمت این ماده و به وجود آمدن بازاری وسیع برای سایر پلی یورتان ها گردید. پا به پای آن فرمول های موفقی بر اساس مواد پلی هیدروکسیل با قیمت پایین و پرکننده های ارزان قیمت نیز طرح گردید که در نهایت تمام این پیشرفت ها باعث گسترش بازار و رقابت بهتر آنها با سایر پلاستیک ها شد [۱۳و۱]. دیگر زمینه کاربرد پلی یورتان ها در زمینه اسفنج ها، روکش ها، پلاستیک ها، چسب ها، مواد درزگیر و الیاف بوده و خواص آنها با توجه به نوع مواد اولیه به کار رفته، درجه شبکه ای بودن و نیز روش ساخت دارای طیف گسترده ای می باشد [۴۱].

### ۱-۲- پلی یورتان ها

اصولاً عنوان پلی یورتان به گروهی از مواد پلیمری اطلاق می گردد که شامل گروه های یورتان باشند. این گروه ها که خود نتیجه واکنش ایزوسیانات ها با ترکیبات آلی می باشند در چند مرحله به صورت مجزا و یا یک جا تولید می گردند که مراحل مربوط به آنها را از نظر ترتیب زمانی می توان در فرآیندهای زیر ارائه کرد:

۱ - تهیه پیش پلیمر<sup>۱</sup> با وزن مولکولی پایین.

۲ - گسترش طول زنجیر<sup>۲</sup> و تهیه یک پلیمر قابل حل با وزن مولکول بالا.

۳ - شبکه ای کردن.

مراحل فوق معمولاً برای کلیه یورتان ها یکسان انجام می گیرد. انجام این مراحل فرآیندهای مختلفی را شامل می گردد. روش های تجاری اکثراً به صورت پلیمر های قابل ریخته گری، الاستومر<sup>۳</sup> های غلطک پذیر و سایر روش های تهیه که برای ترموپلاستیک ها رایج هستند، به کار می روند [۱۵و۶].

سیستم ریخته گری پلیمر هنگامی به کار می رود که مواد اولیه به صورت مایع با یکدیگر مخلوط شده و مجموعه آماده شده به صورت مایع باشد. مایع حاصل به داخل قالب ریخته می شود و زمانی صرف می شود تا در داخل قالب پخت گردد و به جسمی جامد که به شکل پلاستیک است تبدیل شود، پخت بعدی را می توان بعد از بیرون آوردن از قالب، در دمای معمولی انجام داد [۷و۱].

فرآیند الاستومر های غلطک پذیر، مشابه سیستم سایر لاستیک های متداول می باشد. ابتدا یک پلیمر قابل حل و پایدار در دمای معمولی، تهیه می شود. معمولاً پلیمر حاصل دارای کمی OH اضافی می باشد. پلیمر

<sup>1</sup> Prepolymer

<sup>2</sup> Chain Extension

<sup>3</sup> Millable-gum

حاصل ابتدا می تواند به صورت یک پیش پلیمر (یا حد واسط) باشد و یا اینکه می توان تمام فرایند را در یک مرحله انجام داد تا مرحله تهیه پیش پلیمر حذف شود. لاستیک حاصل را می توان با پلی ایزوسیانات مخلوط کرد و با حرارت دادن فرایند پخت را انجام داد. اگر لاستیک حاصل شامل گروه های شیمیایی باشد که مستعد حمله توسط رادیکال آزاد هستند (مثل باندهای اشباع نشده یا گروه های متیلن)، در این صورت می توان فرایند پخت را توسط پراکسید یا مواد پخت کننده سولفورنی نیز انجام داد [۱۰۸].

پلی یورتان های ترموپلاستیک، نتیجه واکنش یک مرحله ای یا چند مرحله ای می باشند که منجر به گسترش زنجیر و بدست آمدن پلیمری با وزن مولکولی بالا و قابل حل می شود. گسترش زنجیر ممکن است توسط ماده ای که دارای هیدروژن فعال است، انجام شود و پلیمری مشابه با پلی یورتان غلتک پذیر بدست آید. اگر چه وزن مولکولی پایین تر برای ترموپلاستیک تزریقی مطلوب تر است [۱۰۹ و ۱۰].

هنگامی که الاستومرهای متداول مطرح می شوند، یک طراح یا مهندس لاستیک مجبور است بین کشسانی و سختی یکی را انتخاب کند. بنابراین اختلاط الاستومرها با نرم کننده<sup>۴</sup>، پرکننده<sup>۵</sup> و مواد تقویت کننده می تواند سختی و خواص معینی را به وجود آورد. هر چند که امکان بدست آوردن سختی و کشسانی بالا به طور همزمان تقریباً ممکن نیست. همچنین فرایندپذیری خوب، مقاومت در مقابل سایش و خواص ضربه گیری را با هم نمی توان در یک آمیزه لاستیکی طراحی کرد، ولی پلی یورتان الاستومرها می توانند ترکیبی از خواص بالا را داشته باشند. آنها می توانند در محدوده وسیعی از خواص فیزیکی و مکانیکی فرموله شوند. سختی آنها در محدوده بسیار وسیعی تغییر می کند. مقدار قدرت کششی اکثر یورتان الاستومرها (بدون پرکننده) بسیار خوب است، زیرا نیروهای بین مولکولی آنها زیاد می باشد. افزایش پرکننده بر روی قدرت کششی مؤثر نبوده و فقط کمی مقدار ضریب کشسانی را کاهش می دهد. (این موضوع بیانگر این حقیقت است که اثرات متقابل زنجیره های مولکولی بسیار زیاد بوده و افزایش پرکننده نمی تواند از نظر تقویت کنندگی در مقایسه با نیروهای بین مولکولی مطرح باشد) [۱۰۹ و ۱۱].

مقدار ازدیاد طولی پلی یورتان ها بالا بوده و با افزایش سختی کاهش می یابد. یورتان الاستومرها در شرایط مساوی از نظر کشسانی و سختی در مقایسه با سایر الاستومرها قدرت تحمل بار بالاتری را دارند. این مزیت باعث می شود که در مقدار کمتری (از نظر وزنی) برای کاربرد مشابه به کار روند. به این ترتیب در میزان مصرف آنها صرفه جوئی شده و محصول آنها با قیمت مناسبی تهیه می شود [۱۰۹ و ۱۲].

<sup>4</sup> Plasticizer

<sup>5</sup> Filler

یورتان الاستومرهایی که بر اساس پلی استر و پلی اتر دی آمین ها هستند، معمولاً مقاومت پارگی بالایی دارند. مقاومت در مقابل سایش لاستیک های یورتانی عالی است. قطعات ساخته شده از لاستیک های یورتانی، ده بار بیشتر از لاستیک های طبیعی و مصنوعی دوام دارند. این خاصیت با ضریب سایشی بالای آنها ارتباط مستقیم دارد، که در نتیجه باعث می شود در مواقعی که سائیدگی ناشی از اثر حرارت ایجاد شده توسط اصطکاک باشد، به خوبی عمل کنند [۷۱].

این مواد در مواردی که قدرت سایشی کم مورد نیاز است، مانند: مفصل یاتاقان ها و قسمت هایی از شفت که به وسیله یاتاقان نگه داشته شده است و حرکت ارتعاشی انجام می دهند، می توانند به کار روند. در این حالت، افزودنی هایی را برای ایجاد حالت خود لیزگی و افزایش مقاومت در مقابل سایش می توان بکار برد. لاستیک های یورتانی در میزان جهندگی بالا و پایین فرموله می شوند. خواص الکتریکی یورتان الاستومرها خوب بوده و در حد رزین های فنلیک است، انواع سخت یورتان الاستومرها خواص الکتریکی بهتری نسبت به نوع نرم آنها دارند [۱۲۱].

یورتان الاستومرها در مقابل اکسیژن، ازن و هیدروکربن های اشباع مقاوم هستند. تورم قابل برگشت آنها (به حالت غیرتورمی) در هیدروکربن های آروماتیک اتفاق می افتد. تجزیه هیدرولیزی این مواد در محیط های اسیدی، قلیایی و در صورتی که در زمان طولانی در معرض آب و بخار باشند، به وقوع می پیوندد [۱۳۱]. یورتان الاستومرها در اثر پدیده پسماند حرارتی<sup>۶</sup> مقدار حرارت اندوزی<sup>۷</sup> بالایی دارند. مقاومت خستگی تکانه ای<sup>۸</sup> آنها در اثر بار بالا خوب نیست، بدین لحاظ تایرهای کامیون های سنگین و سواری نمی توانند از انواع متداول یورتان الاستومرها ساخته شوند، گرچه بسیار مطلوب است که از این مواد به علت مقاومت بالای آنها در مقابل سایش، در ساختار تایر استفاده شود [۱۴۱ و ۱۳۱].

نوع ترموپلاستیک الاستومر یورتان ها همانند سایر ترموپلاستیک ها قابل تزریق و اکستروژن می باشند و اغلب بر اساس سیستم پلی کاپرولاکتان ها قالب گیری می شوند. یورتان های ترموپلاستیک الاستومر<sup>۹</sup> بر اساس پلی استر تهیه می شوند. به طور کلی پلی اتریورتان ها در سختی کمتری تهیه می گردند و سفتی کمتری دارند. (ضریب کشسانی پایین تری نسبت به پلی استرها دارند). مقدار استحکام کششی در هر دو نوع (یورتان ترموپلاستیک الاستومرهای بر اساس پلی استر و بر اساس پلی اتر) در یک حدود است. درصد

<sup>6</sup> Hysteresis

<sup>7</sup> Heat-Build up

<sup>8</sup> Flex-Fatigue

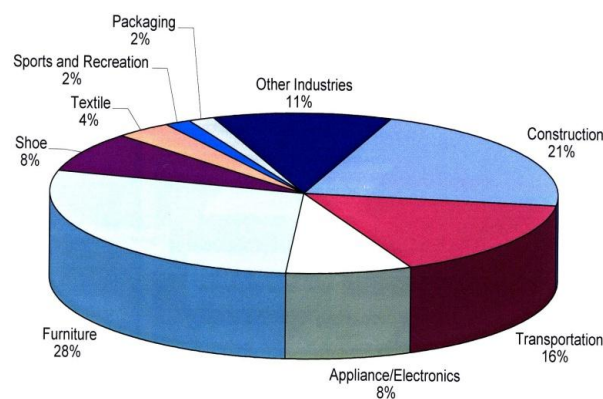
<sup>9</sup> Elastoplastic

از دید طول نوع پلی اتری بیشتر از پلی استری می باشد. مقدار مانائی کششی پلی یورتان پلی اتری کمتر از پلی یورتان پلی استری است. مقدار مانائی فشاری آنها در درجه حرارت معمولی یکسان است ولی در اثر افزایش درجه حرارت پلی اتریورتان ها مانائی فشاری بیشتری از خود نشان می دهند. درجه حرارت مورد نیاز برای قالبگیری پلی اتریورتان ها کمتر از پلی استریورتان ها است. وزن مخصوص پلی اتریورتان پلی استری است [۱۴و۹].

انعطاف پذیری<sup>۱۰</sup> پلی اتریورتان ها بیشتر از پلی استریورتان ها بوده و مقاومت در مقابل سایش نوع پلی اتری بیشتر می باشد. سایر خواص آنها در یک حدود است. همچنین در صورتی که سختی را افزایش دهیم ضریب کشسانی، قدرت کششی، مقاومت در برابر روغن و سایر خواص افزایش یافته و یا تغییر می کند [۲]. هر چند که خلاصه ای از خواص و خصوصیات این دو نوع پلی یورتان بیان شد اما باید توجه داشت که در مقایسه خواص پلی استریورتان ها و پلی اتریورتان ها باید به کاربرد یورتان ها توجه کرد و بر آن اساس نوع مناسب را انتخاب نمود.

کاربرد یورتان الاستومرها را در موارد زیر می توان خلاصه کرد:

تایرها و چرخ های کوچک، پاشنه و زیره کفش، به عنوان لایه مقاوم در مقابل سایش برای تسمه ها، استفاده در پمپ ها، واشرهای آب بندی بخار، سر چکش یا کوبنده ها، به عنوان بالشتک و ضربه گیر، روکش کابل، درزگیرها، شیلنگ ها، عایق کابل و سیم های قابل اکستروژن، قطعات تزریقی، کفش اسکی و کفش های ورزشی و غیره. شکل (۱-۱) نموداری از مصارف انواع محصولات پلی یورتانی را نشان می دهد [۱۵].



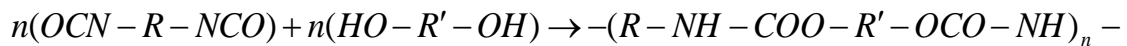
شکل ۱-۱-۱- مصارف انواع محصولات پلی یورتانی در دنیا در سال ۲۰۰۵ [۴]

### ۳-۱- مبانی شیمی و تکنولوژی پلی یورتان ها

<sup>10</sup> Flexibility



پلی یورتان ها به عنوان محصول واکنش ایزوسیانات ها و مواد پلی هیدروکسیلی تهیه می گردند.



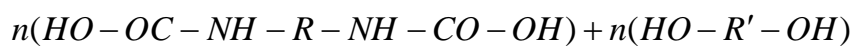
پلی یورتان خطی  $\rightarrow$  دی ال + دی ایزوسیانات

بدیهی است مواد واکنش کننده می توانند دو یا تعداد بیشتری عوامل فعال یا عمل کننده داشته باشند که در

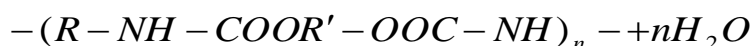
آن صورت ساختمان شبکه ای با اتصالات عرضی بیشتر، به وجود می آید [۱۶].

اگرچه پلی یورتان ها معمولاً به وسیله واکنش اضافی تهیه می شوند، اما به عنوان پلیمرهای تراکمی نیز تلقی

می گردند، زیرا از نظر تئوری می توانند توسط یکی از دو واکنش تراکمی زیر تهیه شوند :



پلی یورتان خطی  $\rightarrow$  دی ال + کربامید اسید ناپایدار



پلی یورتان خطی  $\rightarrow$  بیس کلروفورمات + دی آمین

روش دیگر تهیه پلی یورتان ها از دی-آمین های نوع دوم (مثل Piperazine) می باشد.

هرچند پلی یورتان ها توسط واکنش گروه های ایزوسیانات و هیدروکسیل تولید می گردند، ولی واکنش های

زیادی همزمان با این واکنش اصلی انجام می شوند که بعضی از آنها برای محصولات بخصوصی مطلوب

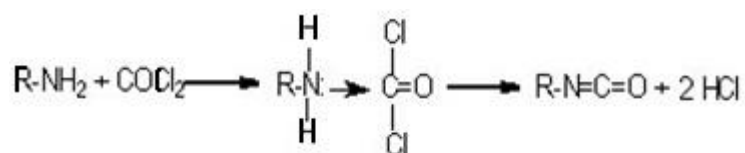
می باشند. مهمترین این واکنش ها عبارتند از: واکنش ایزوسیانات با آب، واکنش ایزوسیانات با یورتان و

تشکیل آلفونوات، واکنش ایزوسیانات با آمین و تشکیل اوره و واکنش ایزوسیانات با اوره و تشکیل بیورت

#### ۴-۱- مواد اولیه و اساس شیمی یورتان

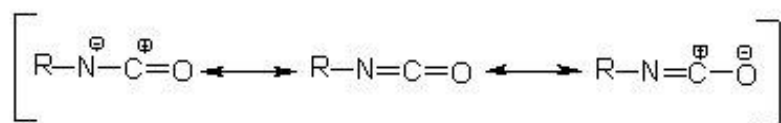
##### ۱-۴-۱- دی ایزوسیانات ها

روش تجاری تولید ایزوسیانات ها، فسژناسیون آمین های مرتبط، تحت شرایط خاص است (شکل ۱-۲) [۱۷].



شکل ۱-۲- روش تجاری تولید ایزوسیانات

از دی ایزوسیانات های مهم و صنعتی می توان  $\text{MDI}$ ،  $\text{H}_{12}\text{MDI}$ ،  $\text{HDI}$ ،  $\text{PPDI}$  و  $\text{TDI}$  را نام برد. همانطور که در شکل (۱-۳) نشان داده شده است، گروه ایزوسیانات با توجه به ساختمان الکترونی خود، می تواند ساختارهای رزونانسی مختلفی را داشته باشد. تراکم الکترون در اتم کربن کم، در اتم نیتروژن متوسط و در اتم اکسیژن بیشتر است. واکنش ایزوسیانات اغلب از طریق اضافه شدن به پیوند دوگانه  $\text{C=N}$  رخ می دهد. در این فرایند یک مرکز هسته دوست فعال حاوی اتم هیدروژن به اتم الکترون خواه حمله نموده، به دنبال آن هیدروژن فعال به اتم نیتروژن ملحق می شود. گروه متصل به  $\text{-NCO}$  با توجه به الکترون کشنده یا الکترون دهنده بودن، می تواند باعث افزایش یا کاهش فعالیت ایزوسیانات شود. به همین دلیل ایزوسیانات های آروماتیک فعال تر از ایزوسیانات های آلیفاتیک می باشند.



شکل ۱-۳- ساختارهای رزونانسی گروه ایزوسیانات

ممانعت فضایی (مانند وجود گروه های حجیم یا ایجاد پیوندهای عرضی) در گروه های ایزوسیانات و نیز ترکیبات حاوی هیدروژن فعال، واکنش پذیری را کاهش می دهد [۱۶].

دو نوع مختلف پلی ال شامل پلی استر و پلی اتر به میزان زیادی در همه انواع پلی یورتان ها به کار می روند. معمولاً پلی استرها خواص مکانیکی بهتر و پلی اترها مقاومت هیدرولیزی قویتری دارند [۱۶و۱].

#### ۱-۲-۴-۱ پلی ال های پلی اتری

این پلی ال ها بیشترین کاربرد را در تهیه پلی یورتان ها دارند. این پلیمرها معمولاً از طریق پلیمریزاسیون اکسیدهای پروپیلن، اتیلن و بوتیلن و یا پلیمریزاسیون حلقه گشای یک الکیلن اکساید (مانند THF) در مجاورت یک شروع کننده مناسب به دست می آیند. رایج ترین انواع این پلی ال ها، پلی (پروپیلن اکساید) گلیکول (PPG) و کولپلیمرهای آن و پلی تترا متیلن اتر گلیکول (PTMEG)، می باشد. پلی تترا متیلن اتر گلیکول (PTMEG) از تترا هیدروفوران به دست می آید. و برای تهیه یورتان الاستومرهای جامد مورد استفاده قرار می گیرد. پلی اتر دی ال ها در ابتدا باعث توسعه تجاری فوم ها گشتند و هنوز هم برای الاستومرها و موارد صحافی به کار می روند. البته با گسترش روش یک مرحله ای، جهت تولید محصولات انعطاف پذیر استفاده می شوند. الاستومرهای پلی یورتانی تهیه شده بر پایه PTMEG خواص مکانیکی برتری نسبت به الاستومرهای بر پایه PPG نشان می دهند، دلیل این امر درجه عاملیت ۲ و عدم وجود ممانعت فضایی در PTMEG است که به مقاومت سایشی، استحکام شکست و مقاومت پارگی بهتر منجر می شود [۱۶و۱].

#### ۱-۲-۴-۱ پلی ال های پلی استری

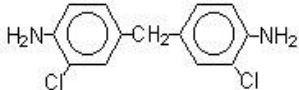
فرآیند پلی استریفیکاسیون، روشی است که در تهیه پلی ال های پلی استری مورد نیاز در صنعت پلی یورتان به کار می رود. از آنجایی که لازم است پلی استرهای بدست آمده در انتهای زنجیر خود دارای عامل هیدروکسیل باشند، معمولاً میزان استفاده از گلیکول بیشتر از حد استوکیومتریکی می باشد. این واکنش معمولاً به مخلوطی از پلیمرهای دارای جرم مولکولی کم منجر می شود. پلی کاپرولاکتان یک پلی ال پلی استری مهم می باشد؛ که از واکنش پلیمریزاسیون افزایشی کاپرولاکتان، در حضور یک شروع کننده مناسب بدست می آید. از دیگر پلی ال های مورد مصرف، پلی بوتادین با گروه های انتهایی هیدروکسیل (HTPB)، پلی ال های بر پایه روغن کرچک، پلی ال های آکریلیکی و پلی آمین ها را می توان نام برد. پلی ال های دارای وزن مولکولی بین ۱۰۰۰ تا ۶۰۰۰ و درجه عاملیت ۱/۸ تا ۳، جهت اسفنج ها و الاستومرهای نرم استفاده می شوند. پلی ال های با وزن مولکولی کم (۲۵۰ تا ۱۰۰۰) و با میزان عاملیت زیاد (۳ تا ۱۲) به دلیل ایجاد اتصالات عرضی، در فوم های سخت و روکش های ویژه به کار می روند [۱۹و۱۸].

#### ۱-۳-۴-۱ عوامل زنجیر افزاینده<sup>۱۱</sup>

<sup>۱۱</sup> Chain Extender

زنجیر افزاینده ها، عوامل پخت<sup>۱۲</sup> و عوامل شبکه ای کننده<sup>۱۳</sup>، ترکیبات آمینی یا هیدروکسیل دار، با وزن مولکولی کم هستند که با توسعه زنجیرهای پیش پلیمر و افزایش وزن مولکولی، خواص پلی یورتان ها را ارتقا می دهند (جدول ۱-۱) [۱ و ۲۰]. عوامل پخت در پلی یورتان ها به زنجیر افزاینده هایی اطلاق می شود که با واکنش با عوامل ایزوسیاناتی منجر به افزایش وزن مولکولی پلیمر نهایی می شوند ولی عوامل شبکه ای کننده به زنجیر افزاینده هایی اطلاق می شود که دارای عوامل بیشتر از دو می باشند و باعث شبکه ای شدن سیستم می شوند. معمولاً زنجیر افزاینده ها و عوامل پخت در پلی یورتان های منعطف مانند اسفنج های منعطف، الاستومرهای میکروسلولی، الاستومرهای ریخته گری، پلی اوره ها، چسب ها و روکش ها به کار می روند. واکنش دی ایزوسیانات با الکل ها به بخش های سخت پلی یورتان و با آمین ها به بخش های سخت پلی اوره منجر می شود. جدایی فازی این بخش های سخت از قسمت های نرم پلی الی، موجب افزایش مدول و سفتی محصولات پلی یورتانی می گردد. هر چه میزان پیوندهای هیدروژنی بخش های سخت پلی اوره بیشتر شود خواص مکانیکی محصولات پلی اوره و پلی یورتان-اوره ارتقا می یابد [۱ و ۲۱ و ۲۲]. جهت ایجاد پلی یورتان شبکه ای از زنجیر افزاینده هایی با درجه عاملیت بزرگتر از ۲ می توان استفاده کرد [۱ و ۲۳].

جدول ۱-۱- برخی از عوامل زنجیر افزاینده و شبکه ای کننده

| وزن مولکولی | ساختار  | نوع  |
|-------------|---|--|
| ۶۲          | HOCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH   | اتیلن گلیکول                               |
| ۹۰          | HOCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH             | ۴ و ۱- بوتان دی ال                         |
| ۱۸          | HOH   | آب   |
| ۹۲          | HOCH-CH <sub>2</sub> OH-CH <sub>2</sub> OH  | گلیسرین                                    |
| ۳۲          | H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub>  | هیدرازین                                   |
| ۲۶۷         |  | ۴ و ۴- متیلن بیس (۲- کلروآنیلین)<br>(MOCA) |

<sup>۱۲</sup> Curing Agent

<sup>۱۳</sup> Cross-link Agent