

فهرست مطالب

۴	۱- مقدمه
۴	۲-۱- معرفی فوم پلی اورتان
۶	۳-۱- خواص و کاربرد های فوم پلی اورتان
۷	۴-۱- فوم کامپوزیتی زمینه پلی اورتان
۱۲	۲- مروری بر منابع
۱۲	۱-۲- اصول شیمیایی تشکیل پلی اورتان
۱۴	۱-۱-۲- واکنش پلیمریزاسیون
۱۵	۲-۱-۲- واکنش تولید گاز
۱۸	۲-۲- انواع فوم های پلی اورتان
۱۹	۳-۲- مواد تشکیل دهنده ی فوم پلی اورتان
۲۰	۱-۳-۲- پلی اورتان انعطاف پذیر
۲۰	۱-۱-۳-۲- پلی یول
۲۲	۲-۱-۳-۲- ایزوسیانات
۲۵	۳-۱-۳-۲- آب
۲۵	۴-۱-۳-۲- واکنش گر های سطحی
۲۶	۵-۱-۳-۲- کاتالیست
۲۹	۲-۳-۲- پلی اورتان صلب
۲۹	۱-۲-۳-۲- ایزو سیانات
۳۰	۲-۲-۳-۲- پلی یول
۳۱	۴-۲- رفتار مکانیکی فوم های پلیمری
۳۶	۵-۲- کامپوزیت های زمینه پلیمری
۳۸	۱-۵-۲- کامپوزیت های تقویت شده با رشته (الیاف)
۴۲	۱-۱-۵-۲- خواص فوم های کامپوزیتی تقویت شده با رشته
۴۵	۲-۱-۵-۲- کاربردهای فوم های کامپوزیتی تقویت شده با رشته
۴۶	۲-۵-۲- کامپوزیت های تقویت شده با ذرات
۴۶	۱-۲-۵-۲- بهبود رفتار مکانیکی
۵۵	۲-۲-۵-۲- بهبود رفتار فیزیکی
۶۰	۳-۵-۲- ذرات نانو TiO_2
۶۲	۱-۳-۵-۲- خاصیت فوتوکاتالیستی
۶۳	۴-۵-۲- استفاده از روش سل-ژل برای تولید نانو کامپوزیت پایه پلی اورتان
۶۳	۱-۴-۵-۲- فرایند سل-ژل
۶۷	۲-۴-۵-۲- تولید نانو ذرات و نانو کامپوزیت ها به روش سل-ژل
۷۰	۳- اهداف پروژه
۷۳	۴- روش تحقیق
۷۳	۱-۴- مواد

۷۴	۲-۴- نمونه سازی
۷۴	۲-۴-۱- نمونه های نانو کامپوزیتی با افزودن پودر نانو
۷۵	۲-۴-۲- نمونه های نانو کامپوزیتی به روش سل-ژل
۷۶	۳-۴- بررسی ریزساختاری
۷۷	۴-۴- اندازه گیری دانسیته
۷۷	۴-۵- ثبت تغییرات دمایی در حین واکنش
۷۸	۴-۶- آزمون فشار
۷۸	۴-۷- آزمون آنالیز ترمو-گراویمتری (TGA)
۷۹	۴-۸- آنالیز XRD
۸۱	۵- نتایج و بحث
۸۱	۵-۱- بررسی نانو کامپوزیت های تولیدی با افزودن ذرات نانو TiO_2
۸۱	۵-۱-۱- وابستگی اندازه سلولی به میزان درصد وزنی ذرات نانو TiO_2
۹۱	۵-۱-۲- وابستگی دانسیته ظاهری به مقدار ذرات نانو TiO_2
۹۳	۵-۱-۳- آزمون فشار
۹۹	۵-۱-۴- پایداری حرارتی
۱۰۴	۵-۲- بررسی فوم نانو کامپوزیتی حاصل از فرایند سل-ژل
۱۰۴	۵-۲-۱- اثبات وجود اکسید تیتانیوم در فوم پلی اورتان پس از فرایند سل-ژل
۱۱۰	۵-۲-۲- تاثیر TBOT بر روی استحکام فشاری فوم کامپوزیتی حاصل از فرایند سل-ژل
۱۱۷	۵-۲-۳- تاثیر TBOT بر روی پایداری حرارتی کامپوزیت حاصل از فرایند سل-ژل
۱۲۱	۶- نتیجه گیری
۱۲۴	منابع و مراجع

فصل اول

مقدمه

۱- مقدمه

فوم های پلی اورتان به دلیل داشتن استحکام ویژه ی بالا دارای کاربردهای فراوانی در صنایع خودروسازی می باشد. این مواد به علت نوع مورفولوژی اسفنجی دارای قابلیت جذب انرژی بالایی می باشد؛ به همین علت به عنوان پرکننده در بدنه و سپر ماشین بطور وسیعی مورد استفاده قرار می گیرد.

۱-۲- معرفی فوم پلی اورتان

فوم پلی اورتان^۱ به دلیل دارا بودن دو نوع ساختار سلولی باز و یا بسته، یکی از پرکاربردترین انواع فوم های پلیمری می باشد. پلی اورتان ها از لحاظ شیمیایی جزء پلیمرهای سنگین محسوب شده که معمولاً در اثر واکنش ترکیبات ایزوسیانات^۲ (به صورت مایع) با ترکیبات رزینی پلی یول^۳ (به صورت مایع) تشکیل می شود. پلی اورتان از نوع پلیمرهای گرماسخت (ترموست) می باشد بطوریکه واکنش بین پلی یول و ایزوسیانات قابل بازگشت نیست.

اگرچه محصولات این واکنش را در حالت کلی "پلی اورتان" می نامند، اما محصولات دیگری نیز قابل حصول می باشد (از قبیل اوره، آلفانات و بی اورت). پایه ای ترین واکنش افزایشی پلیمریزاسیون حاصل از ادغام دی ایزوسیانات با الکل که منجر به تولید پلیمری سنگین گردید در سال ۱۹۳۷ توسط "اوتا بایر" و همکارانش در آزمایشگاه های فاربن ایندستری آی. جی آلمان کشف شد. در خلال تحقیقات بر روی کار اولیه خود با موضوع "تشکیل رشته های با کیفیت بالا از پلیمر مذاب" موضوع دیگری تعریف شد که در سال ۱۹۴۱ منجر به کشف اولین نوع پلی اورتان ارتجاعی گردید.

¹ Polyurethane foam

² Isocyanate

³ Polyol

مقدمات تولید صنعتی این محصول در سال ۱۹۵۲ و تولید اقتصادی آن در سال ۱۹۵۲ در کشور آلمان آغاز گردید. با استفاده از تکنولوژی روز آلمان، در کل دنیا شرکت های متعددی رقابت سنگینی را بر سر تولید اقتصادی و عرضه پلی اورتان به بازار تشنه جهانی آغاز کردند. اولین فوم های ساخته شده بر پایه واکنش ایزوسیانات آروماتیک همراه با پلی یول پلی استر استوار بود. هرچند پس از مدتی عدم کارایی و دوام آن ها در شرایط دمایی و رطوبتی مختلف مشخص گردید. عملکرد اینگونه فوم ها با به کار بردن پلی یول پلی اتر بهبود یافت. این نوع پلی یول توسط شرکت "دو کمیکال" و "BASF" ویاندوت" در سال ۱۹۵۷ عرضه شد که منجر به تولید فوم انعطاف پذیر گردید که در برابر هیدرولیز اثر کمتری می پذیرفت و همچنین دوام قابل ملاحظه ای داشت.

در اوایل سال ۱۹۵۸، ادغام پلی یول های پلی اتر، کاتالیست های جدید و واکنش گرهای سطحی بر پایه سیلیکون باعث ظهور تکنولوژی فوم سازی در جا شد که راه را برای تولید انبوه و اقتصادی تر فوم با بهبود خواص فیزیکی بالاتر هموار ساخت.

پیشرفت روزافزون در توسعه تکنولوژی و فرایند، در صنعت پلی اورتان نقش کلیدی ای را در گسترش کاربردهای تکنولوژیکی و بازار فوم های پلی اورتان ایفا کرده است. همراه با پیشرفت انواع جدیدتر پلی یول، خانواده دی ایزوسیانات ها نیز به جهان عرضه می شد. در اوایل دهه ۱۹۵۰، تنها دو نوع ترکیب تولوئن دی ایزوسیانات^۱ (TDI) و دی فنیل متان دی ایزوسیانات^۲ (MDI) وجود داشت.

از این دو نوع ایزوسیانات همچنان در عرصه صنعت پلی اورتان به طور گسترده ای استفاده می شود. هرچند برخی دیگر از انواع ایزوسیانات ها (که شامل چندین ایزوسیانات آلیفاتیک می باشد) نیز توانسته اند در برخی از کاربردها مورد استفاده واقع شوند.

¹ Toluon Diisosyanate

² Diphenylmethane Diisocyanate

۱-۳- خواص و کاربرد های فوم پلی اورتان

ساختار و جنس فوم پلی اورتان تعیین کننده ی کاربرد آن می باشد. ساختار سلولی این نوع فوم می تواند شامل سلول های باز و یا سلول های بسته باشد. شکل سلول ها به شدت تعیین کننده ی خواص فوم پلیمری است. در صورتی که فوم دارای سلول های بسته باشد، درون سلول ها، گاز یا هوا محبوس می گردد. این امر به فوم استحکام بالایی در برابر تنش های فشاری می بخشد. همچنین به دلیل وجود هوای محبوس در سلول ها، فوم از لحاظ حرارتی به عنوان عایقی قوی عمل می کند. همچنین به علت بسته بودن سلول ها و چسبندگی بالای پلی اورتان با اکثر مواد، از این ماده برای پوشش دهی فلزات به عنوان پوشش ضد خوردگی استفاده می شود.

فوم های پلی اورتان با سلول باز به دلیل ساختار شبکه ای خاص خود قابلیت انعطاف پذیری بالایی دارند. از این مواد در مصارف راحتی (مبلمان، تشک و غیره) استفاده می شود. علاوه بر خاصیت انعطاف پذیری، به علت باز بودن سلول ها، این مواد کاربرد بسیار زیادی در زمینه ی فیلتراسیون و کاتالیست ها دارند.

علاوه بر ساختار سلولی فوم، نوع پلیمر پلی اورتان تشکیل دهنده ی فوم نیز تعیین کننده ی خواص فوم می باشد. بطوریکه انعطاف پذیری و صلیبیت فوم به طور اعظم به ساختار زنجیره ها و نوع پیوندهای زنجیره ای بر می گردد.

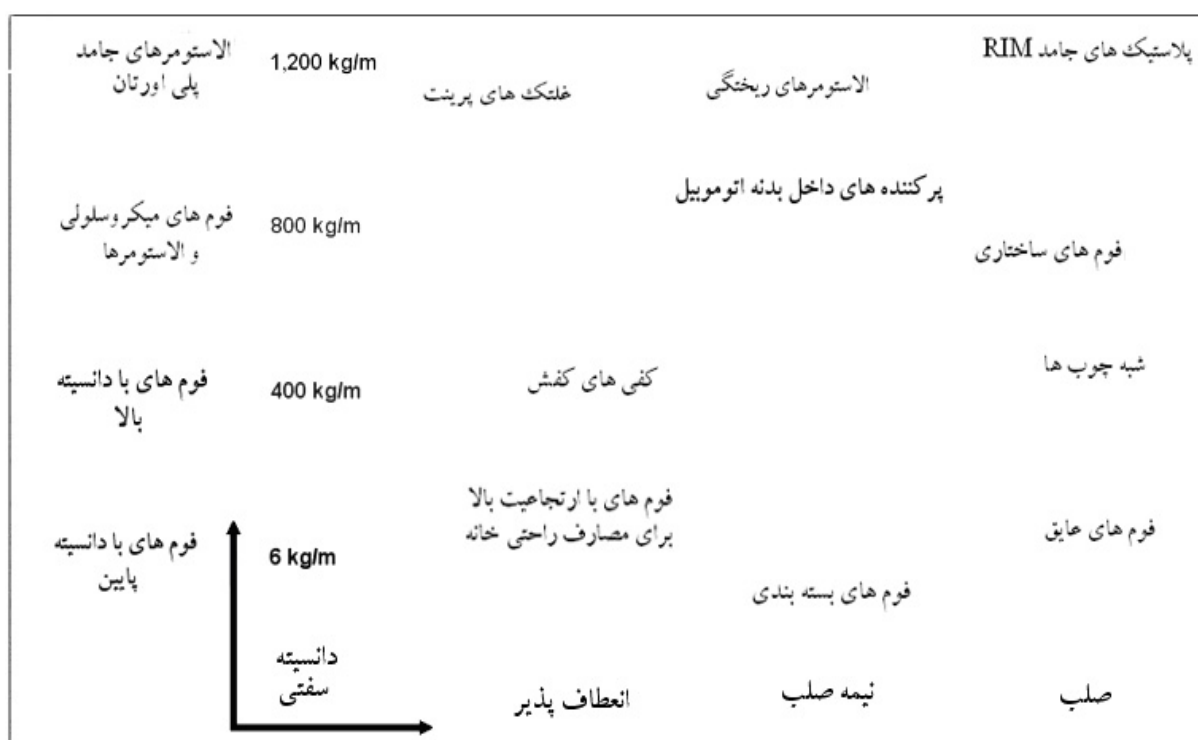
از لحاظ دانسیته و استحکام، پلی اورتان بازه ی وسیعی از کاربردها را به خود اختصاص می دهد که می توان آنها را به صورت زیر تقسیم بندی کرد:

- فوم های انعطاف پذیر با دانسیته ی پایین که در صندلی اتوموبیل و لوازم راحتی خانه مورد استفاده قرار می گیرد.

- فوم های صلب با دانسیته ی پایین که به عنوان عایق های حرارتی استفاده می شود.

- الاستومرهای نرمی که در زین های ژله ای کاربرد دارد.
- الاستومرهای با دانسیته ی پایین که در صنعت کفش مورد استفاده قرار می گیرد.
- پلاستیک های خشک و سختی که در سازه ها و پایه های مدارهای الکتریکی استفاده می شود.
- پلاستیک های انعطاف پذیر که در تولید طناب و باند کاربرد دارد.

شمایی از کاربرد پلی اورتان بر مبنای صلبیت و دانسیته در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱- کاربرد های مختلف پلی اورتان بر مبنای صلبیت و دانسیته [1]

۱-۴- فوم کامپوزیتی زمینه پلی اورتان

امروزه از فرایندهای کامپوزیت سازی برای افزایش بهره وری و ارتقاء خواص فوم های پلی اورتان به طور گسترده ای استفاده می شود. محققان تاکنون با افزودن انواع رشته ها و ذرات به خواص منحصر

بفردی از این نوع فوم ها دست یافته اند. استفاده از ذرات نانو، گستره ای وسیع در زمینه ی فوم های کامپوزیتی پایه پلی اورتان می باشد. ذرات نانو با دارا بودن نسبت سطح به حجم (سطح ویژه) بسیار بالا خواصی بسیار عالی به زمینه ی خود می دهد. به دلیل برهم کنش بالای سطح ذرات با زمینه، چسبندگی مناسبی بین ذرات و زمینه ایجاد می شود که منجر به ارتقاء خواص می گردد. یکی از روش های کامپوزیت سازی، مخلوط کردن پودر نانو با یکی از اجزاء تشکیل دهنده ی پلی اورتان و سپس تولید فوم می باشد. چنانچه ذرات نانو بخوبی از هم جدا شده و در زمینه پراکنده شوند اثر بخشی ذرات به بیشترین حد خود می رسد. فرایند آلتراسونیک روشی مرسوم در جلوگیری از خوشه ای شدن ذرات می باشد. انرژی امواج فراصوت با فرکانسی مناسب، برای غلبه بر نیروهای بین مولکولی سطح ذرات کافی بوده و باعث جدایش آن ها می شود.

در بسیاری از تحقیقات ارتقاء چشمگیری در خواص مکانیکی فوم، از طریق افزودن ذرات نانو حاصل شده است. یکی از زمینه هایی که فوم های نانو کامپوزیتی پایه پلی اورتان نقش مهمی در آن ایفا می کنند فیلترهای کاتالیستی برای تصفیه و جداسازی مواد می باشد.

یکی دیگر از روش های تولید فوم های نانو کامپوزیتی فرایند سل-ژل است. یکی از اصول فرایند سل-ژل بر مبنای واکنش آکوکسید فلز با آب (واکنش هیدرولیز) و تشکیل اکسید همان فلز است. چنانچه این امکان وجود داشته باشد که آکوکسید فلز با زمینه مخلوط گردد و واکنش هیدرولیز نیز به درستی انجام شود، کامپوزیتی حاصل خواهد شد که از زمینه و ذرات اکسید فلز تشکیل شده است.

در تحقیق حاضر، از دو روش برای تولید نانو کامپوزیت زمینه پلی اورتان استفاده شده است. روش اول افزودن پودر به زمینه و روش دوم به کار بردن فرایند سل-ژل برای تشکیل ذرات در زمینه می باشد. برخی خواص فیزیکی و مکانیکی دو نوع کامپوزیت تولیدی مورد بررسی واقع شده است.

در روش اول از ذرات نانو TiO_2 از نوع فاز روتیل^۱ استفاده گردید. ذرات در درصد های مختلف وزنی به جزء پلی یول افزوده شده و پس از همزدن، به منظور شکستن خوشه های تشکیل شده از ذرات به هم پیوسته، فرایند آلتراسونیک اعمال گردید. پس از این مراحل، ایزوسیانات با دو نسبت مختلف به پلی یول حاوی ذرات اضافه گردید که در اثر این اختلاط فوم حاوی ذرات تولید گردید. مورفولوژی، رفتار فشاری و پایداری حرارتی فوم های کامپوزیتی حاصل مورد بررسی واقع شد.

در روش دوم از فاز آناتاز^۲ اکسید تیتانیوم استفاده شد که از طریق فرایند سل-ژل قابل حصول است. در روش سل-ژل که به صورت دقیق تری در فصل دوم تشریح شده است، از آلکوکسید فلز به عنوان ماده ی اولیه برای رسیدن به اکسید همان فلز استفاده می شود. در اثر هیدرولیز آلکوکسید فلز، اکسید همان فلز تشکیل می شود. به همین منظور در این تحقیق مقادیر مختلفی از نوعی آلکوکسید تیتانیوم به جزء پلی یول افزوده شد و سپس بخاردهی صورت گرفت. در اثر واکنش هیدرولیز در جزء پلی یول، ذرات TiO_2 تشکیل گردید که پس از آن ایزوسیانات با دو نسبت مختلف به پلی یول حاوی ذرات اضافه گردید. اثبات وجود ذرات از طریق آزمایش XRD صورت گرفت. همچنین به منظور بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی این فوم ها، آزمون های فشار و پایداری حرارتی صورت گرفت.

همانطور که گفته شد در این تحقیق از ذرات نانو TiO_2 به عنوان فاز تقویت کننده ی زمینه ی پلی اورتان بهره برده شد. دلیل استفاده از این ذرات به پلاریته ی این ذرات باز می گردد که باعث جذب زنجیره های پلیمری به خود می گردد که در نهایت منجر به کاهش خوشه ای شدن ذرات می گردد. این بحث نیز در فصل دوم به صورت دقیق تری توضیح داده خواهد شد.

در فصل بعد (فصل دوم) به مروری بر منابع مورد استفاده در این تحقیق پرداخته شده که در آن به طور تفصیلی توضیحاتی در زمینه ی فوم پلی اورتان و کامپوزیت های مرتبط با آن آورده شده است. فصل

¹ Rutile

² Anatase

سوم اختصاص به نحوه استفاده از مواد و آزمون های انجام شده دارد. در فصل چهارم به بیان نتایج آزمون ها و بحث در مورد آنها پرداخته شده است که خلاصه ای از نتایج نیز در فصل پنجم با عنوان نتیجه گیری آورده شده است.

فصل دوم

مروری بر منابع

۲- مروری بر منابع

۲-۱- اصول شیمیایی تشکیل پلی اورتان

شیمی پلی اورتان بر پایه واکنش های ایزوسیانات با ترکیبات فعال که دارای هیدروژن می باشد استوار است. ایزوسیانات دارای یک یا بیش از یک گروه بسیار فعال $-N=C=O$ (ایزوسیانات) می باشد. این گروه به سرعت با اتم های هیدروژنی که به اتم های با الکترون گاتیویته بیش از اتم کربن متصل است واکنش می دهد. از میان ترکیبات متعددی که در این دسته بندی قرار می گیرند، آن هایی که از درجه اهمیت بالاتری در واکنش های تشکیل پلی اورتان برخوردار هستند در جدول ۱ آورده شده است.

واکنش های معمول ایزوسیانات مربوط به اضافه شدن به باند دوگانه نیتروژن و کربن است. یک مرکز هسته دوست از یک ترکیب دارای هیدروژن فعال به یک کربن الکترون دوست هجوم برده و پس از آن، اتم هیدروژن فعال به اتم نیتروژن اضافه می شود. گروه های ضعیف در الکترون دهی که به مولکول ایزوسیانات متصل شده اند واکنش پذیری گروه NCO را با گروه های هسته دوست افزایش می دهد. گروه های الکترون دهنده^۱ باعث کاهش واکنش پذیری می شود. به همین علت در بسیاری از واکنش ها ایزوسیانات های آروماتیک بیش از ایزوسیانات های آلیفاتیک واکنش پذیر می باشد [۲].

تشکیل فوم پلی اورتان با قابلیت ارتجاعی به عوامل مختلفی بستگی دارد. دو واکنشی که در این رابطه همواره در حال رقابت می باشد (واکنش پلیمریزاسیون و تولید گاز) در قسمت ذیل مورد بحث واقع می شود.

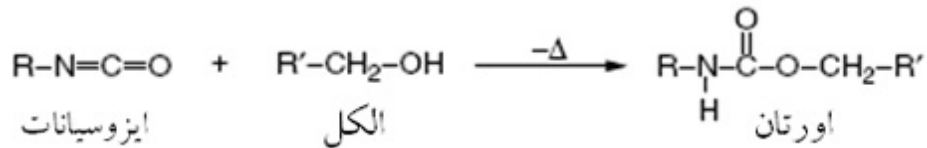
^۱ Electron-donating

جدول ۱- برخی ترکیبات فعال دارای هیدروژن [۳]

ترکیبات هیدروژن فعال	ساختار معمول	نرخ واکنش بدون حضور کاتالیز در دمای 25°C
آمین آلیفاتیک اولیه	$R-NH_2$	100,000
آمین آلیفاتیک دو تایی	R_2-NH	20,000-50,000
آمین آروماتیک اولیه	$Ar-NH_2$	200-300
هیدروکسیل اولیه	$R-CH_2-OH$	100
آب	$H-O-H$	100
اسید کربوکسیلیک	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-OH \end{array}$	40
هیدروکسیل دو تایی	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-CH-OH \end{array}$	30
اوره	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-NH-C-NH-R \end{array}$	15
هیدروکسیل سه تایی	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-C-OH \\ \\ R \end{array}$	0.5
اورتان	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-NH-C-O-R \end{array}$	0.3
آمید	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-NH_2 \end{array}$	0.1

۲-۱-۱- واکنش پلیمریزاسیون

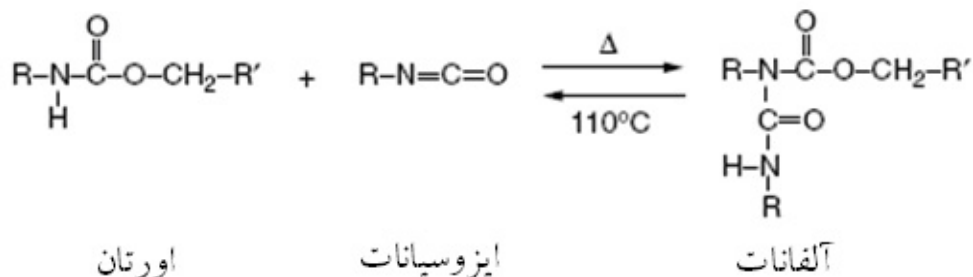
پلیمریزاسیون در اثر یک واکنش افزایشی (مطابق شکل 2) بین ایزوسیانات و الکل صورت می گیرد. گرمای حاصل از واکنش آن نزدیک به ۲۴ کیلو کالری به ازاء هر مول اورتان می باشد. بسته به انتخاب مواد اولیه، گروه های R و R' می توانند به ترتیب شامل ایزوسیانات یا گروه های فعال- ایزوسیانات باشد؛ و هنگامیکه به یک واکنش گر چندگانه تبدیل شود، این واکنش می تواند منجر به تشکیل پلیمر با اتصالات عرضی گردد.



شکل 2- زنجیره ی اورتان حاصل از واکنش الکل با ایزوسیانات [۳]

هیدروژنی که بر روی اتم نیتروژن گروه اورتان قرار گرفته بود می تواند با یک ایزوسیانات دیگر واکنش داده و یک گروه آلفانات (شکل 3) تشکیل دهد.

فرایند تشکیل آلفانات یک واکنش برگشت پذیر و گرماگیر می باشد. چنانچه در فوم های ارتجاعی معمول تشکیل شود، پیوند شاخه های آلفانات می تواند به پیشرفت بیشتر فرایند اتصالات عرضی کمک کند. کاتالیست هایی که معمولاً همراه با مواد اولیه افزوده می شوند نقشی در این واکنش ایفا نمی کنند. برای تشکیل مقدار متناهی آلفانات به دماهایی بیش از ۱۱۰°C نیاز است [۳].



شکل 3- واکنش زنجیره ی اورتان با ایزوسیانات و تشکیل آلفانات [۳]

۲-۱-۲- واکنش تولید گاز

برای حجیم کردن و ایجاد تخلخل در ماده پلیمری، دمش حباب و یا گاز به آن الزامی است. چندین

مورد درجوانه زنی حباب در سیستم های PU^1 نقش ایفا می کنند:

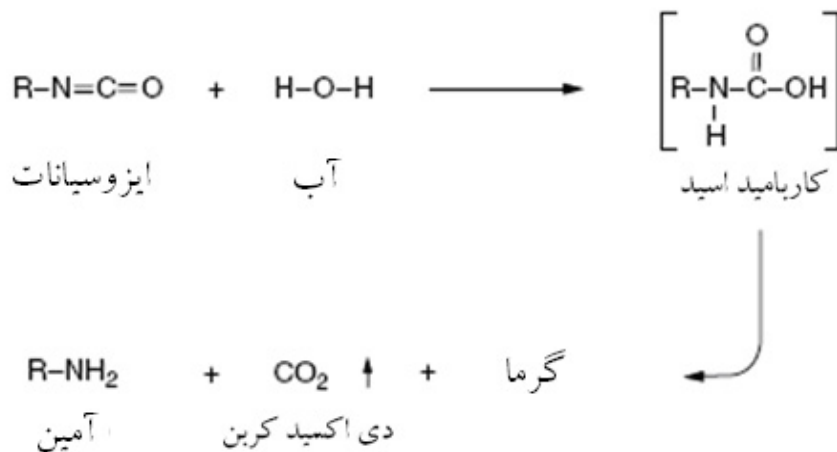
- گاز دی اکسید کربن حاصل از واکنش

- گاز های اضافی محلول در پولی یول مانند هوا

- تبخیر شدن آب در اثر گرمای حاصل از واکنش ها

یکی از راحت ترین منابع تولید گاز، CO_2 خارج شده از واکنش ایزوسیانات با آب می باشد (شکل

۴). گرمای آزاد شده کل در حدود ۴۷ کیلو کالری به ازاء یک مول H_2O می باشد.



شکل ۴- واکنش ایزوسیانات با آب و تولید گاز CO_2 [۳]

محصول میانی این واکنش اسید کاربامید بوده که از لحاظ حرارتی غیر پایدار می باشد و سریعاً به آمین

و CO_2 تجزیه می شود. نفوذ CO_2 به درون جوانه های حبابی که از پیش در توده پلیمری تشکیل شده

باعث گسترش و رشد حباب ها می گردد که نهایتاً منجر به حجیم شدن توده اولیه و تبدیل آن به فوم

می شود. گرمای ناشی از این واکنش باعث تبخیر آب و در نتیجه باعث بهبود فرایند دمش^۲ و فوم شدن

¹ Polyurethane

² Foaming

می گردد. هم بخار آب و هم CO₂ نقش عامل دمنده را ایفا می کنند. در فوم PU همانطور که فرایند پیش می رود، و سیکوزیته پلیمر افزایش چشمگیری می یابد که علت آن زنجیره ای شدن اورتان بین پلی یول^۱ و ایزوسیانات می باشد که باعث پایداری رشد و تشکیل سلول می شود.

رابطه ۱ را می توان برای جوانه زنی حباب ارائه کرد:

$$\Delta G > 3\sigma / \rho.r \quad \text{رابطه (۱)}$$

که بیانگر این است که برای تشکیل حباب، باید انرژی آزاد سیستم از کار مکانیکی مورد نیاز بیشتر شود (σ تنش کشش سطحی، Γ شعاع جوانه حباب، ρ دانسیته گاز می باشد). در اینجا برای کاهش σ از واکنش گره های سطحی استفاده می شود.

میزان بخار حاصل از گرمای واکنش ها نقش زیادی در اعمال فشار دارد. می توان با داشتن انتالپی تشکیل واکنش ها و محاسبه گرمای آزاد شده، فشار بخار حاصل از آب موجود را به دست آورد. انتالپی واکنش ایزوسیانات با پلی یول بر طبق رابطه ی ۲ به صورت زیر می باشد [۳]:

$$\text{گرمای واکنش (Kcal/mol)} = \frac{312.6}{T} - 20.47 \quad \text{رابطه (۲)}$$

همچنین انتالپی واکنش ایزوسیانات با آب نیز به صورت زیر است:

$$\text{گرمای واکنش (Kcal/mol)} = \frac{543.9}{T} - 20.65 \quad \text{رابطه (۳)}$$

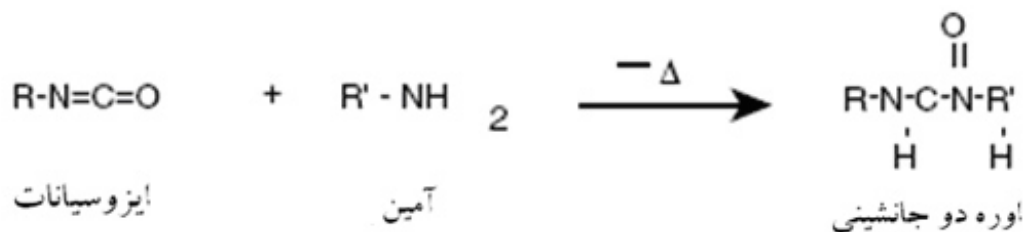
T در اینجا دمای مطلق می باشد. رابطه زیر را نیز برای رشد حباب می توان به کار برد:

$$\Delta P > 2.\sigma / r \quad \text{رابطه (۴)}$$

در حقیقت ΔP فشار حاصل از عامل های دمنده مانند CO₂ و بخار آب است که می توان آن را از روابط ترمودینامیکی محاسبه کرد.

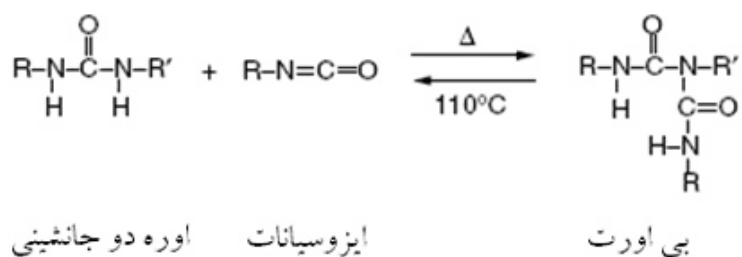
¹ Polyol

در دنباله ی واکنش ها، آمین موجود در سیستم با ایزوسیانات اضافی واکنش داده و مطابق شکل ۵ تشکیل اوره دو جانشینی^۱ می دهد.



شکل ۵- واکنش گرمزای آمین با ایزوسیانات [۲]

چنانچه باز هم مولکول های ایزوسیانات و آمین در چند شاخه واکنش پذیر باشند پلیمری با اتصالات عرضی حاصل می شود. یکی دیگر از روش های پایه ای تشکیل پلیمر با اتصالات عرضی از طریق واکنش هیدروژن موجود در اوره دو جانشینی با گروه های ایزوسیانات آزاد انجام می شود که منجر به تشکیل بی اورت^۲ می گردد (شکل ۶). از آنجایی که این واکنش نیز برگشت پذیر می باشد، بحث بر سر اینکه آیا در فوم پلی اورتان نهایی، آلفانات یا بی اورت باقی می ماند همواره وجود دارد.



شکل ۶- واکنش اوره دو جانشینی با ایزوسیانات و تولید بی اورت [۲]

¹ Distributed urea

² Biuret

همچنین می توان از طریق افزودن مواد مایع با دمای تبخیر پایین به فرمولاسیون اولیه فوم نیز به نوعی عامل دمنده دست یافت. در سال های اولیه کار بر روی فوم پلی اورتان به طور مکرر از هیدرو فلوئور کربن ها، کلرید متیلن با گرید اورتان و تری کلرو اتان استفاده می شد. تبخیر این مواد ناشی از گرمای واکنش ها باعث ایجاد مولکول های گازی شده که با نفوذ به جوانه های حباب منجر به بسط و گسترش ماده و نهایتا ایجاد فوم می شود. در سال های اخیر گاز CO₂ ناشی از واکنش اضافه کردن آب و همچنین افزودن CO₂ مایع از اصلی ترین عوامل دمش می باشد. در حال حاضر نیز از متیلن کلراید به مقدار کمی در کشورهای آمریکای جنوبی استفاده می شود اما حتی در این حالت نیز CO₂ مایع به عنوان عامل دمش کمکی مورد استفاده قرار می گیرد.

CO₂ مایع مزایات زیادی دارد؛ به عنوان مثال این ماده ارزان و قابل دسترس می باشد و همچنین از بسیاری از پروسه های صنعتی قابل دستیابی است. علاوه بر این موارد چنانچه از CO₂ به فرمولاسیون فوم افزوده شود با CO₂ حاصل از واکنش در تطابق است و از تعداد مواد مورد نیاز می کاهد که باعث کاهش پیچیدگی فرایند می شود [۴، ۵].

۲-۲- انواع فوم های پلی اورتان

فوم های پلی اورتان از لحاظ انعطاف پذیری و ساختار سلولی در دو دسته بندی مختلف قرار می گیرد. یکی از دسته بندی ها بر مبنای صلبیت فوم تعریف شده است به این صورت که دسته ای از فوم های پلی اورتان خاصیت الاستیک بالاتر و دسته ای دیگر دارای سفتی و استحکام بالاتری هستند. بر این مبنای فوم های پلی اورتان جزء یکی از گروه های صلب، نیمه صلب و انعطاف پذیر قرار می گیرد. فوم های پلی اورتان صلب در اکثر مواقع برای مصارف جذب انرژی های مکانیکی، هسته داخلی سپر و

بدنه خودروها و پلی اورتان انعطاف پذیر در مصارف راحتی (مانند مبیل و صندلی، تشک و ...) مورد استفاده قرار می گیرد.

از لحاظ ساختاری، فوم های پلی اورتان به دو دسته ی سلول های باز و سلول های بسته تقسیم بندی می شود. بسته یا باز بودن سلولی کاربرد این دو نوع فوم را کاملاً از هم متمایز می کند. از لحاظ رفتار مکانیکی فوم های با سلول بسته قابلیت تحمل تنش بالاتری را نسبت به فوم با سلول بسته دارد و همچنین به علت بسته بودن سلول ها و هوای محبوس شده در آن ها، انتقال حرارت در این نوع فوم نیز بسیار پایین است. فوم های پلی اورتان با سلول باز بیشتر در بحث کاتالیست ها و فیلتراسیون مورد استفاده قرار می گیرد. به علت قابلیت عبوردهی سیال از درون توده فومی و برخورد سیال با سطوح دیواره های سلولی خاصیت جذب سطحی بالاتر رفته و برای مصارف فیلتراسیون مناسب می شود. حتی این بحث برای فوم های با تخلخل نانومتری بسیار جدی تر می شود. در این حالت ابعاد سلول ها کمتر از ۱۰۰ نانومتر می باشد که سطح بوجود آمده توسط دیواره های سلولی برای یک گرم از ماده فومی به چند صد متر مربع می رسد [۶].

در حالت کلی به علت تاثیر گذاری ساختار سلولی بر روی انعطاف پذیری، معمولاً فوم های با صلیبیت بالا دارای سلول های بسته و فوم های با انعطاف پذیری بالا دارای سلول های باز می باشند.

۲-۳- مواد تشکیل دهنده ی فوم پلی اورتان

از آنجایی که خواص فوم های پلی اورتان با تغییر نوع مواد اولیه به شدت تغییر می کند، در این مبحث بر روی مواد تشکیل دهنده ی فوم های پلی اورتان صلب و انعطاف پذیر بحث مختصری می شود.

۲-۳-۱- پلی اورتان انعطاف پذیر

به طور معمول مواد زیادی برای تهیه فوم پلی اورتان انعطاف پذیر وجود دارد. در جدول ۲ معمول ترین مواد اولیه و بازه های ترکیبی مورد استفاده در تولید فوم پلی اورتان انعطاف پذیر آورده شده است.

جدول ۲ - معمول ترین مواد اولیه و بازه های ترکیبی مورد استفاده در تولید فوم پلی اورتان انعطاف پذیر [۳]

اجزاء سازنده	تعداد جزء وزنی
پلی یول	100
پرکننده های غیر آلی	0-150
آب	1.5-7.5
واکنشگر های سطحی سیلیکونی	0.5-2.5
کانالیست آمین	0.1-1.0
کانالیست قلع	0.0-0.5
وسعت دهنده ی زنجیره	0-10
پیوند دهنده های عرضی	0-5
افزودنی	متغیر
عوامل کمکی دمش	0-35
ایزوسیانات	25-85

۲-۳-۱-۱- پلی یول^۱

پلی یول یکی از منابع هیدروکسیل داری می باشد که با گروه های فعال ایزو سیانات واکنش می دهد. فرایند و خواص فوم حاصل به طور قابل توجهی به ساختار پلی یول مورد استفاده بستگی دارد. پلی یول های از نوع پلی اتر در ۹۰٪ فوم های انعطاف پذیر استفاده می شود. اغلب ۱۰٪ باقی ماده از پلی یول های نوع پلی استر می باشد.

در دسته بندی زیر به برخی از پلی یول های پلی اتر اشاره شده است:

- پلی اوکسی پروپیلن دی یول ها

- پلی اوکسی پروپیلن تری یول ها

^۱ Polyol