

تهیه اسفنج نرم پلی یورتان سلول درشت

Preparation of Flexible Polyurethane of Large Cell Foam

محمد برمر*، مهدی باریکانی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۷۹/۷/۱۱، پذیرش: ۸۱/۶/۲۰

چکیده

اسفنجهای نرم پلی یورتان، گروه مهم و پرمصرفی از اسفنجهای پلیمری را تشکیل می دهند. این اسفنجها معمولاً سلولهای کوچک و باز دارند. هدف این پژوهش ساخت اسفنج نرم سلول درشت و باز برای تولید یک محصول صنعتی است، که در تهیه صافیهای سرامیکی بکار می رود. برای تهیه اسفنج سلول درشت ابتدا با کندکردن واکنش تشکیل ژل فرصت رشد به اسفنج داده شد. این عمل با تنظیم مقدار کاتالیزور انجام گرفت. سپس، از پلی ال دیگری که بطور ذاتی سرعت واکنش کمتری دارد استفاده شد و نتایج بهتری بدست آمد. همچنین، اثر مواد اولیه، چگالی و اندازه سلولهای اسفنجهای حاصل بررسی شد.

(مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال پانزدهم، شماره ۵، صفحه ۲۹۹-۲۹۵، ۱۳۸۱)

واژه های کلیدی

تهیه، اسفنج، نرم،
پلی یورتان،
اندازه سلول

مقدمه

ایزوسیانات در تعیین نوع اسفنج تولیدی تأثیر اساسی دارد. مثلاً، پلی الهای خطی یا کمی شاخه دار با وزن مولکولی ۸۰۰۰-۲۰۰۰۰ اسفنجهای نرم تولید می کنند. استفاده از همین پلی الها با گلیکولهای با وزن مولکولی کم یا آمینها به

اسفنجهای پلی یورتان جزء پرمصرف ترین اسفنجهای پلیمری بشمار می روند. این اسفنجها به انواع اسفنجهای نرم (flexible)، سخت (rigid) و نیمه سخت (semiflexible) تقسیم می شوند. نوع مواد بکار برده شده مانند پلی ال و

Key Words

preparation, foam,
flexible, polyurethane,
cell size

باشد، فشار داخلی آن بیشتر است. همین امر باعث ناپایداری سلولهای کوچکتر و ادغام آنها در سلولهای بزرگتر مجاور می شود. با ادامه این فرایند از تعداد سلولها کاسته شده و بر اندازه آنها افزوده می شود. در ابتدا سلولهای تشکیل شده کروی اند، ولی با گذشت زمان به صورت چندضلعیایی در می آیند که در جهت بالا آمدن اسفنج کشیده شده اند. بطور کلی، شکل هندسی سلولها به سمتی میل می کند که حداقل سطح را ایجاد کند و در نتیجه انرژی کمتری داشته باشد. دوره زمان شروع تشکیل حبابها تا بالا آمدن اسفنج و توقف آن، زمان بالا آمدن اسفنج (rise time) نامیده می شود. به علت پرمصرف بودن اسفنجهای نرم پلی یورتان، کارهای پژوهشی بسیار متنوع و زیادی در این زمینه صورت گرفته است. مثلاً، یکی از کارهای پژوهشی نسبتاً جدید کنترل حداکثر دمای اسفنج حین فرایند بوده است که مانع از برشته شدن مغزه اسفنج می شود [۶].

هدف از این کار پژوهشی تهیه اسفنج با اندازه سلول درشت بوده است. اسفنجهای نرم سلول درشت برای تولید صافیهای سرامیکی برای مذاب فلزات اهمیت دارند. برای تولید صافیهای سرامیکی ابتدا اسفنجهای نرم پلی یورتان را داخل دوغابهای سرامیکی فرو می برند و فرصت می دهند تا تمام خلل و فرج اسفنجها با مواد سرامیکی پر شود. سپس، اسفنج یاد شده را داخل کوره می گذارند که با سوختن آن، صافی سرامیکی با خلل و فرج جدید ایجاد می شود. برای اینکه صافی سرامیکی از قابلیت و استحکام کافی برخوردار باشد باید اسفنج نرم مورد استفاده دارای سلولهای باز و درشت مناسبی باشد.

تجربی

مواد

در این پژوهش از پلی الهای پلی اتری با نامهای تجاری Konix FA-311 از شرکت پلی ال کره و Desmophen 1150 از شرکت بایر آلمان استفاده شد که در ادامه مقاله با نامهای پلی ال ۱ و ۲ از آنها یاد می شود. کاتالیزورهای تری اتیلن دی آمین (Tegoamine) و آلی-فلزی (Kosmos) و همچنین ماده فعال در سطح بر پایه سیلیکون (Tegostab) از شرکت گلداشمیت آلمان و تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) ۸۰/۲۰ از شرکت مرک تهیه گردید. از متیلن کلرید صنعتی نیز به عنوان عامل پف زای کمکی استفاده شد.

دستگاه و روش

برای تهیه اسفنج از روش یک مرحله ای استفاده شد. برای اختلاط مواد

عنوان زنجیر افزا، منجر به ساخت اسفنجهای نیمه سخت می شود. همچنین، پلی الهای شاخه دار با درجه عاملیت بیشتر از دو از قبیل پلی اترهای بر پایه سوربیتول یا ساکروز با وزن مولکولی نسبتاً کم (کمتر از ۱۰۰۰) اساس اسفنجهای سخت را تشکیل می دهند [۱].

عوامل ایجاد اسفنج نیز در تعیین ساختار آن مؤثرند. واکنش آب با گروههای ایزوسیانات، که با تشکیل گاز CO₂ همراه است، اسفنجهای نرم سلول باز پلی یورتان را تشکیل می دهد (طرح ۱). این واکنش گرماده است، به همین دلیل در شرایطی که حجم اسفنج تولیدی قابل توجه باشد، گرمای زیادی تولید می شود که ایجاد مشکل خواهد کرد. بدین منظور از سال ۱۹۶۰ در روش تهیه اسفنجهای پلی یورتان از یک عامل پف زای فیزیکی نیز کمک گرفته شد. این عامل که مایعی با دمای جوش پایین (۲۱°C) است، در اثر گرمای ناشی از واکنش ایزوسیانات با آب تبخیر می شود و ضمن حذف گرمای سیستم واکنش، به فرایند اسفنجی شدن نیز کمک می کند [۲]. در حال حاضر، پژوهشهای زیادی روی مواد پف زای فیزیکی، که مخرب لایه اوزون نباشد، در جریان است [۳].

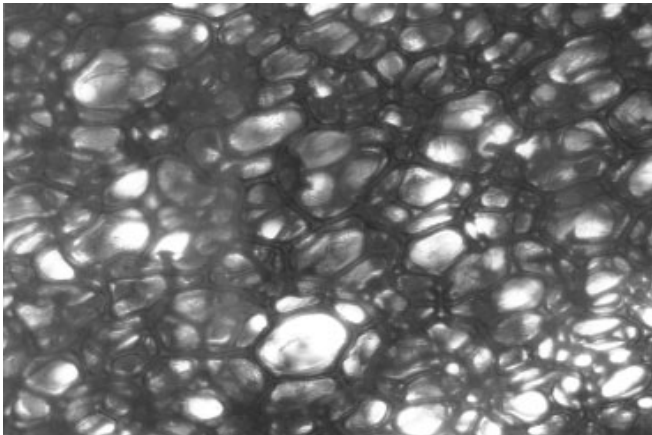


طرح ۱- واکنش گروههای ایزوسیانات با آب و تولید گاز کربن دیوکسید.

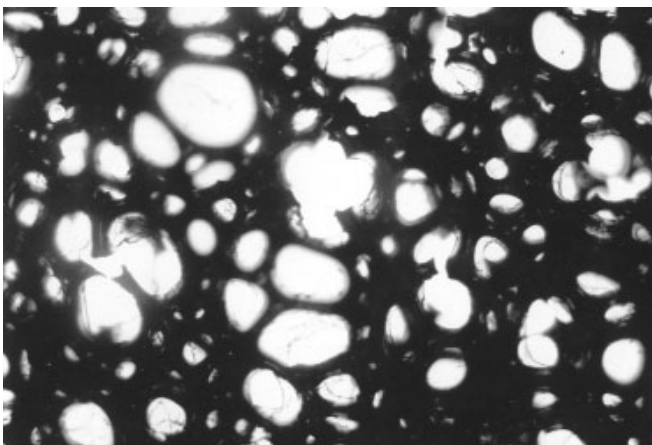
در اسفنجهای پلی یورتان فرایندهای پلیمر شدن و اسفنجی شدن، همزمان صورت می گیرد. واکنشهای شیمیایی همزمان با اختلاط اجزای فرمولبندی شروع می شود و پس از گذشت زمان اندکی سیستم در حال واکنش کدر می گردد، که نشان دهنده تشکیل حبابهای گاز است. این پدیده با چشم نیز قابل مشاهده است. این فاصله زمانی که از شروع اختلاط آغاز می شود، زمان کرمی شدن (cream time) نام دارد. گازهای تولید شده در این مرحله در سیستم مایع حل می شوند و با ایجاد حالت ابرسیر شده، هسته های اولیه تشکیل می شود. پس از این مرحله، عمل بالا آمدن و رشد اسفنج شروع می گردد. با ادامه فرایند تولید گاز، فرایند انتقال مولکولهای گاز تولید شده از مایع به داخل سلولهای بوجود آمده صورت می پذیرد [۴]. فشار داخلی سلولهای ایجاد شده از معادله زیر محاسبه می شود [۵]:

$$P = \frac{2\gamma}{R} \quad (1)$$

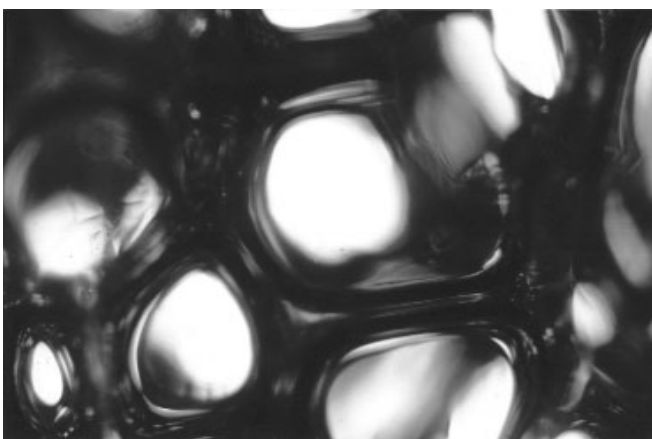
که در آن γ کشش سطحی و R شعاع سلولهاست. بنابراین، هرچه اندازه سلولها کوچکتر باشد، به عبارتی مقدار R در معادله (۱) کوچکتر



شکل ۱- عکس میکروسکوپ نوری نمونه اول اسفنج پلی یورتانی تهیه شده از پلی ال ۱ با ۲/۴g کاتالیزور آلی - فلزی (بزرگنمایی ۲۵).



شکل ۲- عکس میکروسکوپ نوری نمونه دوم اسفنج پلی یورتانی تهیه شده از پلی ال ۱ با ۲/۵g کاتالیزور آلی - فلزی (بزرگنمایی ۲۵).



شکل ۳- عکس میکروسکوپ نوری نمونه سوم اسفنج پلی یورتانی تهیه شده از پلی ال ۱ با ۲/۶g کاتالیزور آلی - فلزی (بزرگنمایی ۲۵).

نیز از یک همزن مکانیکی آزمایشگاهی بهره گرفته شد و مواد لازم نیز پس از توزین، به وسیله همزن مکانیکی در داخل یک ظرف مخلوط شده و سپس در داخل قالب ریخته گری شدند.

برای تهیه عکسهای میکروسکوپی از میکروسکوپ نوری Jenapol ساخت شرکت زایس آلمان با بزرگنمایی یکسان ۲۵ برابر برای کلیه نمونه ها استفاده شد. چگالی اسفنجهای تولیدی از روش ASTM D۳۵۷۴-۸۶ محاسبه و اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

فرمولبندی پایه مورد استفاده در تهیه اسفنجها در جدول ۱ آورده شده است. همان طور که در بخش مقدمه اشاره شد، عمل اسفنجی شدن و پلیمر شدن بطور همزمان اتفاق می افتد. اگر سرعت پلیمر شدن زیاد باشد، علاوه بر اینکه اسفنجی با چگالی زیاد تولید می شود، به علت استحکام بالای ژل، امکان رشد سلولها نیز کم می شود. در نتیجه، اندازه سلولها درشت نخواهد شد. از طرف دیگر، اگر سرعت عمل تولید گاز بیشتر از سرعت پلیمر شدن باشد، ابتدا رشد سریعی در اندازه سلولها اتفاق می افتد و اسفنج به سرعت بالا می آید، ولی چون استحکام ژل مناسب نیست سطح اسفنج دچار گسستگی می شود و در نتیجه با خروج سریع گاز حالت اسفنجی از بین می رود. بنابراین، تنظیم همزمان سرعت این دو فرایند بسیار مهم است و می تواند منجر به تولید اسفنجی با شرایط مناسب شود.

در این طرح ابتدا یک فرمولبندی پایه طراحی و بهینه شد (جدول ۱).

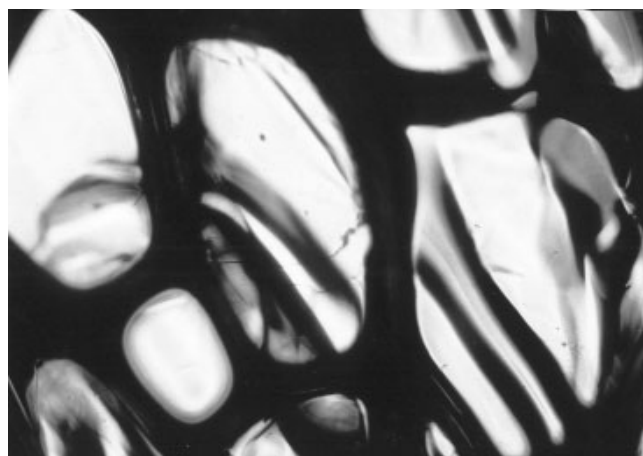
جدول ۱- فرمولبندی اسفنجهای تهیه شده.

مقدار (g)	مواد
۱۰۰	پلی ال
۳۳	دی ایزوسیانات
۷۳	ماده فعال در سطح
۵/۶-۶/۲ ، ۲/۴-۲/۷*	کاتالیزور آلی - فلزی
۰/۱۳	کاتالیزور تری اتیلن دی آمین
۷۲	آب
۷۹	متیلن کلرید

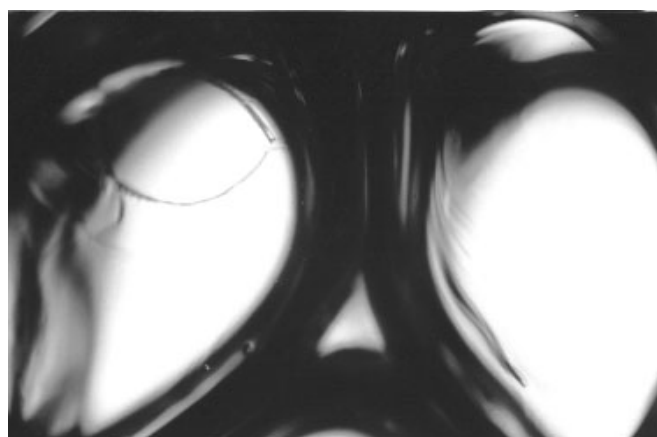
* مقادیر ۲/۷ - ۲/۴ مربوط به نمونه های ۱ تا ۴ و مقادیر ۵/۶-۶/۲ مربوط به نمونه های ۵ تا ۸ است.

سپس، تغییرات وزنی کاتالیزور به صورت کاهشی و به مقدار ۰/۱g اعمال گردید. همان طور که در شکل‌های ۱ تا ۴ نمونه‌های حاصل از پلی ال ۱ مشاهده می‌شود، تغییرات اندازه سلولها به میزان ۱۰ برابر محسوس است.

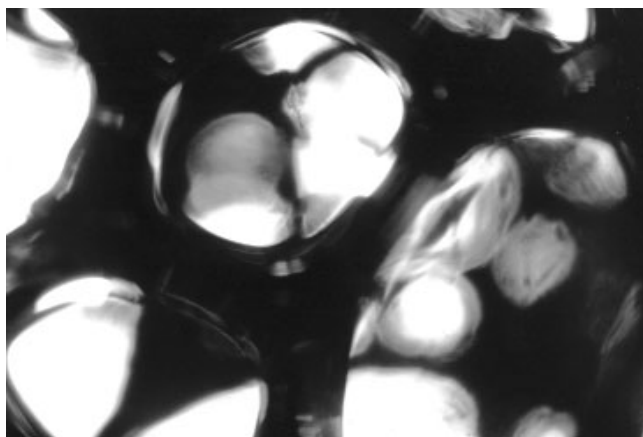
با استفاده از کاتالیزور کمتر، در اسفنج تهیه شده از پلی ال ۱ حالت پارگی مشاهده می‌شود. بنابراین، از پلی ال ۲ استفاده شد. این پلی ال دارای واکنش پذیری کمتری نسبت به پلی ال ۱ بود. بنابراین، برای تنظیم سرعت پلیمر شدن و سرعت رشد اسفنج برای رسیدن به اندازه سلول درشت، کاهش شدید غلظت کاتالیزور در فرمولبندی (که منجر به پارگی اسفنج می‌شد) لازم نبود. با توجه به این نکته، در هر کدام از فرمولبندیهای جدید از کاتالیزور به مقدار تقریبی دو برابر نسبت به نمونه‌های مربوط به پلی ال ۱ استفاده شد و تغییراتی به میزان ۰/۲g در



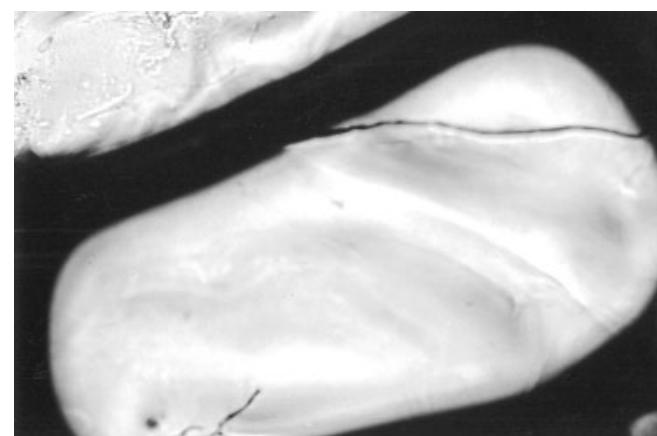
شکل ۴- عکس میکروسکوپ نوری نمونه چهارم اسفنج پلی یورتانی تهیه شده از پلی ال ۱ با ۲/۷g کاتالیزور آلی - فلزی (بزرگنمایی ۲۵).



شکل ۷- عکس میکروسکوپ نوری نمونه هفتم اسفنج پلی یورتانی تهیه شده از پلی ال ۲ با ۶g کاتالیزور آلی - فلزی (بزرگنمایی ۲۵).



شکل ۵- عکس میکروسکوپ نوری نمونه پنجم اسفنج پلی یورتانی تهیه شده از پلی ال ۲ با ۵/۶g کاتالیزور آلی - فلزی (بزرگنمایی ۲۵).



شکل ۸- عکس میکروسکوپ نوری نمونه هشتم اسفنج پلی یورتانی تهیه شده از پلی ال ۲ با ۶/۲g کاتالیزور آلی - فلزی (بزرگنمایی ۲۵).



شکل ۶- عکس میکروسکوپ نوری نمونه ششم اسفنج پلی یورتانی تهیه شده از پلی ال ۲ با ۵/۸g کاتالیزور آلی - فلزی (بزرگنمایی ۲۵).

مراجع

جدول ۲ - اندازه متوسط سلولهای اسفنجهای تهیه شده.

متوسط قطر سلولها (mm)	نمونه
۰/۴	۱
۰/۶	۲
۱/۴	۳
۲/۱	۴
۲/۲	۵
۲/۹	۶
۳/۴	۷
۴/۵	۸

کاتالیزور (ردیف دوم در جدول ۱) داده شد.

عکس نمونه‌های تهیه شده با پلی ال ۲ در شکل‌های ۵ تا ۸ مشاهده می‌شود. اشاره می‌شود که بزرگنمایی در تمام عکسها ۲۵ برابر است تا بتوان مقایسه خوبی از نمونه‌ها بعمل آورد.

اندازه سلولها به دوروش مستقیم و غیرمستقیم معین می‌شود [۵]. در روش مستقیم با اندازه‌گیری خطی یا بطور ساده همان اندازه‌گیری قطر سلول اندازه سلول معین می‌شود. در روش غیرمستقیم برای اندازه‌گیری سلول از میزان جذب، اندازه‌گیریهای حجمی و چگالی استفاده می‌شود. در این کار پژوهشی برای اندازه‌گیری از روش مستقیم استفاده شد. در جدول ۲ اندازه سلولهای اسفنجهای تهیه شده مشاهده می‌شود.

محدوده چگالی اسفنجهای تهیه شده از 0.02 g/cm^3 تا 0.03 g/cm^3 برای اسفنجهای سلول درشت بود.

نتیجه‌گیری

برای ساخت اسفنج سلول درشت باید فرصت رشد لازم به سلولها داده شود، بنابراین سرعت ژل شدن باید کاهش یابد. برای انجام این کار لازم است غلظت کاتالیزور در واکنش پلی ال و ایزوسیانات کاسته شود. با این روند کاهش، اندازه سلولها افزایش می‌یابد، اما به علت محدودیتی که در حداقل مقدار لازم کاتالیزور آلی - فلزی وجود دارد نمی‌توان برای رشد بیشتر سلولها تغییرات کاهش غلظت کاتالیزور را دنبال کرد. بنابراین، بهتر است از پلی ال دیگری که دارای سرعت واکنش کمتری است استفاده شود. وقتی این پلی ال مصرف می‌شود، باید مقدار کاتالیزور بیشتری نسبت به پلی ال اول بکار رود. با انتخاب پلی ال مناسب و تنظیم سرعت واکنش پلیمر شدن می‌توان اسفنجی با ساختار سلولی مناسب تهیه کرد.