

تهیه فوم پلی یورتان با مقاومت مکانیکی بالا جهت عایق کاری و آب بندی

احسان رجبی روزبهانی^{1*}، محسن مصلحی²، حسین فخرائیان³

1. دانشجوی دکتری، دانشگاه جامع امام حسین(ع)، Ehsan.rajab1377@gmail.com

2. پژوهشگر مرکز شیمی، دانشگاه جامع امام حسین(ع)، M.moslehi91@gmail.com

3. استاد مرکز شیمی، دانشگاه جامع امام حسین(ع)، fakhraian@yahoo.com

چکیده

فوم‌های پلیمری کاربردهای متنوعی در صنایع مختلف از جمله پوشش‌ها، عایق‌ها، درزگیرها و موارد آب بندی سریع و... دارند. شیوه تهیه و فرمولاسیون فوم‌ها وابسته به کاربرد و خواص مورد انتظار آن‌ها است. فوم پلی یورتان که یکی از مهم‌ترین فوم‌های مورد استفاده در صنایع گوناگون است که به دلیل انبساط حجمی بالا و مقاومت مکانیکی مناسب، برای کاربردهای عمرانی، لوازم خانگی و صنایع دیگر، مورد توجه محققین قرار گرفته است. این فوم از ترکیب یک دی ایزوسیانات و یک پلی ال تهیه می‌شود. نسبت ترکیب این مواد، خواص نهایی فوم (انعطاف پذیری یا سخت بودن) را مشخص می‌کند. البته در ترکیب فوم افزودنی‌های موثری دیگری مانند عوامل دمنده می‌توان استفاده کرد تا فوم مورد نظر منعطف یا سخت گردد. این فوم‌ها به دلیل سازگاری با انواع شرایط محیطی و مقاومت فیزیکی و شیمیایی کاربردهای مختلفی را در صنایع دارند. در این پژوهش، تهیه و فرمولاسیون فوم پلی یورتان با سرعت تشکیل بالا و مقاومت مکانیکی مناسب مورد بررسی قرار گرفته و ویژگی‌های مختلف آن‌ها شامل، زمان تشکیل، مقاومت مکانیکی (فشاری)، درصد جذب رطوبت، مقاومت حرارتی و ریخت شناسی فوم‌ها مورد ارزیابی قرار گرفتند. استفاده از یک کاتالیزگرهای آمینی مانند تری متیل آمین باعث افزایش سرعت فوم شدن می‌شود. نتایج نشان داد که فوم پلی یورتان در مدت زمان 15 ثانیه، افزایش حجمی حدود 20-30 برابر مواد اولیه با مقاومت فشاری 19 kg/cm^2 و جذب آب 4 درصد تشکیل گردید. همچنین نتایج نشان داد مقاومت حرارتی فوم پلی یورتان بسیار مناسب بوده و برای کاربردهایی که فوم در معرض دماهای بالا قرار می‌گیرد مناسب می‌باشد. با توجه به نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی فوم تهیه شده سلول بسته بوده و توانایی این فوم را به عنوان عایق حرارتی نیز نشان می‌دهد.

کلید واژه‌ها: فوم‌های پلیمری، فوم پلی یورتان، سرعت تشکیل، مقاومت مکانیکی و حرارتی، جذب آب

مقدمه

فوم پلی یورتان در ابتدای جنگ جهانی دوم توسط اوتو بایر^[1] همکاران اختراع شد [1]. این ماده ابتدا به‌عنوان جایگزینی برای لاستیک قرار گرفت و همچنین به‌عنوان پوششی برای محافظت مواد مختلف استفاده گردید. در ادامه تحقیقات، فوم پلی یورتان انعطاف‌پذیر اختراع و در لوازم خانگی و صنعت خودرو مورد استفاده قرار گرفت. همچنین فوم‌های پلیمری در مسیر توسعه محصولات پلیمری جدید، با معرفی روش‌های قالب‌گیری تزریقی، روش اکستروژن و...

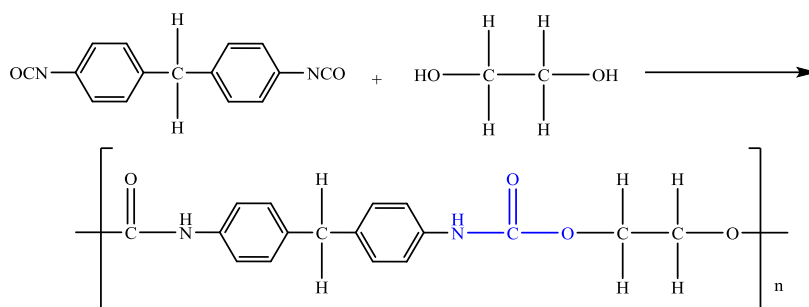
* Otto Bayer

تهیه و به طور گسترده‌ای در صنایع مختلف به کار برده شدند. با توسعه روزافزون حمل‌ونقل، انتخاب مواد بسته‌بندی مناسب برای تسهیل حمل‌ونقل بدون آسیب رساندن به این کالاها به‌ویژه، ابزار دقیق، اشیاء شکننده و آثار هنری، این امر بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است [2]. بسته‌بندی مؤثر باید بتواند انرژی ضربه را برای محافظت از اقلام جذب کند. نمونه‌هایی از این نوع بسته‌بندی‌ها شامل بسته‌بندی مواد غذایی، بسته‌های پستی و بسته‌بندی اشیاء قیمتی است که با فوم‌های پلیمری انجام شده است [3]. شکل 1 تعدادی از کاربردهای فوم پلی یورتان را نشان می‌دهد.



شکل 1: تعدادی از کاربردهای فوم پلی یورتان در صنایع مختلف

پلی یورتان یا به اختصار PU به دسته‌ای از پلیمرها اشاره دارد که دارای پیوندهای کاربامات یورتانی هستند. برخلاف سایر پلیمرهای رایج مانند پلی اتیلن و پلی استایرن، پلی یورتان از طیف وسیعی از مواد اولیه تولید می‌شود. این تنوع شیمیایی پلی یورتان‌ها منجر به کاربردهای مختلف شامل فوم‌های سخت و انعطاف‌پذیر، لاک‌ها و روکش‌ها، چسب‌ها، صنعت الکترونیک و نساجی می‌شوند [4]. پلیمر و فوم پلی یورتان از واکنش تراکمی ایزوسیانات‌ها و پلی‌ال‌ها تشکیل می‌شود که با تغییر نسبت آن‌ها می‌توان فوم‌های سخت یا انعطاف‌پذیر ساخت. پلی یورتان یک پلیمر پرمصرف و از نوع پلیمرهای صنعتی محسوب می‌شود که تولید جهانی آن در سال 1960 بیش از 45000 تن و در سال 2019، به حدود 25 میلیون تن رسید که حدود 6 درصد از کل پلیمرهای تولید شده در آن سال را تشکیل می‌داد [5]. رایج‌ترین کاربرد پلی یورتان به صورت فوم‌های جامد است که در مرحله پلیمریزاسیون نیاز به حضور گاز یا عامل دمنده دارند. این امر معمولاً با افزودن مقادیر کمی آب (عامل دمنده شیمیایی) حاصل می‌شود که با ایزوسیانات‌ها واکنش داده تا گاز CO_2 آزاد شود و یک آمین را از طریق یک گروه اسید کاربامیک ناپایدار تشکیل دهد [6]. آمین تولید شده همچنین می‌تواند با ایزوسیانات‌ها واکنش داده و گروه‌های اوره را تشکیل دهد و به این ترتیب پلیمر حاوی این پیوندها و پیوندهای اورتان خواهد بود [7]. شکل 2 واکنش بین ایزوسیانات و دی‌ال را نشان می‌دهد که باعث ایجاد گروه اورتان می‌شود.

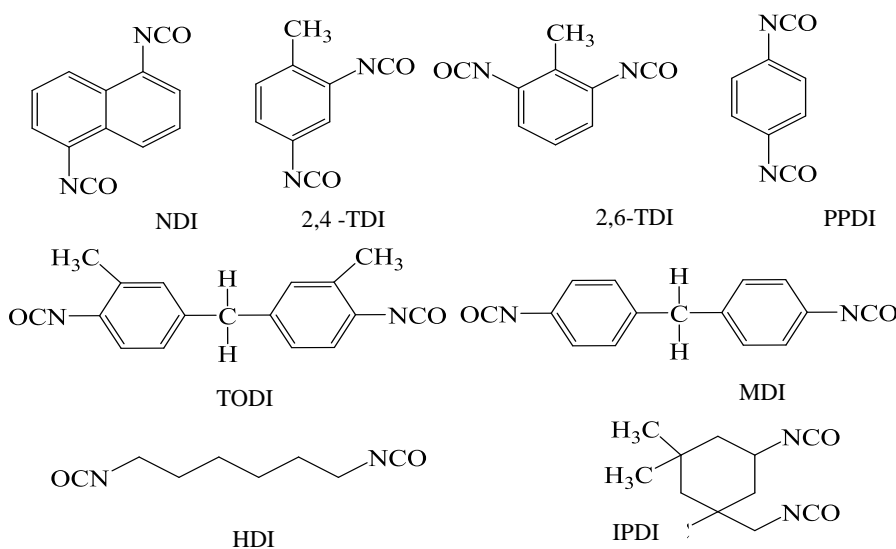


شکل 2: واکنش یک دی ال با دی ایزوسیانات و تشکیل پلی یورتان

فوم‌های پلی یورتان انعطاف‌پذیر در صنعت مبلمان روکش شده، خودرو و صنعت نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرند. علاوه بر این، فوم‌های پلی یورتان به دلیل خواص عایق بودن صدا، رطوبت، حرارت، مقاومت زیاد در برابر عوامل محیطی، شیمیایی و حشرات و میکروارگانیسم‌ها در منازل و سوله‌های صنعتی به‌عنوان عایق و درزگیر استفاده می‌شوند. پلی یورتان و فوم‌های تولید شده بر پایه پلی یورتان امکان تولید محصولات بادوام را فراهم می‌کند که به راحتی در اثر ضربه شکسته نمی‌شوند [8].

ایزوسیانات‌ها:

صنعت فوم و رزین پلی یورتان مدرن، بر پایه شیمی ایزوسیانات‌ها است. به‌عنوان پایه و اساس صنعت پلی یورتان، ایزوسیانات‌ها از جمله مواد شیمیایی آلی ویژه‌ای هستند که به مقدار زیاد تولید می‌شوند. ایزوسیانات‌های آلی موجود در بازار شامل پلی ایزوسیانات‌های آلیفاتیک، سیکلوالیفاتیک، آروماتیک و هتروسیکلیک هستند (شکل 3) [9]. ایزوسیانات‌ها مشتقاتی از اسید ایزوسیانیک، H-N=C=O، هستند که در آن گروه‌های آلکیل یا آریل و همچنین بسیاری از گروه‌های دیگر، مستقیماً از طریق نیتروژن به N=C=O متصل می‌شوند.



شکل 3: دی ایزوسیانات‌های پرکاربرد در صنایع مختلف

ایزوسیانات‌ها به شدت هسته دوست بوده و ایزوسیانات‌های آروماتیک عموماً واکنش‌پذیرتر از ایزوسیانات‌های آلیفاتیک هستند. وجود گروه‌های الکترون‌کشنده روی حلقه ایزوسیانات‌های آروماتیک باعث افزایش واکنش‌پذیری می‌شود در حالی که گروه‌های دهنده واکنش‌پذیری را کاهش می‌دهند. گروه‌های حجیم مجاور گروه‌های ایزوسیانات به دلیل ممانعت فضایی علاوه بر اثرات القایی، واکنش‌پذیری را کاهش می‌دهند. واکنش‌های ایزوسیانات‌ها توسط اسیدها و بازهای برونستد و لوئیس کاتالیز می‌شوند [9].

پلی‌ال‌ها:

پلی‌ال‌ها یکی دیگر از اجزای مهم تشکیل دهنده‌ی فوم و پلیمر پلی‌یورتان هستند که به‌طور متوسط دو یا چند گروه هیدروکسیل در هر مولکول دارند. پلی‌ال‌ها را می‌توان با توجه به استفاده نهایی آن‌ها طبقه‌بندی کرد. پلی‌ال‌های با وزن مولکولی بالاتر (وزن مولکولی از 2000 تا 10000) برای ساختن پلی‌یورتان‌های انعطاف‌پذیرتر استفاده می‌شوند، در حالی که پلی‌ال‌های با وزن مولکولی کمتر محصولات سخت‌تری تولید می‌کنند [10]. پلی‌ال‌ها مواد واکنش‌پذیری هستند که معمولاً مایع بوده و تنوع زیادی از پلی‌ال‌ها ارائه می‌شود، اما بیشتر پلی‌ال‌های مورد استفاده به دو دسته عمده تقسیم می‌شوند: پلی‌ال‌های با پایانه‌های هیدروکسیل و پایانه‌های آمینی.

پلی‌ال‌ها تأثیر زیادی بر خواص پلی‌یورتان نهایی دارند. در واقع، اکثر پیوندهای موجود در پلی‌یورتان‌ها از پیوندهای موجود در پلی‌ال مشتق شده‌اند. بنابراین، بین فوم‌های پلی‌یورتان مبتنی بر پلی‌اتر و پلی‌استر یا الاستومرهای پلی‌یورتان مبتنی بر پلی‌اتر و پلی‌کربنات تفاوت زیادی وجود دارد. همچنین مقدار پلی‌ال نیز در سخت یا منعطف بودن فوم پلی‌یورتان مؤثر بوده و با افزایش نسبت پلی‌ال به ایزوسیانات فوم حاصل شده منعطف‌تر شده و با کاهش مقدار پلی‌ال نسبت به ایزوسیانات فوم سخت‌تر می‌شود [9].

بخش تجربی

مواد شیمیایی مورد استفاده

پلی‌متیلن دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات (PMDI)، پلی‌استر پلی‌ال، تری‌متیل آمین، آب مقطر، پنتان

دستگاه‌های مورد استفاده

برای اندازه‌گیری پارامترهای مقاومت فشاری از دستگاه LTD ساخت کشور چین، وزن سنجی حرارتی (TGA) دستگاه TA-Q650 ساخت کشور آمریکا، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) دستگاه Perkin-Elmer Spectrom 100 ساخت کشور آمریکا و برای آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از دستگاه TScane-mira3 ساخت جمهوری چک استفاده شد.

تهیه فوم پلی‌یورتان

فوم‌های پلی‌یورتان با استفاده از پلی‌ال و دی‌ایزوسیانات به دست می‌آید. با توجه به نسبت این دو ماده اولیه می‌توان فوم‌های سخت[†] یا انعطاف‌پذیر[‡] ایجاد کرد. برای ایجاد یک فوم سفت‌وسخت مقدار پلی‌ال باید از مقدار دی

* Rigid

† Flexible

ایزوسیانات کمتر باشد. 4 گرم پلی ال و 3 الی 5 قطره کاتالیست آمینی مانند تری متیل آمین بخوبی با هم مخلوط شدند. بعد از اضافه شدن 8 گرم PMDI به مخلوط، فوم پلی یورتان سفت و سخت با حجم 20 برابر (نسبت به مواد اولیه) بدست آمد. با تجهیزات خاص پاشش این مواد (توانایی پاشش همزمان دو مخلوط) می توان این فوم را به منظور عایق حرارتی، رطوبتی و... استفاده کرد.

نتایج و بحث

برای تهیه فوم پلی یورتان ابتدا می بایست نسبت وزنی پلی ال به ایزوسیانات و سپس پارامترهای مقدار کاتالیست و عامل دمنده بهینه سازی شوند. همانطور که قبلا اشاره شده است برای تولید فوم پلی یورتان سفت و سخت مقدار پلی ال باید کمتر از مقدار ایزوسیانات باشد. تولید فوم از اختلاط 2 بخش تهیه می گردد، بخش اول شامل پلی ال، کاتالیست، سورفکتانت و عامل دمنده و بخش دوم نیز حاوی ایزوسیانات است. ایزوسیانات های آروماتیک واکنش پذیری بالاتری نسبت به ایزوسیانات های آلیفاتیک دارند. در جدول 1 خلاصه بهینه سازی های انجام شده برای فوم پلی یورتان با خواص (حجم، زمان و مقاومت ظاهری) آورده شده است.

جدول 1: بهینه سازی پارامتر های مختلف جهت تهیه فوم پلی یورتان

زمان فوم شدن از شروع تا آخرین لحظه انبساط (S)	نوع فوم	نسبت انبساط به مونومر	کاتالیست (تری متیل آمین)	نسبت پلی ال	
				فومزا وزن (گرم)	به ایزو سیانات
30	انعطاف پذیر	30 برابر	-	-	1:1
31	انعطاف پذیر	50 برابر	-	آب / پنتان 2 / 0.2	1:1
40	سفت و سخت	20 برابر	-	-	1:2
15	سفت و سخت	20 برابر	0.4 گرم	-	1:2
17	نسبتا سفت و سخت	30 برابر	0.4 گرم	آب / پنتان 2 / 0.2	2:1
120	سفت و سخت	15 برابر	-	-	3:1
180	سفت و سخت	12 برابر	-	-	4:1

برای تهیه فوم پلی یورتان تمامی نسبت ها از مونومرها و عامل دمنده و کاتالیست آزمایش شد. که تعداد آن ها بسیار گسترده بود. طبق نتایج ظاهری، بالاترین حجم فوم به دست آمده تا انبساط 50 برابری نسبت به مونومرها بود که فوم بدست آمده سفت و سخت نبوده و حالت منعطف داشت. بهترین نسبت اختلاط نمونه ها در نمونه شماره 4 است که تمامی پارامتر های ظاهری مانند حجم، مقاومت مکانیکی ظاهری و سرعت تشکیل مناسب را دارا است. در ادامه با افزایش

نسبت مقدار ایزوسیانات به پلی ال، انبساط فوم کاهش یافت. کاتالیست آمینی که در دسترس بود (تری متیل آمین) نیز تاثیر زیادی در سرعت واکنش گذاشته و با استفاده از کاتالیست های بهتر مانند (DABCO) این سرعت به مراتب بالاتر می رود.

بررسی مقاومت فشاری، چگالی و جذب آب فوم پلی یورتان

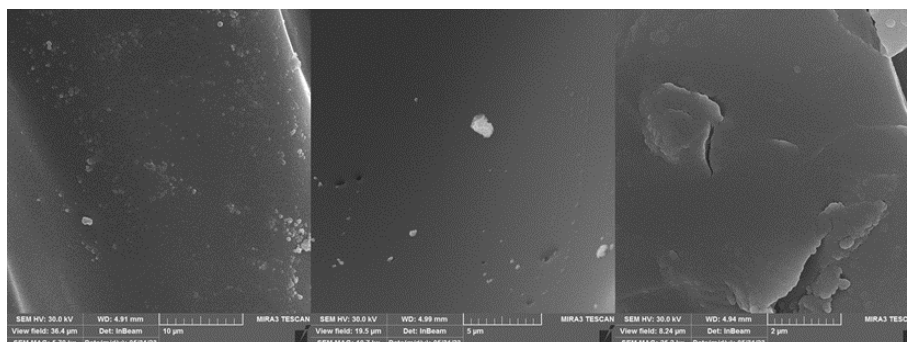
در جدول 2 نتایج مقاومت فشاری، جذب آب و چگالی بهترین نمونه فوم پلی یورتان آورده شده است. همان طور که نشان داده شده، فوم پلی یورتان نسبت به چگالی خود دارای مقاومت فشاری بالایی است. مقاومت فشاری فوم های پلی یورتان متناسب با چگالی آن مختلف است. با مقایسه فوم تهیه شده در این پژوهش با سایر فوم ها در منابع، این فوم مقاومت فشاری مناسبی دارد و می تواند به عنوان عایق های مختلف مورد استفاده قرار گیرد. فوم پلی یورتان تهیه شده مطابق بررسی های ریخت شناسی سلول بسته است و بر اساس همین امر جذب آب کمی دارد. تست جذب آب فوم پلی یورتان طبق استاندارد ASTM D-2842 انجام گرفت. جذب آب پایین فوم پلی یورتان تهیه شده نتایج ریخت شناسی این فوم مبنی بر سلول بسته بودن را تایید می کند و توانایی این فوم در عایق رطوبت بودن را نشان می دهد.

جدول 2: مقاومت فشاری و چگالی فوم پلی یورتان تهیه شده

فوم	مقدار مقاومت فشاری بر حسب kg/cm^2	چگالی gr/cm^3	درصد جذب آب
پلی یورتان	19/17	0/19	4%

بررسی ریخت شناسی (مورفولوژی) فوم پلی یورتان

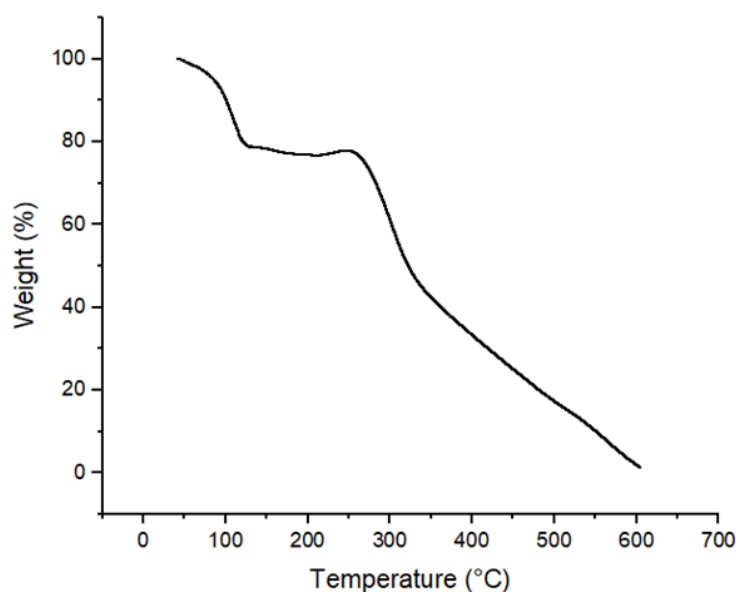
شکل 4 تصاویر SEM فوم پلی یورتان را نشان می دهد. بررسی های انجام شده با آنالیز SEM از فوم پلی یورتان نشان داد که این فوم سلول بسته بوده و توانایی این فوم جهت عبور هوا، رطوبت و گرما کم است و عایق مناسبی جهت استفاده های مختلف می باشد. یکی از دلایل سلول بسته بودن فوم احتمالاً استفاده نکردن از عوامل دمنده است. زیرا استفاده از عوامل دمنده باعث افزایش حجم و سلول باز شدن فوم می گردد.



شکل 4: تصاویر SEM فوم پلی یورتان

بررسی مقاومت حرارتی فوم پلی یورتان

شکل 5 مربوط به آنالیز وزن سنجی حرارتی نمونه فوم پلی یورتان است. در دماهای پایین تر (معمولاً زیر 150 درجه سلسیوس)، منحنی TGA ممکن است کاهش وزن اولیه کمی را به دلیل تبخیر انواع مختلفی از گازها از جمله دی اکسید کربن، مونوکسید کربن و ایزوسیاناتها، حلال باقی مانده یا رطوبت موجود در نمونه فوم نشان دهد. با افزایش بیشتر دما، فوم پلی یورتان دچار تخریب حرارتی می شود. این مرحله با کاهش قابل توجه جرم مشخص می گردد زیرا زنجیره های پلیمری شکسته می شوند. همین طور که در نمودار مشخص است دمای تجزیه شدن فوم پلی یورتان از 299 درجه سلسیوس شروع می شود. در این مرحله احتمالاً بخش های ایزوسیانات (متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات) جدا می گردند. از جمله دلایل مقاومت حرارتی فوم پلی یورتان، سلول بسته بودن آن است زیرا در سلول های آن هوای به دام افتاده وجود دارد که باعث کاهش انتقال حرارت می شود.

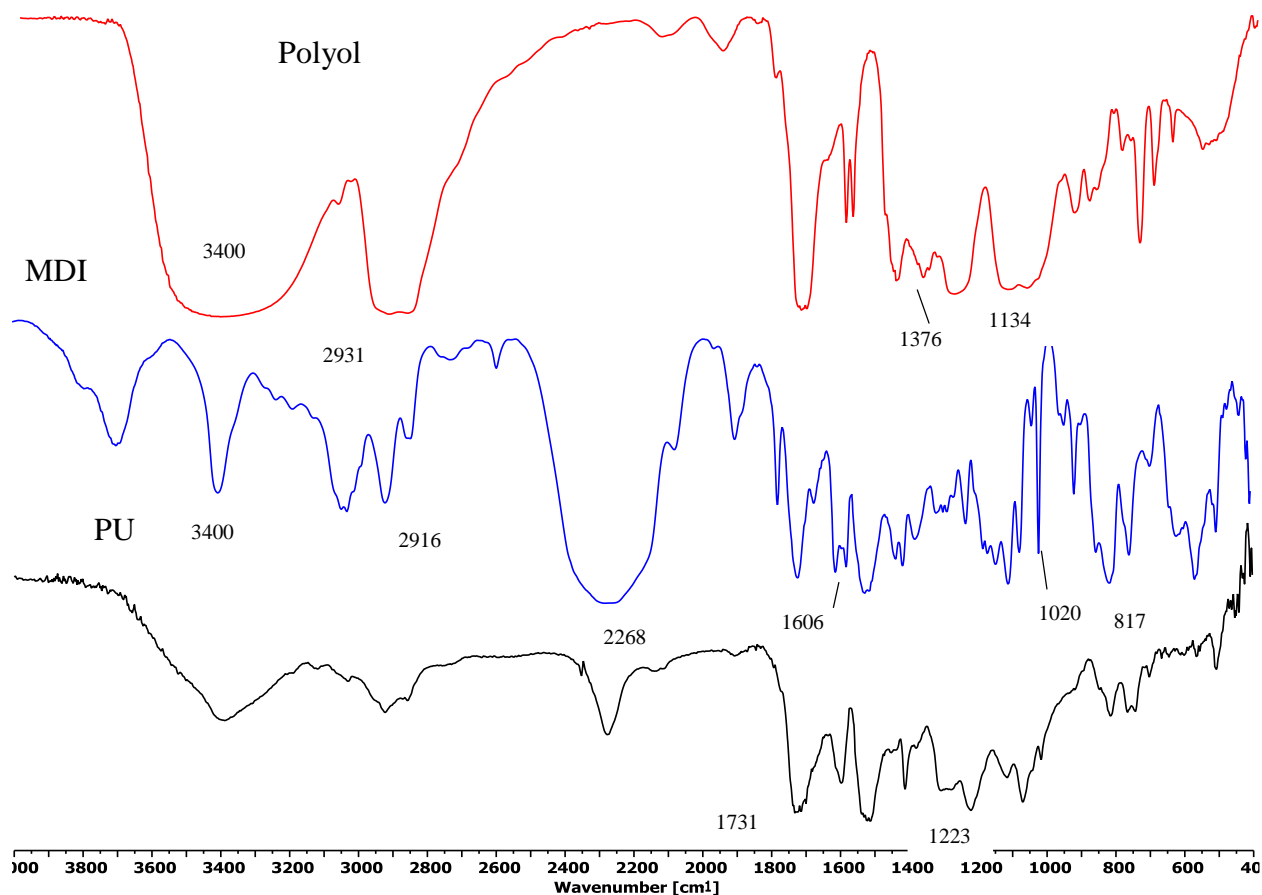


شکل 5: نمودار TGA فوم پلی یورتان

بررسی طیف IR پلی ال، ایزوسیانات و فوم پلی یورتان

در شکل 6 طیف IR پلی ال، ایزوسیانات و فوم پلی یورتان آورده شده است. در طیف ترکیب پلی ال، پیک پهن در 3400 که مربوط به O-H الکلی است که در طیف پلی یورتان حذف شده است که نشان می دهد گروه های OH با گروه N=C=O وارد واکنش شده است. در طیف پلی اتر پلی ال پیک 1376 مربوط به O-H خمشی الکل، 1134 مربوط به C-O اتری در پلی ال و پیک زیر 3000 مربوط به C-H کششی گروه های CH₃ (آلکانی) است. در طیف، ترکیب پلی متیلن دی فنیل ایزوسیانات پیک 817 مربوط به C-H خمشی ترکیب آروماتیک 2 است استخلافی 1 و 4 است. همچنین پیک های 1020 مربوط به C=C خمشی آلکن، 1606 مربوط به C=C آلکن حلقوی (حلقه فنیل)، 2916 مربوط به متیلن متصل به دو گروه بنزنی و پیک 3400 مربوط به آمین نوع دوم است. پیک 2268 مربوط به گروه N=C=O است که در طیف IR پلی یورتان بسیار کم شده است که نشان می دهد این گروه با پلی ال واکنش داده است.

در طیف پلی یورتان وجود پیک 1223 که مربوط به کششی استری نشان دیگری بر واکنش پلی ال با گروه ایزوسیانات است که باعث تشکیل گروه اورتان(کاربامات) است. پیک 1731 نیز مربوط به گروه کربونیل استری است.



شکل 6: مقایسه طیف IR پلی ال، ایزوسیانات و پلی یورتان

لازم به ذکر است که به دلیل حل نشدن نمونه پلی یورتان در حلال های مختلف برای شناسایی با آنالیز NMR و عدم امکانات برای آنالیز NMR حالت خشک در کشور، این تست انجام نپذیرفت.

نتیجه گیری

در این کار، فوم پلی یورتان با خواص عملکردی مناسب تهیه گردید. روش پلیمریزاسیون تراکمی برای تولید پلی یورتان استفاده و شرایط آن جهت تولید فوم مناسب بهینه گردید. سرعت تشکیل، مقاومت حرارتی، مکانیکی و جذب آب از جمله ویژگی هایی بودند که در این پژوهش برای فوم پلی یورتان مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که فوم های پلی یورتان با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی و مورفولوژی سلول بسته، مقاومت فشاری بالایی داشته و عایق رطوبت بهتری است. با بررسی مقاومت حرارتی فوم پلی یورتان مشخص شد فوم پلی یورتان پایداری حرارتی بالایی دارند و در نتیجه، برای کاربردهای در معرض دماهای بالا، مناسب هستند.

- [1] Bayer, O., Das di- isocyanat- polyadditionsverfahren (polyurethane). *Angewandte Chemie*, 1947. 59(9): p. 257-272.
- [2] Mills, N., *Polymer foams handbook: engineering and biomechanics applications and design guide*. 2007: Elsevier.
- [3] Gibson, L.J., Ashby, MF :*Cellular Solids. Structure and Properties*. Second Edition, Cambridge, 1997.
- [4] Yadav, A., et al., Recent advancements in flame-retardant polyurethane foams: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022. 61(41): p. 15046-15065.
- [5] Kuranchie ,C., A. Yaya, and Y.D. Bensah, The effect of natural fibre reinforcement on polyurethane composite foams–A review. *Scientific African*, 2021. 11: p. e00722.
- [6] Wypych, G., Parameters of foaming. *Handbook of Foaming and Blowing Agents*, 2017: p. 51-70.
- [7] Das, A. and P. Mahanwar, A brief discussion on advances in polyurethane applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2020. 3(3): p. 93-101.
- [8] Cregut, M., et al., New insights into polyurethane biodegradation and realistic prospects for the development of a sustainable waste recycling process. *Biotechnology advances*, 2013. 31(8): p. 1634-1647.
- [9] Szycher, M., *Szycher's handbook of polyurethanes*. 1999: CRC press.
- [10] Petrović, Z.S., Polyurethanes from vegetable oils. *Polymer Reviews* : (1)48 .2008 ,p. 109-155.