



تعیین میزان تاثیر ذرات TiO_2 در ابعاد نانو و میکرونی بر روی استحکام فشاری فوم پلی اورتان با مقادیر مختلفی از اجزاء تشکیل دهنده ی زمینه فوم پلیمری

ایمان رئوفیان^۱، سید مجتبی زبرجد^۲، سید عبدالکریم سجادی^۳

چکیده

امروزه فوم های پلیمری گستره ی وسیعی از کاربردهای صنعتی و غیر صنعتی را به خود اختصاص داده است. این مواد به علت وجود درصد بالای حفرات، دارای وزن کم و قابلیت جذب انرژی بالا و همچنین مقاومت زیاد در برابر انتقال حرارت می باشد. فوم پلی اورتان نیز یکی از پرکاربردترین انواع فوم های پلیمری است. این فوم از اختلاط دو جزء اصلی که شامل پلی یول و ایزوسیانات می باشد شکل می گیرد. گاز CO_2 در نتیجه ی واکنش بین این دو جزء تشکیل می شود که منجر به ایجاد حفرات در زمینه پلی اورتان می گردد. یکی از مهم ترین کاربردهای صنعتی این فوم پلیمری، توده داخلی تشکیل دهنده سپر و بدنه ی اتوموبیل می باشد. فوم پلی اورتان علاوه بر قابلیت جذب انرژی بالا دارای استحکام فشاری نسبتا مناسبی می باشد. با افزودن ذرات تقویت کننده می توان این خواص را بهبود بخشید. در این تحقیق تاثیر ذرات TiO_2 در ابعاد نانو و میکرونی بر روی استحکام فشاری فوم پلی اورتان بررسی شده است. همچنین این ارزیابی ها بر روی فوم پلی اورتان با دو درصد مختلف از اجزاء تشکیل دهنده آن (پلی یول و ایزوسیانات) صورت گرفته است.

واژه های کلیدی: فوم پلی اورتان، پلی یول، ایزوسیانات

دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مواد دانشگاه فردوسی مشهد^۱

دانشیار گروه مواد دانشگاه فردوسی مشهد^۲

دانشیار گروه مواد دانشگاه فردوسی مشهد^۳

مقدمه

معرفی فوم پلی اورتان

فوم پلی اورتان نوعی فوم پلیمری گرماسخت می باشد که به علت خواص منحصر بفرد خود گستره وسیعی از کاربردها را به خود اختصاص می دهد. جزء حجمی بالایی از این فوم را تخلخل تشکیل می دهد که مورفولوژی و میزان این حفرات می تواند بر روی خواص این فوم موثر باشد [1]. با توجه به دانسیته فوم و باز یا بسته بودن حفرات آن می توان کارکردهای مختلفی از این نوع فوم را انتظار داشت. معمولاً فوم های با دانسیته پایین به علت وجود حجم زیادی از حفرات به عنوان عایق حرارتی و فوم های با دانسیته بالا به علت استحکام بیشتر در کاربرد های جذب انرژی مکانیکی مانند بدنه و سپر اتوموبیل و یا پنل های ساندویچی مورد استفاده قرار می گیرد [2]. وجود حفرات در این پلیمر از استحکام فشاری حفرات می کاهد اما به علت مورفولوژی خاص این حفرات، به میزان جذب انرژی پلیمر می افزاید. این افزایش در جذب انرژی به علت وجود سطح وسیعی از دیواره های سلولی می باشد که تخریب این دیواره ها سبب جذب قسمت اعظمی از انرژی ضربه ای می شود [3]. علاوه بر داشتن خاصیت ذاتی مقاومت فشاری و استحکام ضربه ای این فوم، می توان این خواص را با افزودن فاز ثانویه ی تقویت کننده بهبود بخشید. تاکنون تحقیقات گسترده ای بر روی تقویت سازی فوم پلی اورتان توسط فاز ثانویه ی رشته ای صورت گرفته است اما نقاط دست نیافته بسیاری در زمینه خواص کامپوزیت فوم پلی اورتان که با فاز ثانویه به صورت ذرات پودری تقویت شده وجود دارد. در این تحقیق به تاثیر ذرات TiO₂ در ابعاد نانو و میکرونی بر روی خاصیت استحکام فشاری پرداخته شده است.

واکنش تشکیل فوم پلی اورتان

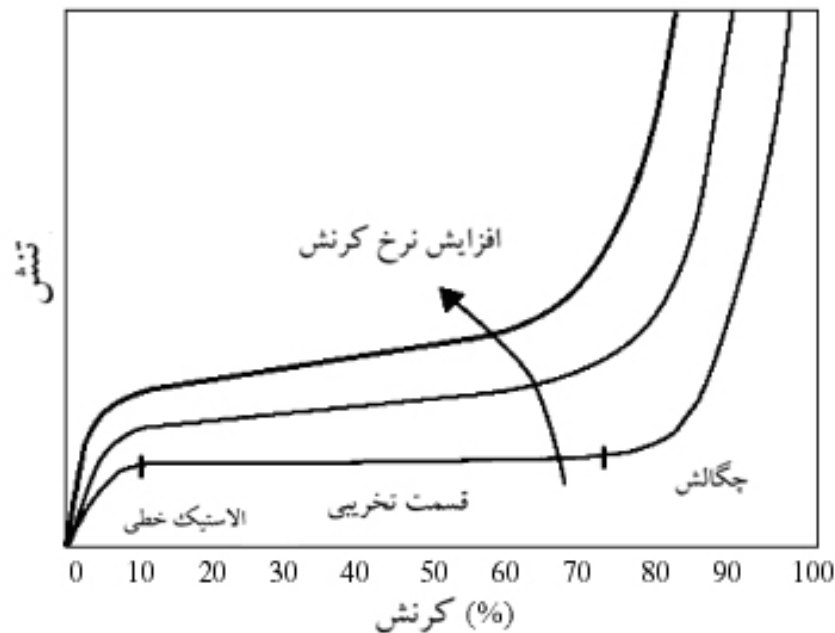
واکنش تشکیل فوم پلی اورتان یک واکنش گرمازا بوده که از مخلوط ساختن یک ترکیب دارای گروه ایزوسیانات (N=C=O) با ترکیبی دیگر که دارای شاخه ی هیدروکسیل (O-H) می باشد، در کنار کاتالیزور مناسب صورت می گیرد. در طی این واکنش، پلیمریزاسیون بدنه پلی اورتان انجام می شود و در کنار آن آب و گاز CO₂ تشکیل می شود که این گاز ساطع شده باعث جوانه زنی حباب در زمینه پلیمری پلی اورتان پخت نشده می شود. پس از پخت کامل، دیواره های سلولی فوم پلی اورتان، استحکام لازم برای خواص منحصر بفرد مذکور را به دست می آورد. ماده ای که دارای شاخه ی هیدروکسیل می باشد و به صورت معمول در تشکیل فوم پلی اورتان استفاده می شود، پلی یول می باشد. واکنش کلی تشکیل فوم پلی اورتان در کنار کاتالیزور مناسب در رابطه 1 آورده شده است که در اینجا n ها تعداد مول ها، C کاتالیزور، R₁OH پلی یول، R₂NCO ایزوسیانات و PU پلی اورتان می باشد [4,5].



رفتار فشاری فوم پلی اورتان

رفتار فشاری فوم پلی اورتان مشابه با دیگر فوم های پلیمری از سه ناحیه تشکیل شده است. در ناحیه اول، فوم رفتار الاستیک خطی از خود نشان می دهد که در این ناحیه کرنش بوجود آمده با تنش اعمالی به صورت خطی متناسب بوده و قابل بازگشت است. ناحیه دوم قسمتی است که ناحیه ی تخریب خوانده می شود که در آن تغییر فرم با تنش نسبتاً ثابت صورت می گیرد. در این ناحیه دیواره های سلولی تخریب شده و کرنش قابل بازگشت نیست. سطح زیر منحنی در این ناحیه، قابلیت جذب انرژی فوم را نشان می دهد؛ هرچه این سطح وسیع تر باشد قابلیت جذب انرژی توسط فوم بیشتر

است. ناحیه سوم قسمتی است که تقریباً تمامی سلول ها تخریب شده و فوم به صورت یک ماده متراکم شروع به تغییر فرم می کند. رفتار فشاری فوم پلی اورتان در شکل 1 آورده شده است [6].



شکل 1) رفتار کلی تنش-کرنش فشاری در فوم های پلیمری

مواد و روش تحقیق

در این تحقیق به منظور تولید فوم پلی اورتان صلب و نیمه صلب از دو ترکیب ایزوسیانات از نوع MDI (متیلن دی ایزوسیانات) با دانسیته 1.28 g/cm^3 و پلی یول پلی اتر با دانسیته 1.2 g/cm^3 استفاده شد. همچنین برای مقاوم سازی فوم از ذرات پودری TiO_2 در ابعاد نانو و میکرونی استفاده شد. میانگین اندازه ذرات به کار برده شده در ابعاد نانو، در حدود 10 نانومتر و میانگین اندازه ذرات میکرونی در حدود 10 میکرون می باشد. طبق استاندارد ASTM D1621 برای تست فشار بر روی فوم پلی اورتان صلب، نمونه هایی با ابعاد $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 25.4\text{mm}$ توسط قالب سیلیکونی تهیه گردید. نمونه ها با نرخ کرنش 1.2mm/min تحت تست فشار قرار گرفتند. برای هر نتیجه پنج نمونه مورد استفاده قرار گرفت.

در این تحقیق دو نسبت مختلف ایزوسیانات به پلی یول در نظر گرفته شده که نمونه هایی از هر کدام از این نسبت ها با درصد های مناسبی از ذرات TiO_2 هم به صورت میکرونی و هم به صورت نانو تهیه گردید. دو نسبت در نظر گرفته شده ایزوسیانات به پلی یول معادل نسبت های 0.5 و 0.7 می باشد.

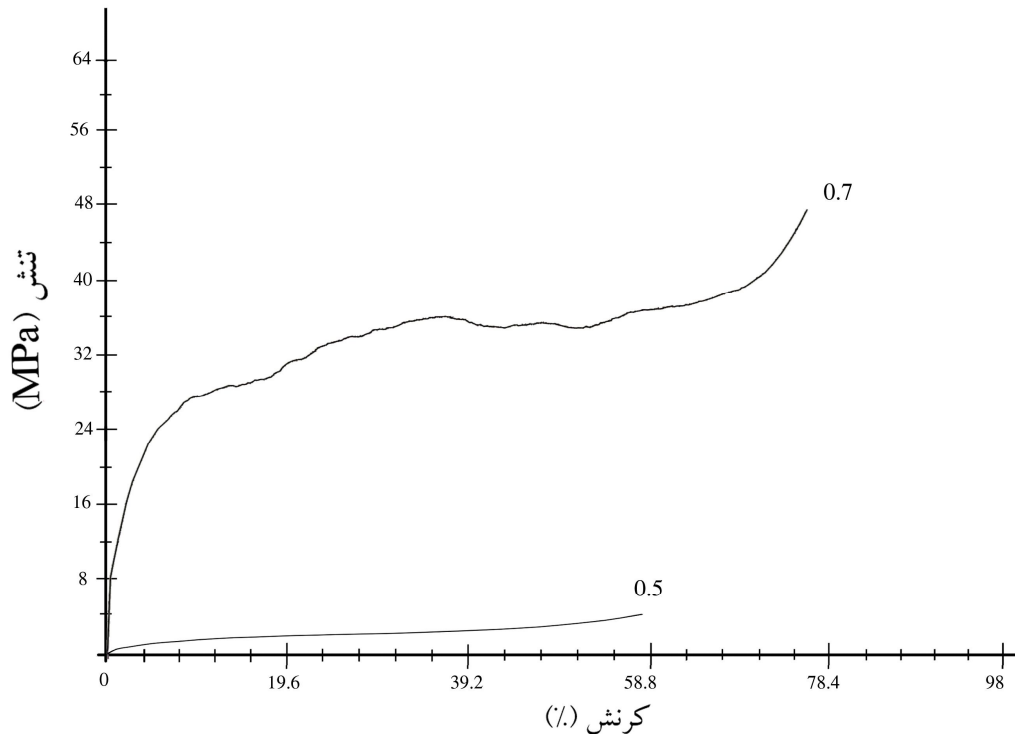
به منظور تهیه ی نمونه ها ابتدا پلی یول در قالب ریخته شده و سپس پودر TiO_2 به آن افزوده گردید. این مخلوط به مدت 2 دقیقه با دستگاه همزنی با سرعت 500rpm به منظور پخش همگن ذرات همزده شد. پس از اختلاط کامل ذرات، ایزوسیانات به مخلوط اضافه گردیده و به مدت تقریباً 10 ثانیه با سرعت 500rpm هم زده می شود. پس از این عملیات فوم شروع به شکل گرفتن می کند. پس از ایجاد فوم به مدت 12 ساعت برای پخت کامل زمان داده می شود.

پس از این مرحله، نمونه ها با ابعاد مورد نظر برای تست فشار از داخل آن بریده می شود. در این تحقیق جهت اعمال بار در تست فشار، هم راستای جهت رشد فوم می باشد.

نتایج و بحث

مقایسه دو نسبت پلی یول / ایزوسیانات (iso/poly)

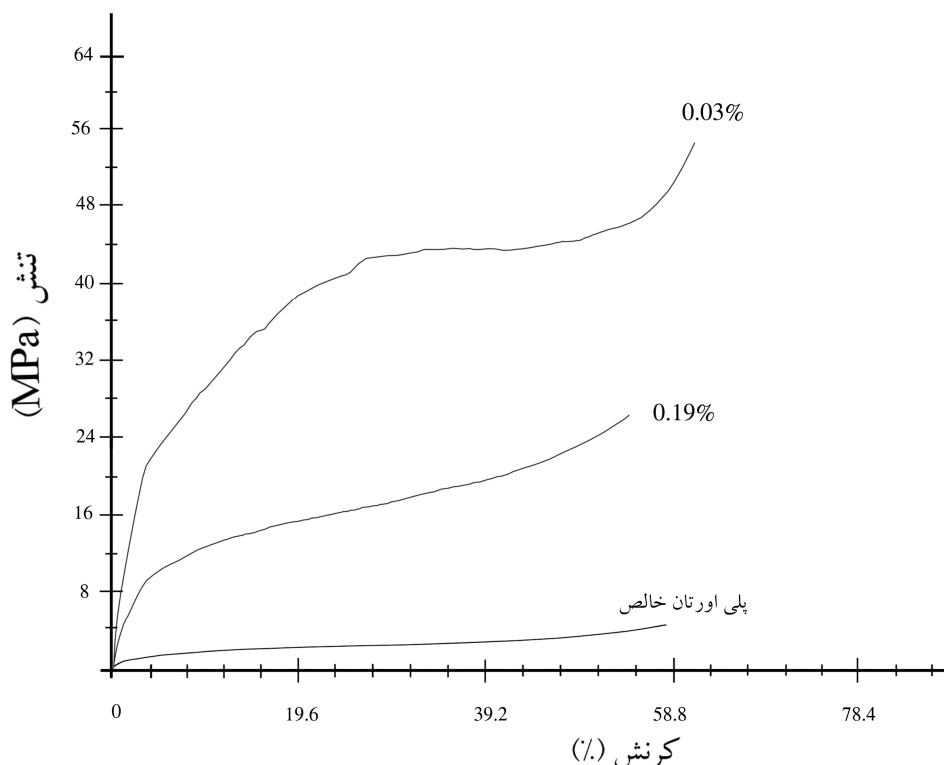
برای تعیین دو نسبت مناسب از iso/poly، نسبت های مختلفی از این دو ماده تهیه شد. مشاهده گردید که با افزایش این نسبت به تدریج نمونه ها افزوده می شود و حتی در نسبت های بالاتر از 2 منجر به تخریب نمونه در اثر انقباض ناشی از پخت می شود. از طرفی دیگر با کاهش این نسبت تا حدود 0.2 میزان پلی یول در سیستم به شدت افزایش یافته و منجر به نرمی زیاد و عدم پخت کامل نمونه می شود. به همین منظور نسبت 0.5 برای رسیدن به نمونه های نرم تر و نسبت 0.7 برای نمونه های تردتر انتخاب شد. افت نسبتا زیادی در نمودار فشاری نمونه های 0.5 نسبت به نمونه های 0.7 مشاهده می شود که دلیل این امر به پلی یول اضافی موجود در سیستم مرتبط می شود (شکل 2). پس از انجام واکنش، ایزوسیانات به طور کامل مصرف شده و تولید زنجیره های پلی اورتان و ساطع شدن گاز CO₂ می کند. پلی یول اضافی بین شبکه های تشکیل شده ی پلیمری محبوس شده و استحکام پلیمر را به شدت کاهش می دهد. همچنین در اثر ضعیف بودن دیواره ها به علت وجود پلی یول مایع اضافی در شبکه، گاز CO₂ تولیدی می تواند از دیواره ها عبور کرده و درصد حجمی حفرات را کاهش دهد.



شکل 2) مقایسه دو نسبت ترکیبی ایزوسیانات به پلی یول برابر 0.5 و 0.7

تأثير ذرات نانو TiO_2 بر استحکام فشاری نسبت ترکیبی 0.5

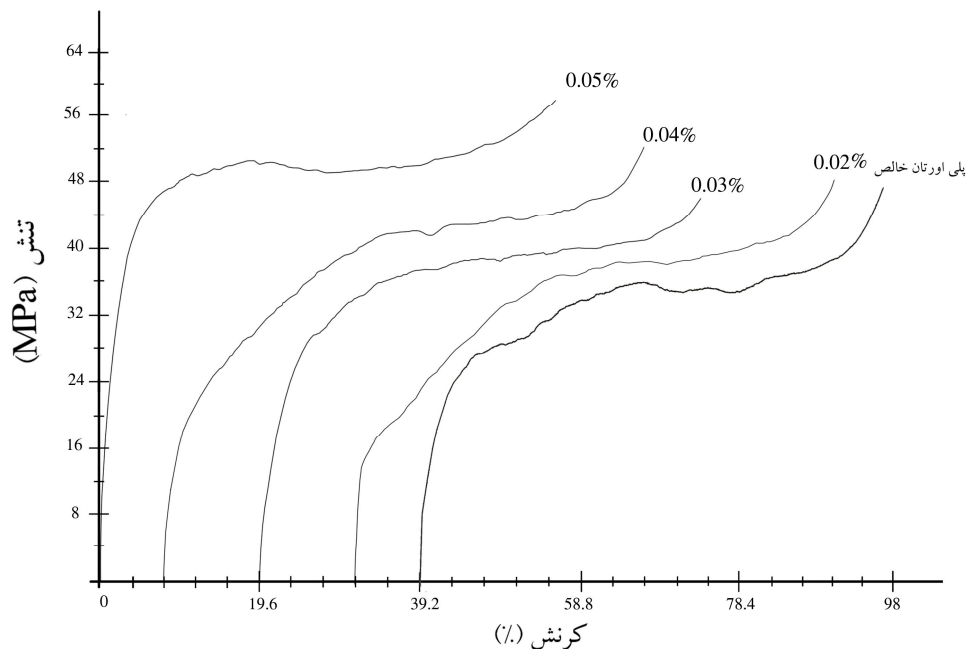
به منظور بررسی تاثیر ذرات نانو TiO_2 بر روی فوم پلی اورتان با نسبت ایزوسیانات به پلی یول معادل 0.5، ذرات نانو TiO_2 با مقادیر 0.03% و 0.2% درصد وزنی با ترکیب مخلوط شد. با توجه به نمودارهای به دست آمده، مشاهده می شود که اختلاف زیادی در استحکام فشاری نمونه های تقویت شده با 0.03% درصد وزنی نانو TiO_2 نسبت به نمونه های بدون ذرات تقویت کننده وجود دارد. این شرایط بیانگر این است که ذرات به خوبی در ابعاد نانو در زمینه پخش شده است و نقش استحکام دهی دیواره ها صورت گرفته است. استحکام ناشی از این ذرات در دیواره های سلولی باعث مقاومت در برابر فشردن سلول ها می شود. همچنین این عامل استحکام تسلیم نمونه ها را افزایش داده است؛ که بوجود آمدن ناحیه الاستیک در تمودارها، گویای این مطلب است. با توزیع مناسب ذرات نانو در زمینه پلیمری مکان های جوانه زنی حباب افزایش یافته و سلول های شکل گرفته نهایی بیشتر می شود. با افزایش تعداد سلول ها تغییر فرم با تنش نسبتاً ثابت افزایش می یابد و نیز به علت افزایش استحکام دیواره ها این تغییر فرم در تنش های بالاتر صورت می پذیرد. همچنین اختلاف نسبتاً زیادی بین دو حالت 0.2% و 0.03% وزنی وجود دارد که نشان دهنده افت استحکام ناشی از افزودن بیش از اندازه ذرات تقویتی می باشد. وجود بیش از اندازه از ذرات نانو منجر به کلوخه شدن آن ها شده و از تاثیر تقویت کنندگی آن می کاهد. در این حالت، کلوخه ها مکان های مناسبی برای جوانه زنی و رشد ترک بر روی دیواره ها می گردد. درصدی از ذرات که در ابعاد نانو باقی مانده و در زمینه ی پلیمری پخش شده اند تا حدودی باعث افزایش استحکام فوم می شود (شکل 3).



شکل 3) منحنی های تنش-کرنش فشاری ناشی از تقویت فوم با ترکیب نسبی 0.5 بوسیله دو درصد مختلف از ذرات نانو TiO_2

تاثیر ذرات نانو TiO_2 بر استحکام فشاری نسبت ترکیبی 0.7

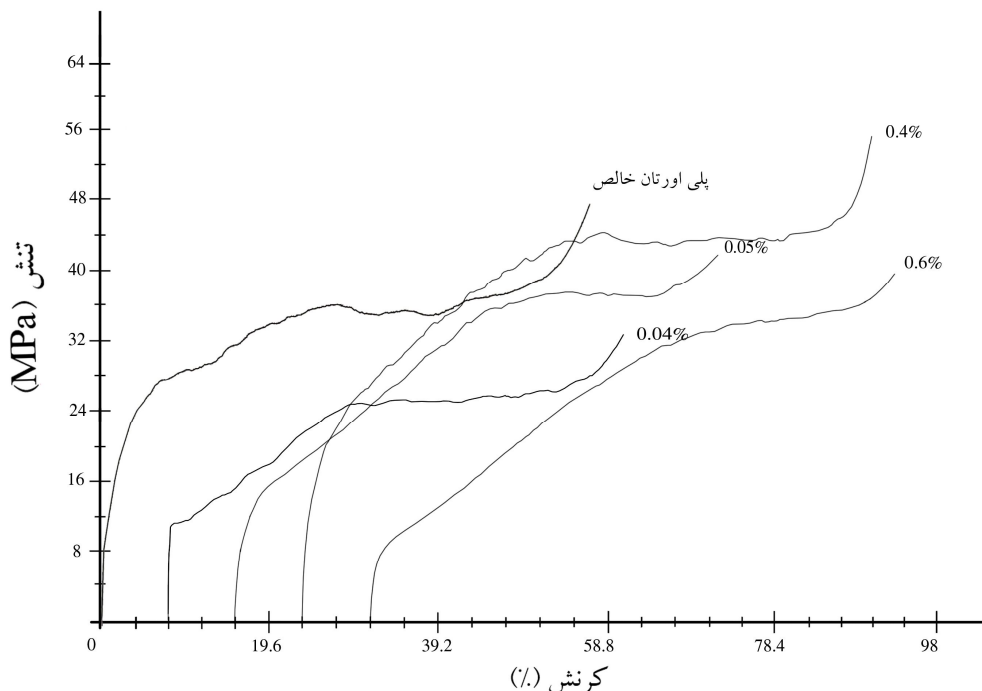
برای مشخص شدن تاثیر ذرات نانو TiO_2 بر روی خواص فشاری فوم با ترکیب ایزوسیانات به پلی یول با نسبت 0.7، ذرات نانو TiO_2 به میزان 0.02%، 0.03%، 0.04%، 0.05% درصد وزنی به این ترکیب افزوده شد. با توجه به نمودارهای فشاری مرتبط با این نمونه ها، می توان با افزایش درصد ذرات، یک روند افزایشی در استحکام فشاری مشاهده کرد؛ به طوری که نمونه تقویت نشده کمترین استحکام فشاری، و نمونه با 0.05 درصد وزنی پودر نانو TiO_2 بیشترین استحکام فشاری را به دست آورده است (شکل 4). با توجه به نمودارها مشخص می شود که نرخ افزایش استحکام در نسبت ایزوسیانات به پلی یول برابر 0.7 کمتر از نسبت 0.5 می باشد. در نسبت 0.5 با افزودن 0.03 درصد وزنی پودر نانو TiO_2 ، استحکام فشاری در حدود 11 برابر شده است اما در نسبت 0.7 و همچنین با میزان پودر 0.03 درصد وزنی، این افزایش در حدود 1.2 برابر شده است. این امر به استحکام اولیه ی فوم ها با دو ترکیب مختلف باز می گردد. از آنجایی که استحکام فوم با نسبت 0.7 تقریباً 7.5 برابر استحکام نسبت 0.5 می باشد، تاثیر پذیری آن از یک میزان پودر نیز بسیار کمتر می باشد. در نسبت ترکیبی 0.7 مشاهده می شود که ابتدا میزان کرنش با افزایش میزان پودر در ناحیه ی تخریبی به تدریج کاهش می یابد. با افزایش میزان پودر، مکان های جوانه زنی حباب بیشتر شده و منجر به افزایش میزان کرنش می شود. از طرف دیگر با افزایش میزان پودر، استحکام دیواره ها افزایش یافته و از کرنش پذیری فوم کاسته می شود. در نسبت 0.7 مشاهده می شود که ابتدا مکانیزم افزایش استحکام دیواره ها بر میزان جوانه زنی غالب می باشد که با افزایش پودر به بیش از 0.03 درصد وزنی این روند تغییر می کند و مکانیزم غالب جوانه زنی حباب، و به دنبال آن افزایش کرنش می باشد.



شکل 4) رفتار فشاری فوم پلی اورتان با نسبت ترکیبی 0.7 تقویت شده با درصد های وزنی مختلف از ذرات نانو TiO_2

تأثير ذرات میکرونی TiO_2 بر استحکام فشاری نسبت ترکیبی 0.5

به علت بالاتر بودن استحکام فشاری فوم پلی اورتان با نسبت ترکیبی اولیه ی 0.7 نسبت به 0.5، این نسبت برای تحقیق تاثیر ذرات میکرونی بر خواص فشاری فوم در نظر گرفته شد. به منظور بررسی تاثیر ذرات میکرونی TiO_2 بر روی فوم پلی اورتان با نسبت ترکیبی ایزوسیانات به پلی یول برابر 0.7، درصد های وزنی 0.04، 0.05، 0.4 و 0.6 انتخاب گردید. با توجه به نمودارهای فشار به دست آمده مشاهده می شود که استحکام فشاری با افزودن ذرات تا 0.053 درصد وزنی تغییر چندانی نکرده و با افزودن 0.4 درصد وزنی افزایش 20 درصدی در استحکام فشاری حاصل می شود (شکل 5). با افزایش میزان پودر تا 0.6 درصد وزنی استحکام تا میزان استحکام فوم پلیمری کاهش می یابد. ماکزیمم استحکام حاصل از طریق افزودن پودر میکرونی معادل استحکام ماکزیمم حاصل از افزودن ذرات نانو می باشد اما تفاوت موجود در میزان کرنش حاصل است. تمایل کلوخه ای شدن در ذرات میکرونی به مراتب کمتر از ذرات نانو می باشد که این امر توزیع مناسب تر ذرات میکرونی را به همراه دارد؛ در نتیجه جوانه زنی حباب به شکل همگن تری صورت می پذیرد و این خود منجر به بهبود مورفولوژی و افزایش کرنش پذیری می شود.



شکل 5) رفتار فشاری فوم پلی اورتان تقویت شده با درصدهای وزنی مختلف از ذرات میکرونی TiO_2

نتیجه گیری

با استفاده از نسبت های ترکیبی ایزوسیانات به پلی یول برابر 0.5 و 0.7 و همچنین اعمال مقادیر مختلفی از پودر های نانو TiO_2 و میکرو TiO_2 به این ترکیب ها، فوم هایی با خواص فشاری مختلف حاصل شد. با مقایسه بین برآمدهای حاصل از این شرایط، نتایج ذیل حاصل شد:

با افزایش میزان ایزوسیانات در ترکیب اولیه ی فوم، استحکام فشاری فوم افزایش می یابد و با افزایش پلی یول از تردی فوم کاسته می شود. نسبت بهینه ی ایزوسیانات به پلی یول در این نوع فوم پلی اورتان صلب، 0.7 می باشد. استحکام فشاری فوم با نسبت ترکیبی 0.5 در 0.03 درصد وزنی از پودر نانو TiO_2 نسبت به فوم بدون ذرات تقویت کننده به شدت افزایش می یابد. در مقداری بیش از این درصد وزنی به علت کلوخه ای شدن ذرات استحکام کاهش می یابد.

با افزایش میزان پودر نانو TiO_2 به فوم با نسبت ترکیبی 0.7 به تدریج استحکام فشاری افزایش می یابد. بالاترین استحکام حاصل در 0.05 درصد وزنی از پودر نانو TiO_2 حاصل شد. ذرات میکرونی به علت توزیع بهتر در ترکیب اولیه ی پلی یول و ایزوسیانات که دارای ویسکوزیته ی نسبتا بالایی هستند منجر به افزایش استحکام در حد استحکام حاصل از نانو ذرات می شود. استحکام حاصل از میکرو ذرات با درصد وزنی 0.4 با استحکام حاصل از نانو ذرات با درصد وزنی 0.05 یکسان و تقریبا برابر 5.2 MPa می باشد.

مراجع

- [1] M.C. Saha, Md.E. Kabir and S. Jeelani, "Enhancement in thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticles", *Materials Science and Engineering A* 479 (2008) 213–222
- [2] L. James Lee *, Changchun Zeng, Xia Cao, Xiangming Han, Jiong Shen and Guojun Xu," Polymer nanocomposite foams", *Composites Science and Technology* 65 (2005) 2344–2363
- [3] Fabrice Saint-Michel, Laurent Chazeau and Jean-Yves Cavaille, "Mechanical properties of high density polyurethane foams: II Effect of the filler size", *Composites Science and Technology* 66 (2006) 2709–2718
- [4] Goangseup Zi,1, Byeong Min Kim, Yoon Koog Hwang and Young Ho Lee, "An experimental study on static behavior of a GFRP bridge deck filled with a polyurethane foam", *Composite Structures* 82 (2008) 257–268
- [5] Hassan Mahfuz, Vijaya K. Rangari, Mohammad S. Islam and Shaik Jeelani, "Fabrication, synthesis and mechanical characterization of nanoparticles infused polyurethane foams", *Composites: Part A* 35 (2004) 453–460
- [6] C. J. Benning, *Introduction in Polymeric Foams*, 1969, New York, Wiley-Interscience of John Wiley and Sons.