

تهیه پلی یورتان باروش پلیمر شدن امولسیون

Polyurethanes from Emulsion Polymerizations

By: J. M. Lambert, J. M. Lenhoff, D.D. Solomon.

Polymer Preprints Vol. 30 No. 2 1989

ترجمه: مهندس سیدمجیدی تقی زاده

واژه‌های کلیدی:

پلیمر شدن امولسیون، گرماسنجی روشی تفاضلی، ازدیاد طول تا پاره شدن، پلی یورتان

مقدمه
پلی یورتانها به عنوان یک دسته از مواد پلیمری ساختارها و خواص گوناگونی دارند [1,2,3]. با انتخاب درست ایزوسیاناتها، قطعه نرم و افزاینده زنجیر، پلیمرهایی با طیف نامحدودی از خواص، از قبیل: سختی، رفتار داخلی، خواص مکانیکی و خواص سطحی به دست می آید. بنابراین با این محدوده وسیع از خواص ماده، پلی یورتانها در صنایع متنوعی مانند اتومبیل سازی، مراقبتهای بهداشتی، نساجی و فضائی کاربرد زیادی پیدا کرده اند.

در این مقاله مختصری در مورد تهیه پلی یورتان باروش پلیمر شدن امولسیونی توضیح داده شده است و همین بر شرفن مزایای این روش نسبت به روش توده ای، پاره ای از خواص این گونه مواد با هم مقایسه شده اند.

Key Words:

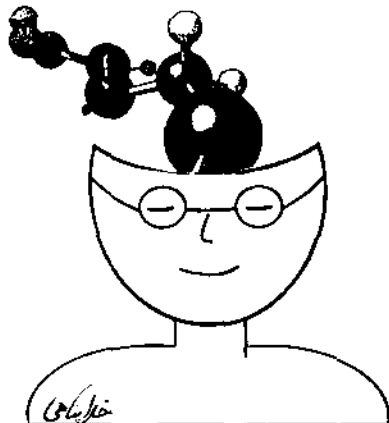
Emulsion Polymerization, Differential Scanning Calorimetry, Elongation to Break, Polyurethane

نتیجه گیری

بسیاری از عیوب در کامپوزیتها ناشی از بی احتیاطی در طول فرایند تولید سازه می باشند معمولاً عیبهایی هستند که در فرآورده نهایی به ندرت می توان آنها را از بین برد. مهمترین عیبهایی که در طول فرایند تولید ایجاد می شوند، حبابها می باشند. تغییر مکان و جابجایی آنها در داخل رزین هنوز در دست مطالعه و بررسی است. با این حال، از طریق آزمایشها و محاسبات متعدد معلوم شده است که وقتی درصد حجمی این حبابها در حدود ۳ باشد، تحول قابل توجهی در خواص مکانیکی کامپوزیت به وجود نمی آید. همان طور که اشاره شد، شرایط ایجاد حبابها متأسفانه کم نیستند و حتی از طریق الیاف شکسته، الیاف جابجا شده، فراوانی یا کمبود رزین، رطوبت و گرما تشکیل می شوند. در ضمن هوا، رطوبت، آب و دیگر عناصر ناشناخته می توانند در آنها نفوذ کنند.



- [1] Sabbaghi Hamid, Thesis, Composite Materials Technics and Applications, 1988, Rome (Italy)
- [2] Kardos J. L., Dudukovic M. P., and Dave R., Epoxy Resins and Composites, Advances in Polymer Science, 1980
- [3] ANSI/ASTM D 2734 - 70, Standard Test Methods for Void Content on Reinforced Matrix
- [4] Altman und Rimmel K. H., Friedrichshafen, Scandens und Reparaturbetrachtungen für Faserverstärkte, Kunststoff stukturen an Flugzeugen, Kunststoff, 1982
- [5] Davis H. E., Troxell G. E., Hauck. G. F. W, Testing of Engineering Materials. 4th Ed., 1982
- [6] Introduction to Composite Materials, Tecnomac Publishing Co., 1980, PP. 330 - 342
- [7] Gill, R. M. Carbon Fibers in Composites
- [8] Kelly A. and Rabotnov Yu. V, Handbook of Composites, Vol 4. "Fabrication of Composites"



معمولاً وقتی که عیب یا خرابی به طور عینی قابل مشاهده باشد، سازه را می توان بازسازی موضعی کرد. به طور مثال، می توان روکش محافظ را تعویض یا حبابهای سازه را با نوعی گریس پر کرد. در صورتی که حاشیههای سازه ورقه ورقه شده باشند می توان با ترکیبات رزین که دارای ویسکوزیته کمتری است یک فاز پلیمر شدن موضعی ایجاد و به این ترتیب سازه را تعمیر کرد.

در بسیاری موارد بعد از شناسایی عیب و ارزیابی شدت اثر آن، مراحل بخت و پلیمر شدن به طور موضعی بر روی سازه اعمال و به این ترتیب از تکرار این مراحل بر روی کل سازه جلوگیری می شود. البته یادآوری این نکته لازم است که مسلماً راه حل هایی از این قبیل برای همه عیبها و همیشه مفید نیستند.

هنگامی که در یک سازه کامپوزیتی درصد حبابهای خالی قابل توجه باشد، عملاً این سازه قابل تعمیر و استفاده نیست؛ به ویژه در شرایطی که این حبابها در داخل رزین (یا ماتریس) باشند؛ همچنین وقتی که گروهی از الیاف در ماتریس شکسته باشند مقاومت سازه به طور چشمگیری کاهش می یابد و چنین عیبی در کامپوزیت به هیچ وجه قابل چشم پوشی یا تعمیر نیست.

بنابر این عیبهای خاصی چون درصد بالای الیاف شکسته یا حباب در سازه هیچ گونه راه حل مطلوب برای تعمیر و بازسازی ندارند.

مسئله تعمیر و بازسازی یک کامپوزیت از نظر اقتصادی بسیار پراهمیت است و قبل از انجام هر کاری در نظر گرفتن میزان هزینه این تعمیرات ضروری است. در ارتباط با نوع سازه، به طور معمول وقتی هزینه تعمیر ۶۰ درصد قیمت سازه نو باشد، این تعمیر با صرفه نیست. با این حال تصمیم در مورد تعمیر یا تعویض سازه در هر موردی متفاوت است. به هر صورت کیفیت تعمیر عیب را به طرق زیر می توان بررسی کرد:

- ارزیابی و اثبات ناحیه تعمیر شده بوسیله روش غیر مخرب؛
 - نمونه برداری ناحیه مورد تعمیر و ارزیابی بوسیله روش مخرب؛
 - ارزیابی مدت دوام سازه که بعد از تعمیر قابل انتظار است.
- با توجه به مطالبی که در اینجا مورد بحث قرار گرفت، اشاره می شود که خرابی در یک کامپوزیت و به طور کلی سرچشمه بروز آن از طرف کارخانه سازنده همیشه ذکر می گردد، این اطلاعات در صورت امکان آسیب پذیری زودرس سازه را کاهش می دهند.

در هر حال، برای جلوگیری از بروز عیب می توان نکات زیر را رعایت کرد:

- بررسی کامل طرح سازه؛
- شناسایی محل احتمالی بروز عیب و نوع آن قبل از ایجاد هر گونه خرابی؛
- کنترل دقیق و تعمیرات دستی؛
- جمع آوری اطلاعات کافی در مورد مراحل مختلف فرایند تولید [1,4].

معمولاً پلی یورتانها در حلال و یا توسط واکنش توده سنتز می شوند [4, 2]. کاربرد حلال معمولاً مستلزم خارج کردن آن بعد از تکمیل واکنش است، مگر اینکه در کاربردهای پوشش دهی به عنوان حامل از آن استفاده شود. از سوی دیگر در سنتز توده ای، مشکل مربوط به حلال وجود ندارد ولی در ارتباط با گرانی و اتلاف حرارت مشکلاتی ایجاد می شود. در این مقاله جزئیات مربوط به سنتز و خصوصیات اساسی پلی یورتانهای حاصل از پلیمر شدن امولسیون بحث می شود. با استفاده از این روش پلی یورتانهای متنوع در شکل ذرات کوچک تولید می شود. این روش پلیمر شدن بر بسیاری از محدودیتهای پیش گفته غلبه می کند. در حالی که خواص مکانیکی و فیزیکی مطلوب را به پلی یورتان می بخشد. محصول عمل ذرات ریزی هستند که برای پوششها و به عنوان مواد پرکننده ستون کروماتوگرافی گاز و مایع مورد استفاده قرار می گیرند.

تجربه آزمایشگاهی

مواد

در یک نوع پلیمر شدن امولسیون نمونه مواد زیر مورد استفاده قرار می گیرند:

۴ و ۴ - دی فنیل متان دی ایزوسیانات (MDI)

ترتان ۲۹۰۰ (T-2900)

بوتان دیول

سدیم دودسیل سولفات

پلی وینیل پیرولیدون

آب یونزدا شده

تولون

روش سنتز پلیمر

به یک مخلوط کن آزمایشگاهی مقدار ۲۵۰ میلی لیتر آب یونزدا شده، ۰/۲ گرم سدیم دودسیل سولفات و ۲/۵ گرم پلی وینیل پیرولیدون اضافه می شود. در ظرف جداگانه ای مقدار ۲۰۰ میلی لیتر تولون به ۳۵/۰۰ گرم از ماده ۲۹۰۰، T-۱۲/۱۱، ۱۲/۱۱ گرم بوتان دیول و ۵۰/۸۹ گرم MDI (۲۰٪ مولی اضافه یعنی ایزوسیانات با اندیس ۱۲۰) اضافه می گردد. محلول تولون حدود ۱۰ ثانیه به شدت هم زده می شود تا واکنش دهنده ها همگن شوند. سپس محلول تولون سریعاً به محلول آبی که شدیداً در مخلوط کن در حال هم خوردن است، اضافه می شود. این امولسیون سفید شیری به مدت ۲ تا ۵ دقیقه هم می خورد. در این مرحله یک پلیمر با وزن مولکولی پایین بوجود می آید که می تواند به عنوان پوشش به کار رود. یا امولسیون را می توان به یک بالون ته گرد یک لیتری مجهز به همزن برای واکنش بعدی انتقال داد. بالون ته گرد حاوی ۲۰۰ میلی لیتر آب یونزدا شده اضافی و مجهز به نوعی همزن، دماسنج، سر تقطیر با مبرد است. امولسیون ضمن هم خوردن شدید تا ۸۵°C گرم می شود به طوری که محلول هم جوشی

(آزوتروپ) آب / تولون به وجود می آید. تولون با این روش از ذرات ریز پلی یورتان خارج می شود. وقتی تولون خارج شد برای جلوگیری از تجمع ذرات همراه با هم زدن واکنش تا دمای آب یخ سرد می شود. ذرات کوچکتر از ۱۰ میکرون به وسیله سانتریفوژ و ذرات بزرگتر توسط صافی جداسازی می شوند. پلی وینیل پیرولیدون و سدیم دودسیل سولفات به وسیله شستشوی مکرر ذرات با آب یونزدا شده خارج می گردند. سرانجام ذرات به وسیله هوا در دمای پائین (۲۵°C) در آون هوای فشرده یا آون خلأ خشک می شوند.

شناسایی پلیمر

● ۱ - آنالیز حرارتی

گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) پلی یورتانهای که از پلیمر شدن توده ای و امولسیونی تهیه شده بودند با استفاده از DSCN اجرا شد. نمونه ها با سرعت ۱۰°C/min در اتمسفر بی اثر گرم می شوند.

● طیف بینی مادون قرمز

طیفهای مادون قرمز عبوری پلی یورتانهای گوناگون به وسیله نوعی طیفسنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) جمع آوری شدند. طیفها از نمونه داخل حلال یا از فیلم نازک داخل قرصهای نمک به دست آمدند.

● میکروسکوپی الکترون پویشی (SEM)

اندازه ذرات توسط نوعی SEM تعیین شده نمونه با قرار دادن یک قطره از ذرات شسته شده، که هنوز در آب بوده در محل نمونه گذاری SEM به دست آمد و در هوا خشک شد.

● خواص مکانیکی

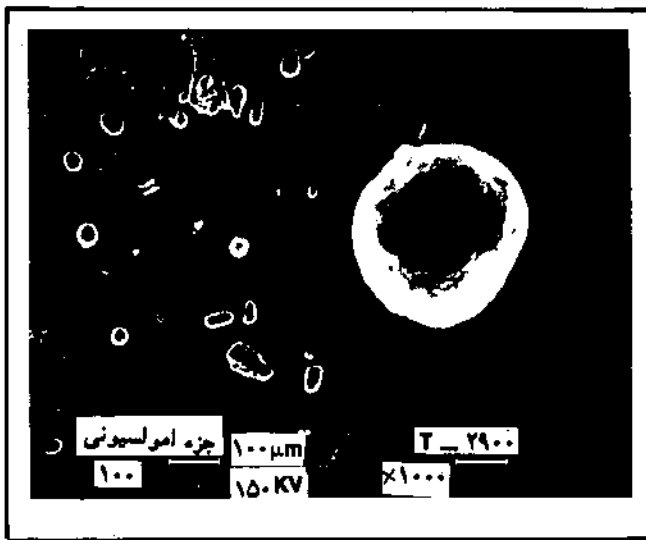
خواص مکانیکی با استفاده از دستگاه اندازه گیری استحکام کششی (Instron) که با سرعت ۳۰ $\frac{cm}{min}$ حرکت می کند اندازه گیری شد. نمونه های دمبلی شکل بلند به طور ۱۱/۲۵cm از فیلمهای ریخته گیری دی متیل استامید با استفاده از نوع IV قالب استاندارد ASTM بریده شده اند. فیلمها پیش از آزمون به مسنّت ۴۰ ساعت در دمای ۲۳°C در رطوبت نسبی ۵۰٪ شکل گرفتند.

نتایج و بحث

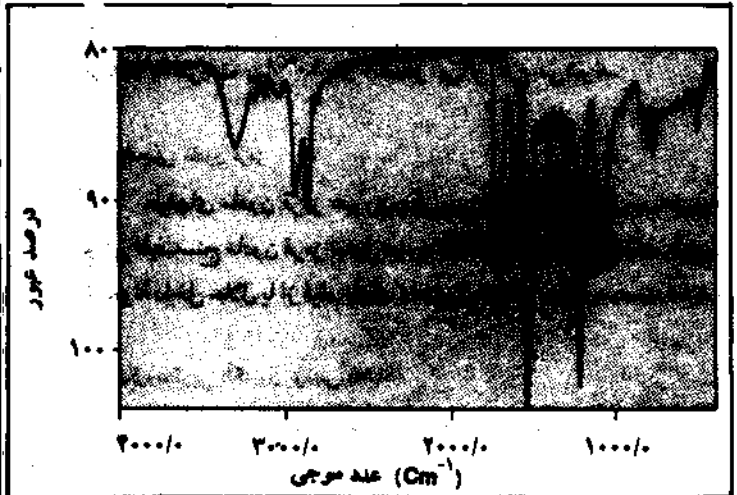
هر چند پلی یورتانهای تهیه و شناسایی شده که گزارش آنها در اینجا آمد به خودی خود نوظهور نیستند بلکه روش تهیه آنها جدید است. پلی اتر یورتانهایی که به وسیله روشهای پلیمر شدن امولسیونی مزبور سنتز شده اند، به دلیل اینکه در یک محیط آبی تهیه شده اند، غالب هستند. معمولاً آب به شدت با گروههای ایزوسیانات متیلن دی ایزوسیانات واکنش می دهد که در نتیجه با تولید عوامل آمین اضافی از MDI پلیمری با وزن

مولکولی پایتتر به دست می‌آید. در مورد مذکور این مسئله مشاهده نشد. پلی‌یورتانهای گوناگونی که به وسیله روش امولسیون سنتز شدند در جدول ۱ آمده است. این جدول شامل فرمولبندهایی برای مجموعه‌ای از پلی‌یورتانهای است که وزن مولکولی پلی‌ال آنها از ۶۵۰ دالتون تا ۲۹۰۰ دالتون می‌باشد.

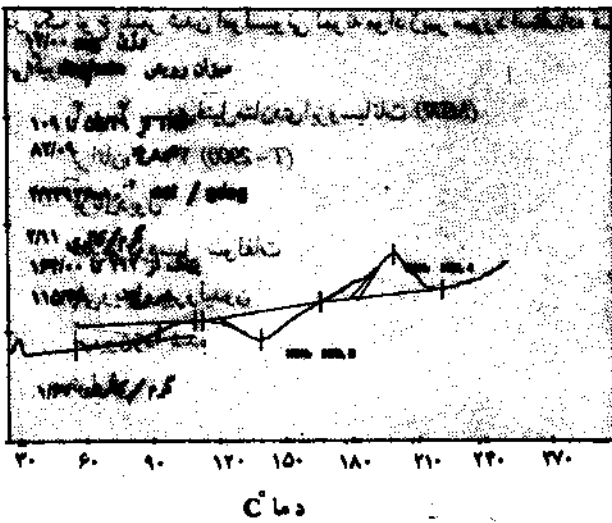
شکل ۱ - طیفهای IR پلی‌یورتان E19 که به روش امولسیون تهیه شده است را نشان میدهد. این طیف، مشخصه‌ی یکی از پلی‌یورتانها با این فرمولبندی است. نکته مهم شکاف پیکهای کربونیل در ۱۷۰۶ تا 1778cm^{-1} است که یک کربونیل‌یورتان و کربونیل اوره‌ای را نشان می‌دهد. وجود بعضی اتصالات اوره جای تعجب ندارد چرا که حتی در واکنشهای توده‌ای به علت واکنش سریع MDI با هر نوع رطوبت موجود، چنین اتصالاتی به وجود می‌آیند.



شکل ۲: میکروگراف SEM حاصل از پلی‌یورتان E18



شکل ۱: طیف IR حاصل از پلی‌یورتان E19



شکل ۳: طیف DSC حاصل از پلی‌یورتان E12

جدول ۱: فرمولبندی پلی‌یورتانهای سنتز شده به روش امولسیونی

ردیف	نوع پلی‌یورتان	وزن مولکولی پلی‌ال	نسبت اوره	نسبت اوره	نسبت اوره
۶۳	E12	۲۹۰۰	۰/۲۲	۰/۷۸	۱/۲
۷۵	E15	۶۵۰	۰/۲۹	۰/۷۱	۱/۲
۷۵	E16	۱۰۰۰	۰/۲۰	۰/۸۰	۱/۲
۷۵	E19	۲۰۰۰	۰/۱۰	۰/۹۰	۱/۲
۷۸	E18	۲۹۰۰	۰/۰۷	۰/۹۳	۱/۲

شکل ۲ - یک میکروگراف SEM مربوط به پلی‌یورتان E18 است. این میکروگراف اندازه ذرات پلی‌یورتان را نشان می‌دهد که تا حدود ۱۰ میکرون و دارای شکل یکسانی هستند. همچنین تعدادی از تجمعهای ذرات کوچک را نیز نشان می‌دهد.

یک DSC نمونه شکل ۳ - برای پلی‌یورتان E12 نشان داده شده است. این DSC ویژه در 92°C یک دمای انتقال شیشه‌ای، در 139°C یک یک‌مینیم گرم‌مازا مربوط به تبلور قطعه سخت و در 198°C یک ماکسیم گرم‌گیر مربوط به ذوب قطعه سخت را نشان می‌دهد.

خواص کششی پلی‌یورتان E18 و یک پلی‌یورتان تهیه شده به روش توده که فرمولبندی یکسانی دارند در جدول ۲ آورده شده است. این پلی‌یورتانها بر پایه پلی‌ال $T=1000$ هستند. اگرچه پلی‌یورتان حاصل از روش توده مقاومت کششی بالاتری نسبت به پلی‌یورتان امولسیونی دارد ($11,000\text{ Psi}$ در مقابل $7,000\text{ Psi}$). اما درصد ازدیاد طول تا پارگی آنها خیلی نزدیک بهم است.

in Biomaterials and Clinical Applications, Ed. A. Pizzoferrato, P. Marchetti, A. Ravaglioli, and A. Lee, Page 621, Elsevier Pub., (1987)
 [4] G. Odian, "Principles of Polymerization" Second Ed., Chapter 2, Wiley - Interscience, NY, (1981).
 [5] K. Sibrell and K. Caidwell, and J. Andrade, "Inverse Gas Chromatography as a Method For Exploring Surface Properties of Biomaterials", Presentation at the 63rd Colloid and Surface Science Symposium, Seattle, (1989).

جدول ۲ خواص مکانیکی پلی یورتانهای سنتز شده به روش امولسیون و توده

نمونه	وزن مولکولی پلیمر	مقاومت کششی (MPa)	مدول الاستیک (گرسون)
E16	۱۰۰۰	۷,۰۰۰	۲۴۰
Bulk	۱۰۰۰	۱۱,۰۰۰	۳۱۰

نتیجه گیری

این روش پلیمر شدن امولسیون یک راه سنتزی برای تولید پلی یورتانها در اختیار می گذارد که بر بسیاری از محدودیتهای ذاتی انواع دیگر واکنشها غلبه می کند. مسائل گرانیابی آنها و اتلاف حرارت در واکنشهای توده ای دیگر در اینجا وجود ندارد. در پلیمر شدن امولسیون، آب به طور مؤثر حرارت ایجاد شده به وسیله تشکیل پلی یورتانها را از بین می برد. همچنین در این پلیمر شدن گرانیابی در حد گرانیابی آب نگه داشته می شود. اگرچه تولوئن در این واکنشها به عنوان حل کننده مونومرها و برای یک شکل کردن ذرات حاصل به کار می رود ولی برای پلی یورتان نهایی حلال مناسبی نیست. درصد کل جامدات نیز در تولوئن (۳۳٪) از مقدار معمول که در یک پلیمر شدن محلول به کار می رود بیشتر است. استحکام کششی و درصد ازدیاد طول این پلی یورتانها نیز قابل قبول و قابل مقایسه با موارد مشابهی است که از روش توده تهیه شده اند. این پلیمر در صورتی که به حالت امولسیون یا به صورت ذرات کوچک مجزا باقی بمانند، برای پوشش یا به عنوان مواد پرکننده ستون کراماتوگرافی مایع یا گاز مورد استفاده قرار می گیرند [5]. در آینده کارهای دیگر در این زمینه مربوط به سنتز انواع پلی یورتانها (سیلوکسان پلی یورتانها، پلی یورتان آورده ها و غیره) و شناسایی آنها ارائه خواهد شد.



REFERENCES

- [1] A. Noshay and J. McGrath, "Block Copolymers: Overview and Critical Survey", Part 2, Academic Press (1976)
- [2] R. Zdrahala, D. Solomon, D. Lentz, and C. McGary, Jr., "Thermoplastic Polyurethanes. Materials For Vascular Catheters", In Polyurethanes In Biomedical Engineering II, Ed. H. Planck, I. Syre, M. Dauner and, G. Egbars, Page 1, Elsevier Pub., (1987)
- [3] R. Zdrahala, D. Solomon, D. Lentz, and C. McGary, Jr., "Thermoplastic Polyurethanes. Hydrophilic - Hydrophobic Balance"

