



تصویر ۱ - پروفسور اتو بایر و فوم پلی اورتان

در خلل جنگ جهانی دوم، لاستیک بسیار گران و کمیاب بود و از این رو نیاز فراوانی به جایگزینی لاستیک وجود داشت. پلیاورتان ها در این دوران توانستند با جایگزینی در جهان شناخته شوند. در جنگ کاربردهای متنوعی برای پلی اورتان ها به خصوص در زمینه پوشش، پیدا شد.

در دهه ۱۹۵۰ چسب، الاستومر و فوم های سخت پلی اورتان مورد استفاده قرار گرفت. چند دهه بعد فوم های انعطاف پذیر پلیاورتان نیز مورد استفاده قرار گرفت. امروز زندگی ما و پلی اورتان ها گره خورده و در هر کجا آنها را میبینیم. جهان بدون وجود پلی اورتان ها قابل تصور نیست. [۴]

### ۳- کاربردها:

### ۱-۳- ورزش:

در ورزش از پلی اورتان ها برای ساخت کفشهای مخصوص دوییدن استفاده میشود زیرا انعطاف پذیری خوبی دارد. علاوه بر این در ساخت سایر لوازم ورزشی مثل توب فوتبال، تشك های جودو و... کاربرد دارد. از پلی اورتان ها در ساخت وسائل اسکی نیز استفاده می شود. زیرا این وسایل باید علاوه بر قدرت مکانیکی مناسب، توانایی کار در دمای پایین را داشته باشند. سطوح زمین دو و میدانی نیز با پوششی از پلی اورتان ساخته میشود. پلی اورتان در کنار گرانول های لاستیک خرد شده پوشش را ایجاد میکند. ذرات لاستیک به وسیله پلی اورتان کنار هم قرار میگیرند. [۱]



بردیا ایراجیان

دانشجوی کارشناسی رشته کارشناسی  
مهندسی پلیمر دانشگاه تهران

### چکیده:

پلی اورتانها، دسته ای از ترکیبات هستند که در ساختار آنها گروه کاربامات دیده می شود. این مواد از واکنش دی ایزوسیانات و پلی ال (polyol) موجود می‌ایند. علاوه بر این دو جز اصلی، مواد دیگری برای افزایش سرعت، بهبود خواص رئولوژیکی، مکانیکی و شیمیایی به آنها افروده میشود. این مواد بسته به کاربرد محصول (فوم، چسب، پوشش و...) اضافه میشود.

در ابتدا به تاریخچه و کاربردهای پلیاورتانها میپردازیم و سپس مواد مورد استفاده را موردن بررسی قرار میدهیم. سپس مورد نیاز و قابل اندازه گیری برای کنترل میزان مواد را بررسی میکنیم. این پارامترها در کنترل کیفی محصولات بدست آمده نیز مفید است. در نهایت روند محاسبات مورد نیاز برای فرمولاسیون را بررسی میکنیم.

### ۱- مقدمه:

پلی اورتان ها پلیمرهایی هستند که در زنجیر اصلی آنها گروه کاربامات (-NHCO<sub>2</sub>) قرار دارد. این پلیمر ها از واکنش بین یک دی ایزوسیانات و پلی اول ایجاد می شود. خواص مکانیکی این مواد میتواند با تغییر شرایط تولید و مواد به کار رفته، تغییر کند.[۱] در کنار این مواد از یک کاتالیزور هم استفاده می شود. استفاده از انواع پلی اول و ایزوسیانات خواص منحصر به فردی به پلیمر میدهد و از این رو کنترل خواص ممکن است. [۲] این پلیمرها به خاطر خواص مکانیکی مناسب و مقاومت در برابر ترک شناخته میشوند. بسیاری از خواص آنها به خاطر ساختار کوپلیمری و در نتیجه آن جدایی فازی آنهاست. [۳] این پلیمرها به صورت گستره در عایق بندی ساختمان ها، پوشش دهی سطوح، چسب، پلاستیک های جامد و لوازم ورزشی کاربرد دارد. [۱]

### ۲- تاریخچه:

کشف پلی اورتان ها به دهه ۱۹۳۰ باز میگردد. پروفسور اتو بایر (تصویر ۱) این پلیمرها را کشف کرد. انواع مختلفی از پلی اورتان وجود دارد که از نظر ظاهری کاملاً با هم متفاوتند. همین موضوع سبب تولید محصولات متنوعی میشود.

این پلیمر، یک پلیمر مناسب برای کارهای زیستی است. بسته به فرم فیزیکی، به دو شکل الاستومر ترمopoپلاستیک و فوم (سخت و نرم) مورد استفاده قرار میگیرد و اولین کاربرد زیستی و تجربی پلی اورتان در سال ۱۹۶۰ بود. در این زمان الاستومری به نام **Biomer** برای کاربرهای قلبی عروقی معرفی شد.<sup>[۵]</sup>

### ۲-۳- زیستی:

پلی اورتان های زیست پایا (**biostable**) در ایمپلنت های پزشکی و قطعات پزشکی کاربرد فراوانی دارد. علاوه بر این در ساخت سُند، گرفت (**graft**) های عروقی و بالن های کمکی قلب قابل استفاده است. آخیرا از پلی اورتان های تجزیه پذیر در بدن استفاده میشود. این پلیمر ها به اجزای بی خطر تبدیل شده و از آنها برای پیوند زدن بافت ها، چسب بافتی و دارورسانی استفاده میشود.<sup>[۳]</sup>

(non-reactive) و غیر واکنش دهنده (**reactive**) تقسیم میشوند. انواع پوشش های پلی اورتانی به دو شکل تک جزئی و دو جزئی استفاده می شود.

دو جزئی: این پوشش ها با واکنش پلی ایزوسیانات و پلی ال یا پلی آمین تشکیل می شود.

تک جزئی: این دسته در حضور رطوبت، اکسیژن یا حرارت سخت میشوند.<sup>[۸]</sup>

در جدول ۱ انواع پلیاورتان بر اساس نوع واکنش پذیری و در جدول ۲ انواع پلیاورتان بررسی شده است.

### ۳-۳- ساخت و ساز:

خواص زیر، منجر به موثر بودن استفاده از پلی اورتان برای حفاظت از بتن است:<sup>[۶]</sup>

- چسبندگی مناسب
- استحکام کششی خوب
- انعطاف پذیری
- سختی
- مقاومت در برابر ساییدگی
- مقاومت در برابر حلال و روغن
- مقاومت در برابر اوزون و نور UV

استفاده از فوم های سخت پلی اورتان برای عایق بندی دیواره ها و سقف منازل یکی از مهم ترین کاربردهای آن است. در خانه های امریکایی استفاده از این عایق منجر به صرفه جویی در انرژی به میزان ۵۶٪ می شود. علاوه بر عایق حرارتی، میتواند عایق صدا هم باشد. اسپری فوم های پلی اورتان درزگیری مناسب و ضد آب است که برای عایق بندی استفاده می شود و میتواند فضاهای خالی را پر کند. فوم های سلول بسته پلی اورتان میتوانند عایق رطوبت و هوا نیز باشد.<sup>[۷]</sup>

### ۴-۳- رنگ و پوشش:

تکنولوژی رنگ های پلی اورتانی به دو گونه واکنش دهنده

سیستم	نوع	توضیحات
واکنش دهنده	کوره ای	این دسته بسیار شبیه مواد ۲ جزئی است. این دسته ترکیب ایزوسیانات و پلی آل هاست که گروه های ایزوسیانات آن در دسترس نیست. بنابراین محصول پایدار است. در اثر حرارت گروه های حفاظت کننده جدا شده و واکنش پخت انجام می شود.
راکش دهنده	رطوبتی	رنگ های جامد پلی اورتان که ۱۰٪ کل پوشش های پلی اورتانی را تشکیل میدهند، جز این دسته هستند.
غیر واکنش دهنده	غیر ایزوسیاناتی	این دسته پلی ایزوسیانات هایی با جرم مولکولی بالا و تعداد کم گروه ایزوسیانات هستند. واکنش با رطوبت منجر به تشکیل پیوند های اوره شده و پخت انجام می شود. این دسته تنها ۵٪ رنگ های پلی اورتانی را تشکیل میدهند.

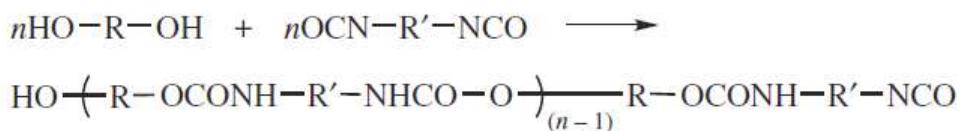
جدول ۱ - انواع پلی اورتان بر اساس ماهیت واکنش [۸]

پلی اورتان ترمопلاستیک	محافظ کیبرد لپ تاپ، لایه بیرونی گوشی و لوازم الکتریکی، وسایل ورزشی، وسایل پزشکی، صفحه و پروفیل
پلی اورتان انعطاف پذیر	لایه زیری فرش، کمد، اجزای داخلی ماشین، بسته بندی، نانو کامپوزیت ها
پلی اورتان سخت	عایق های صوتی و حرارتی
یونومر پلی اورتان	قلب مصنوعی
پلی اورتان پخش شده در آب	پوشش، چسب، درزگیر

جدول ۲- انواع پلی اورتان و مثال هایش [۹]

#### ۴- شیمی پلی اورتان ها:

ساخت پلی اورتان ها با تشکیل یک گروه کاریامات (اوره) بین یک ایزوسیانات و پلی آل انجام می شود. (واکنش ۱)



واکنش ۱:

علاوه بر این آب هم امکان واکنش دارد. افزودن آب منجر به تولید اوره و گاز کربن دی اکسید می شود. گاز کربن دی اکسید به

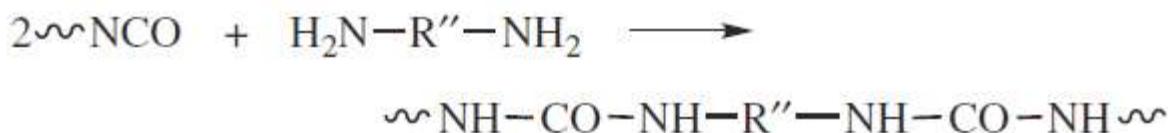
عنوان یک عامل دمنده، موجب تشکیل فوم می شود. فوم بدست امده انعطاف پذیر است. برای ساخت فوم های سخت از حلال هایی با نقطه جوش پایین مثل فلوئورو تری کلرو متان استفاده میشود. (واکنش ۲)

### واکنش ۲:



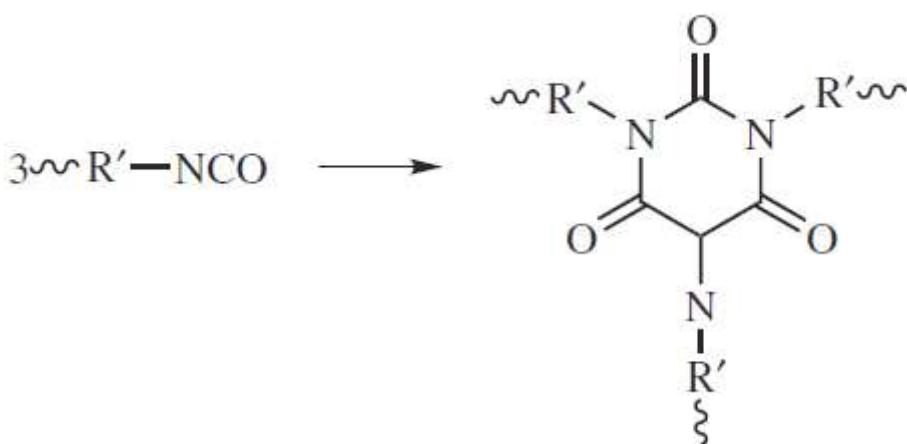
گروه ایزوسیانات میتواند با گروه آمینی هم واکنش دهد و ترکیباتی شامل گروه اوره ایجاد کنند. پلی اورتان های تجاری شامل گروه های اورتانی و اورهای است. (واکنش ۳)

### واکنش ۳:



علاوه بر این، گروه های ایزوسیانات توانایی تشکیل تریمر هایی به شکل زیر دارند. تشکیل این تریمر ها منجر به انجام بسیاری از واکنش های کراس لینک و شاخه دار شدن میشود. (واکنش ۴) [۱۰]

### واکنش ۴:



واکنش به خاطر عدم اختلاط مناسب فاز پلی ال و قطبی، با فاز دی ایزوسیانات و غیر قطبی کند است. بنابراین از کاتالیست های بازی یا فلزی، برای تسريع انجام این واکنش ها استفاده می شود. این مواد منجر به ایجاد برهمکنش مساعد تری بین ایزوسیانات و پلی ال میشوند. [۹]

## ۵- مواد مورد استفاده:

### ۱-۵- پلی ایزوسیانات ها:

#### ۱-۱-۵- متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات (MDI):

این ترکیب، یک ایزوسیانات آروماتیک و ارزان است. به صورت خالص و یا سایر مشتقات مورد استفاده قرار میگیرد. MDI به آرامیو در دمای اتاق دیمر می شود. [۱۱] در جدول ۳ انواع مختلف MDI بررسی شده است. در بازار ایران MDI پلیمری رایج است.

نوع ایزوسیانات	عاملیت	حالت فیزیکی	کاربرد
MDI مونومری			
MDI خالص	۲	جامد با نقطه ذوب ۳۷ درجه	پریلیمرهای انعطاف پذیر چسب های ۱ جزئی چسب های ترموپلاستیک چسب های پایه حلالی
اصلاح شده MDI			
پری پلیمر اصلاح شده با اورتان	۲	مایع روشن و شفاف زرد رنگ	چسب های دوجزئی انعطاف پذیر چسب های ترموپلاستیک چسب های پایه حلالی
پری پلیمر اصلاح شده با آلوفونات	۲	مایع روشن و شفاف زرد رنگ	چسب های دوجزئی انعطاف پذیر
پری پلیمر اصلاح شده با اورتومین	۲.۱۵	مایع روشن و شفاف زرد رنگ	چسب های دوجزئی انعطاف پذیر چسب های پایه حلالی
MDI پلیمری			
درجہ پلیمریزاسیون کم	۲.۱-۲.۵	مایع قهوه ای	نیمه انعطاف پذیر، فوم های دوجزئی
درجہ پلیمریزاسیون بالا	۲.۶-۳	مایع قهوه ای	چسب های تک جزئی سخت چسب های چوب چسب های ساختمانی دوجزئی

[۱۱]- جدول ۳- انواع ایزوسیانات MDI

### ۱-۵-۲- تولئن دی ایزوسیانات: (TDI)

معمولًا این ترکیب به فرم دو ایزومر ۲،۴ و ۲،۶ وجود دارد. نمونه تجاری شامل %۸۰ ایزومر ۲،۶ و %۲۰ ایزومر ۲،۴ است. اگرچه نسبت ۳۵ به ۶۵ هم موجود است. دو گروه ایزوسیانات، واکنش پذیری متفاوتی دارند. سرعت واکنش گروه اول ۸ برابر سرعت واکنش گروه دوم است. TDI پری پلیمرهایی با ویسکوزیته کمتر نسبت به MDI ایجاد میکند.[۱۱]

این ترکیب در اثر تابش نور خورشید ترکیبات پیچیده کینونی ایجاد کرده که منجر به زرد شدن آن میشود.[۱۲]

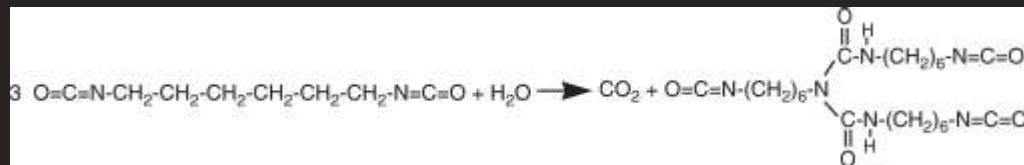
### ۱-۵-۳- MDI هیدروژن دار شده (HMDI)

این ایزوسیانات آلیفاتیک، همان MDI هیدروژن دار شده است. ویژگی مهم این ایزوسیانات پایداری مناسب در برابر هیدرولیز و تابش نور است. سرعت واکنش این ایزوسیانات نسبت به ایزوسیانات های آروماتیک کمتر است.[۱۳]

### ۱-۵-۴- هگزامتیلن دی ایزوسیانات (HDI)

این ترکیب به فرم تریمر به نام بیورت به صورت تجاری موجود است. بیورت حاصل واکنش این ایزوسیانات با آب است. تشکیل فیلم انعطاف پذیر از ویژگی های مهم این ماده است. (واکنش ۵)[۱۲]

واکنش ۵:



## ۱-۵-۵- ایزوفورون دی ایزوسیانات (IPDI)

این ایزوسیانات به صورت گستره دار رنگ و پوشش ها استفاده می شود. از آن برای ساخت پلی اورتان پخش شده در آب استفاده می شود. مقاومت بالایی در برابر شرایط جوی دارد و برای ساخت پوشش های شفاف و شیشه ای از آن استفاده می شود.  
[۱۴]

## ۱-۶- جمع بندی:

در جدول ۴ مقایسه های ایزوسیانات های آلیفاتیک و آروماتیک آورده شده است. در جدول ۵ ساختار آنها را مشاهده می کنید.

انواع ایزوسیانات	
آلیفاتیک	آروماتیک
<p>این دسته به عنوان پوشش و رنگ استفاده می شوند. سرعت واکنش کمتری دارند و وقتی رنگ و ظاهر اهمیت داشته باشد، از آنها استفاده می شود. پایداری بالایی در برابر UV دارند.</p>	<p>به خاطر گروه های آروماتیک در برابر نور پایدار نیستند و زرد رنگ می شوند. بنابراین از این دسته در لایه های زیرین استفاده می شود. این دسته قیمت کمتری دارند</p>

آلیفاتیک	آروماتیک
 IPDI	 TDI
 HMDI	 MDI
 HDI	

جدول ۵- ساختار ایزوسیانات های رایج

## ۲-۵- پلی ال:

سه نوع پلی ال برای ساخت پلی اورتان ها استفاده می شود:

(1) پلی اتر

(2) پلی استر

(3) پلی ال های آکریلیاتی

آکریلاتها و پلی استرها قیمت بالاتری دارند و برای ساخت پوشش های مقاوم تر استفاده می شوند. کیفیت پوشش پلی اورتان همچنین به میزان گروه های هیدروکسیل نیز وابسته است.

## ۲-۵-۱- پلی اترها:

پلی اتر ها از واکنش اپوکسید ها در کنار آغازگر (معمول آنیونی) بوجود می آیند. آغازگر و ساختار اپوکسید از عوامل تاثیر گذار در خواص آنهاست.<sup>[۸]</sup> پلی اکسی پروپیلن گلایکول ها (PPG) از جمله پر کاربرد ترین این مواد هستند. این مواد به صورت مایعات آمورف با ویسکوزیته پایین و جرم مولکولی های مختلف به فروش میرسد.<sup>[۱۱]</sup>

## ۲-۵-۲- پلی استرها:

از واکنش تراکمیاسید چند عاملی با الکل چند عاملی بوجود می آیند. این پلی ال به پلی اورتان مقاومت شیمیایی و سایشی بالاتری میدهد. اگرچه قیمت بالاتری داشته و ویسکوزیته بالا، کار با آن را دشوار می کند. دسته دیگری از پلی ال های پلی استری، پایه ای طبیعی دارند. آنها از واکنش گلایکولیز PET و یا دی متیل ترفتالات در حضور اتیلن گلایکول بوجود می آیند.<sup>[۸]</sup> برخی از پلی ال های این دسته، روغن های طبیعی هستند. مثل روغن کرجک، روغن سویا یا روغن پنبه. روغن کرجک برای ساخت فوم های سخت کاربرد دارد.<sup>[۹]</sup> پلی استر های کریستالی نقش بسیار مهمی در فرایند کریستالی شدن ایفا می کنند. پلی استر های کریستالی در پخت پلی اورتان های آبی، پلی اورتان های ترمومولاستیک و چسب های پلی اورتانی پایه حلالی کاربرد دارند.<sup>[۱۱]</sup>

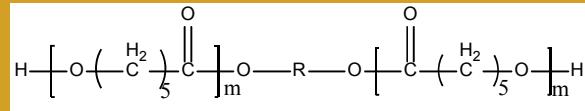
## ۲-۵-۳- آکریلاتها:

گروهی از پلیمرهای آمورف که از کوپلیمریزاسیون آکریلات ها بوجود می آیند. منبع گروه هیدروکسیل مونومرهای آکریلاتی هیدروکسیل دار مثل هیدروکسی آکریلات یا هیدروکسی آکریل متاکریلات ها هستند. این مواد عملکرد بسیار خوبی در پوشش های پلی اورتانی دارند.<sup>[۸]</sup>

در جدول ۶ ساختار چند پلی ال رایج آورده شده است. جدول ۷ به بررسی مزايا و معایب انواع پلی ال می پردازد.

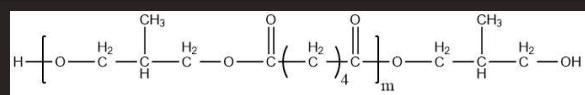
نوع پلی ال	ساختار عمومی
پلی اترها	
پلی اکسی پروپیلن (PPG)	
پلی تترامتیلن اکسید (PTMEG)	
پلی استرها	
پلی استر های کریستالی (متقارن)	
پلی هگزامتلین آدیپات	

پلی کاپرولاتون



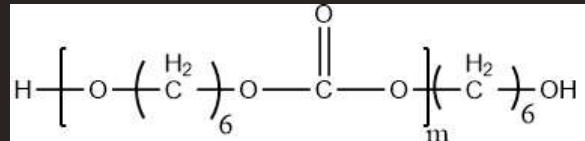
پلی استرهای آمورف (نامتران)

پلی (۲-متیل پروپان) آدیپات

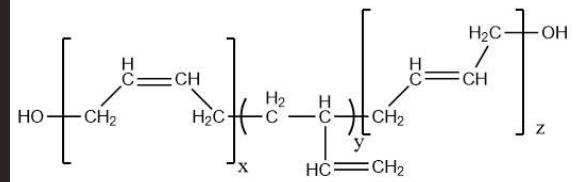


ویژه

پلی هگزامتیلن کربنات



پلی بوتادی ان



جدول ۶- ساختار چند پلی ال [۱۱]

معایب	مزایا	پلی ال
پایداری اکسیداسیونی	پایداری	پلی اتر پایه
مدول و استحکام	هیدرولیکی	پروپیلن اکسید و اتیلن اکسید
ناپایداری حرارتی	قیمت مناسب	
آتشگیری	ویسکوزیته	
	انعطاف پذیری	
ویسکوزیته	پایداری اکسیداسیونی	پلی استر آلیفاتیک
پایداری هیدرولیکی	مدول و استحکام	
ویسکوزیته	ضد حریق	پلی استر آромاتیک
انعطاف پذیری کم	مدول و سختی	
پایداری اکسیداسیونی	پایداری هیدرولیکی	پلی ال های برپایه تتراهیدروفوران
ویسکوزیته		
قیمت بالا	پایداری اکسیداسیونی	
	مدول و استحکام	
ویسکوزیته	پایداری هیدرولیکی و اکسیداسیونی، سختی	پلی ال های آکریلیکی
قیمت بالا		

پلی ال های پلی بوتادی ان	انعطاف پذیری در دمای پایین، مقاومت در برابر حلال	ویسکوزیته اکسیداسیون حرارتی (مگر اینکه هیدروژن دار شده باشد.)	قیمت بالا
--------------------------	--	---	-----------

جدول ۷- مزایا و معایب انواع پلی ال [۹]

### ۳-۵- کاتالیست ها:

نمک های قلع (IV)، دی بوتیل قلع دی لورات، از کاتالیست های رایج پلی اورتان هاست. این ترکیبات فرایند تخریب در دمای بالا را نیز تسريع میکنند. نمک های قلع (II) مثل استانوس اکتات کاتالیست بسیار مناسبیست. اما در آب به سرعت هیدرولیز شده و عملکرد خود را از دست میدهدن بیسموت نئودکانوات گزینش پذیری بالایی در تسريع واکنش هیدروکسیل و ایزوسیانات دارد. طبق آنچه انتظار میرود، واکنش آب با ایزوسیانات نیز تسريع شده و منجر به فوم شدن چسب می شود. [۱۱] برای ساخت درزگیر، پوشش و الاستومرهای پلی اورتانی، ترکیبات جیوه کربوکسیلات بسیار اثرگذارند. اگرچه سمیهستند اما به صورت گزینشی سرعت واکنش پلی ال و ایزوسیانات را تسريع میکنند. [۹]

آمین های نوع ۳ برای ترکیب های تک جزئی، مثل چسب های پخت شوند با رطوبت هوا، بسیار مناسبند. آمین های نوع ۳ به خاطر خصلت بازی بالا میتوانند واکنش های جانبی را تسريع کنند. بنابراین ویسکوزیته به سرعت بالا رفته و ترکیب ژلی میشود. [۱۱] از جمله انها TEDA، DABCO، DMEA، DMCHA است. [۹] جدول ۸ ساختار و نام کاتالیستهای آمینی را آورده است.

نام	ساختار
DABCO (تری اتیلن دی آمین) یا TEDA	
DMEA	
DMCHA	

جدول ۸- ساختار کاتالیست های آمینی

### ۴-۵- عامل گسترش دهنده زنجیر و کراس لینک:

عامل گسترش دهنده، دی آمین یا دی الهایی با جرم مولکولی کم و متقارن هستند. مشابه آنچه گفته شد با ایزوسیانات ها واکنش میدهند اما به خاطر جرم مولکولی کم، تعداد زیادی مولکول با پیوند هیدروژنی بهم متصل میشوند و سگمنت های سختی را ایجاد میکنند. [۱۱] عامل گسترش دهنده عاملیت  $f=2$  و کراس لینک کننده  $f=3$  است. این مواد برای بهبود مورفولوژی چسب، الاستومر، الیاف و سایر مشتقات پلیاورتانی استفاده میشود. به صورت کلی زنجیره پلی اورتان شامل سگمنت سخت (که از ایزوسیانات و گسترش دهنده زنجیر تشکیل شده است) و سگمنت نرم (که از پلی ال با جرم مولکولی بالا تشکیل شده و به راحتی و سادگی حرکت میکند) است. خواص فیزیکی و مکانیکی پلی اورتان با تعدیل این دو قسمت کنترل میشود. [۹]

جدول ۹ ساختار و نام چند عامل گسترش دهنده رایج را بررسی میکند.

نام	ساختار شیمیایی
دی ال ٤-بوتان دی ال	
اتيلن گلايكول	
دی اتيلن گلايكول	
٤-سيكلوهگزان دی متانول	
بيس (٢-هيدروكسي اتيل) هيدروكينون	
دی آمين	
دی اتيل تولئن دی آمين	
اتيلن دی آمين	
MCDEA	

جدول ٩ - ساختار چند عامل گسترش دهنده زنجیر [١١]

## ۵-۵- سورفکتانت:

این مواد برای بهبود خواص فوم و همچنین مواد غیر فومی استفاده می‌شوند. انواع مختلف آنها شامل کوپلیمرهای بلوکی از پلی دی متیل سیلوکسان-پلی اکسی آلان، نونیل فنول اتوکسیلات، روغن‌های سیلیکون و سایر ترکیبات آلی است. در ساخت فوم برای یکسان کردن اندازه و پایدار کردن سلول‌های فوم و امولسیون کردن مواد مایع استفاده می‌شود. در ترکیبات غیر فومی از آنها به عنوان عامل ضد فوم، آزاد کننده هوا و عامل خیس کننده استفاده می‌شود. همچنین برای اصلاح سطح (مثل جلوگیری از پوست پرتعالی شدن، از بین بردن حفرات و لکه) به کار برده می‌شوند. سورفکتانت‌ها دو دسته کاتیونی و غیر یونی دارند. کاتیونیها سطح را در برابر خوردگی شیمیایی مقاوم می‌کنند. غیر یونی‌ها غلظت بحرانی تشکیل مایسل ندارند.<sup>[۹]</sup>

سورفکتانت‌های سیلیکونی در بهبود سلول‌های فوم‌های نرم بسیار کارآمد هستند. هر چه سورفکتانت مقدار بیشتری سیلیکون داشته باشد، کشش سطحی کمتر شده و سبب تشکیل راحت‌تر حباب‌های هوا می‌شود. فوم‌های دارای سیلیکون بیشتر، حباب‌های ریزتری دارند.<sup>[۱۵]</sup>

## ۶-۶- حلال:

حلال برای کاهش ویسکوزیته و بهبود فرایند پذیری استفاده می‌شود. نباید با ایزووسیانات واکنش دهنده. مقدار آب حلال نباید از 500 ppm بیشتر باشد. استرها، کتونها، اتر استرها و ترکیبات آلیفاتیک یا آروماتیک قطبی با نقطه جوش بین ۵۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی گراد، حلال‌های رایجی هستند.<sup>[۸]</sup>

سینتیک پخت پلی اورتان بسیار تحت تاثیر حلال است. قطبیت و تشکیل پیوند هیدروژنی از عوامل موثر هستند. حلال گاه میتواند منجر به افزایش سرعت و گاه منجر به کاهش سرعت شود.<sup>[۱۶]</sup>

## ۷-۶- عوامل همتراز کننده (Leveling Agent):

عامل همتراز کننده وظیفه بهبود خواص جریانی سیستم را برعهده دارد. آنها سبب پرشدن خلل و فرج و یکسان شدن سطح پوشش می‌شوند. از جمله آنها میتوان به موارد زیر اشاره کرد:

- سلولز استات بوتیرات
- رزین‌های آکریلیکی با جرم مولکولی پایین
- پلی وینیل استات
- کوپلیمر PVC و پلی وینیل استات
- برخی رزین‌های اوره ای

سیلیکون، سیالات پلیمری و افروندنی‌های شیمیایی فلئور دار میتوانند در کاهش کشش سطحی و بهبود پوشش دهی اثر گذار باشند.<sup>[۸]</sup>

## ۷-۵- عوامل غلیظ کننده (Thickening Agent):

کوپلیمرهای وینیل استات و وینیل کلرید، سیلیکای رسوب کرده و بنتونیت میتواند برای غلیظ کردن مفید باشند. برای افزایش ویسکوزیته میتوان کوپلیمر وینیل استات و وینیل کلرید را به میزان ۵% تا ۱۰% بر اساس جامد چسبنده، به پلی آل اضافه کرد. سیلیکای رسوب کرده خاصیت تیکسوتروپی ایجاد می‌کند.<sup>[۸]</sup>

جدول ۱۰ خلاصه‌ای از انواع افروندنی و مواد به همراه کاربرد آنها را بررسی کرده است.

دلیل استفاده	افزودنی
واکنش پذیری پلی اورتان و خواص پخت سگمنت های بلند که پلیمر الاستیک و نرم ایجاد میکند.	ایزوسیانات
افزایش سرعت ایزوسیانات و پلی ال، کاهش دمای واکنش	پلی ال
کاهش سختی مواد	کاتالیست
رنگ کردن پلی اورتان	پلاستیسایزر
اصلاح مولکولی و بهبود خواص مکانیکی	رنگدانه
کمک به تشکیل فوم، کنترل تولید حباب ها	کرامن لینک کننده، گسترش دهنده
کاهش قیمت و بهبود خواص (سختی، مقاومت پارگی)	عامل دمنده، سورفتکتانت
جلوگیری از آتش گیری محصول	پرکننده
کاهش سرعت دودزایی ترکیب در زمان سوختن	ضد آتش
	ضد دود

جدول ۱۰ - خلاصه افزودنی ها به محصولات پلی اورتانی [۹]

## ۶- محاسبات و اندازه گیری:

پلی اورتان از واکنش ایزوسیانات و پلی ال بدست میآید. با توجه به تنوع مواد موجود، شناسایی ساختار این مواد جهت تعیین میزان مورد استفاده حائز اهمیت است. عدد هیدروکسیل، عدد اسیدی و محتوای ایزوسیانات، از جمله پارامترهای مهم برای این کار هستند. [۱۷]

### ۶-۱- عدد هیدروکسیل (Hydroxyl Value):

عدد هیدروکسیل عبارت است از مقدار پتانسیم هیدروکسید (میلی گرم) مورد نیاز برای خنثی کردن اسید حاصل از استیله کردن ۱ گرم ماده. برای محاسبه عدد هیدروکسیل استانداردهای مختلف وجود دارد که در جدول ۱۱ بررسی شده است.

منبع	عنوان	استاندارد
[۱۸]	تعیین عدد هیدروکسیل اسید های چرب و روغن ها	ASTM D1957-86(2001)
[۱۹]	تعیین عدد هیدروکسیل با استیله کردن توسط استیک اسید	ASTM E222-10
[۲۰]	تعیین عدد هیدروکسیل برای پلی ال پلی اورتان ها	ISO 14900:2017

جدول ۱۱ - استانداردهای سنجش عدد هیدروکسیل

به صورت کلی با افزودن استیک اسید در حضور پیریدن به ماده، گروه های هیدروکسیل استیله شده و استیک اسید آزاد میشود. اسید در حضور شناساگر فنول فتالثین با محلول سدیم هیدروکسید، تیتر می شود. [۱۹]

### ۶-۲- عدد اسید (Acid Value):

بیانگر میزان گروه های کربوکسیلیک اسید در یک رزین آکریلیک، پلی استر آکریلاتی یا مخلوط آنهاست. به صورت میلی گرم KOH به ازای هر گرم نمونه بیان می شود. نمونه در حلال تولوئن/اتانول ۵۰ درصد حجمی، حضور فنول فتالثین، با محلول KOH تیتر می شود. [۱۷] برای سنجش این عدد نیز استانداردهای مختلف وجود دارد که در جدول ۱۲ بررسی شده است.

منبع	عنوان	استاندارد
[۲۱]	میزان اسید در روغن های معدنی	DIN 51558-1
[۲۲]	عدد اسید در استر متیل اسید چرب	BS EN 14104:2021
[۲۳]	عدد اسید در محصولات نفتی	ASTM D664-18e2
[۲۴]	تعیین عدد اسید و بازی پلی آل ها	ASTM D4662-20
[۲۵]	تعیین عدد اسیدی برای پلی آل های پلی اتری	ASTM D7253-16

جدول ۲۱- استاندارد های سنجش عدد اسید

### ۳-۶- محتوای ایزوسیانات (Isocyanate Content)

به صورت گرم گروه های ایزوسیانات در ۱۰۰ گرم نمونه بیان می شود. نمونه با محلول دی بوتیل آمین خشک در تولوئن مخلوط می شود. آمین اضافه با محلول HCl خنثی می شود. [۱۷] استانداردهای اندازه‌گیری این عدد در جدول ۱۳ آورده شده است.

منبع	عنوان	استاندارد
[۲۶]	تعیین محتوای ایزوسیانات	ISO 14896:2009
[۲۷]	تعیین میزان گروه های ایزوسیانات در ایزوسیانات های آروماتیک	ASTM D5155-01
[۲۸]	میزان گروه های اورتانی در پری پلیمرها یا مواد	ASTM D2572-19

جدول ۳۱- استاندارد های سنجش محتوای ایزوسیانات

### ۴-۶- محاسبات تئوری:

به صورت تئوری میتوان فرض کرد تمامی گروه های هیدروکسیل پلی آل در واکنش استیل دار شدن شرکت میکنند. همچنین محاسبه محتوای ایزوسیانات با توجه به ساختار به صورت تئوری قابل محاسبه است. جدول ۱۴ و ۱۵ به صورت تئوری این مقدار را به ترتیب برای چند دی آل و پلی آل و ایزوسیانات محاسبه کرده است.

عدد هیدروکسیل (تئوری) (mgKOH/g)	مقدار هیدروکسیل در ۱ mol/g	جرم مولکولی (g/mol)	چگالی (g/cm³)	نام
۱۸۰۴.۴۱۴	۰.۰۳۲۲	۶۲.۰۷	۱.۱۱	اتیلن گلایکول
۱۰۵۵.۴۰۹	۰.۰۱۸۸	۱۰۶.۱۲	۱.۱۲	دی اتیلن گلایکول

۷۴۵.۸۲۱۴	۰.۰۱۳۳	۱۵۰.۱۷	۱.۱	تری اتیلن گلابیکول
۱۲۴۲.۷۸۷	۰.۰۲۲۲	۹۰.۱۲	۱.۰۲	-۴،۱ بوتان دی ال
۵۶۰	۰.۰۱	۲۰۰	۱.۱۲۴	PEG200
۲۸۰	۰.۰۰۵	۳۸۰-۴۲۰	۱.۱۳	PEG400
۱۶۰- ۱۶۸*[۲۹] (مقدار تجربی و استاندارد)	۰.۰۰۲۹	جز اصلی روغن استرهای ریسیلیندیک اسید است که ٪۹۰ روغن را تشکیل میدهد.	۰.۹۵۹	روغن کرچک

جدول ۱۴ - خواص و مقادیر تئوری و تجربی عدد هیدروکسیل چند پلی ال

نام	چگالی (g/cm <sup>3</sup> )	جرم مولکولی (mol/g)	مقدار ایزوسیانات در ۱ گرم (g/mol)	محتوی ایزوسیانات g/100g) يا درصد وزنی)
MDI	۱.۲۳	۲۵۰.۲۵	۰.۰۰۸	۳۳.۵۷
MDI پلیمر شده (pMDI)	۱.۲۳	هر واحد تکرار شامل ۱ گروه ایزوسیانات است.	۰.۰۰۷۶	۳۱.۹۳ *۳۰.۸-۳۲.۸۷۷ [۳۰] (تجربی)
TDI	۱.۲۱	جرم هر واحد تکرار برابر ۱۳۱.۵ است.	۰.۰۱۱۵	۴۸.۴۲
IPDI	۱.۰۶	۲۲۲.۳	۰.۰۰۹	۳۷.۷۸
HDI	۱.۰۵	۱۶۸.۲	۰.۰۱۲	۴۹.۹۴
HMDI	۱.۰۶۶	۲۶۲.۱۷	۰.۰۷۶	۳۲۰.۴

جدول ۱۵ - خواص و مقادیر تئوری و تجربی چند ایزوسیانات

## ۷- جمع بندی:

پلی اورتان ها با توجه به تعییر ساختار مواد اولیه میتوانند کاربردهای متنوع و وسیعی داشته باشند. ایزوسیانات و پلی ال دو جز اصلی سازنده پلی اورتان ها هستند. ایزوسیانات های آلیفاتیک یا ساخت پوشش استفاده میشوند. ایزوسیانات های آروماتیک ارزان تر بوده و برای پوشش های داخلی استفاده میشوند. پلی ال انواع مختلفی دارد. ارزان ترین آنها پلی اترها هستند. استفاده از روغن های معدنی مثل روغن کرچک برای ساخت فوم های سخت رایج است. واکنش بین این ۲ جز زمان بر بوده و بنابراین از کاتالیست هایی استفاده می شود. این کاتالیست ها به صورت عمده آمین های نوع ۳ یا نمک های فلزی است. عوامل گسترش دهنده زنجیر و کراس لینک کننده منجر به تقویت خواص محصول نهایی میشوند. این مواد با جرم مولکولی کم با ایزوسیانات واکنش داده و سگمنت های سخت را ایجاد میکنند. سورفکتانت موجب توزیع یکسان هوا در فوم ها می شود. استفاده از حلال، پلاستیسایزر، ضد حریق، ضد دود، رنگ و سایر افزودنی ها به محصول ما خواص منحصر به فردی میدهد.

با توجه به تنوع ساختار ایزوسیانات و پلی ال، نیاز به تعیین میزان آنها در ترکیب داریم. برای این کار از پارامترهایی نظیر عدد هیدروکسیل و عدد اسید برای پلی ال و محتوای ایزوسیانات برای ایزوسیانات استفاده میکنیم. استانداردهای مختلفی برای این کار وجود دارد.

# منابع:

1. Laad, M.S., *Chapter 15 - Polymers in sports*, in *Polymer Science and Innovative Applications*, M.A.A. AlMaadeed, D. Ponnamma, and M.A. Carignano, Editors. 2020, Elsevier. p. 485-523.
2. *What is Polyurethane?* ; Available from: <https://polyurethane.americanchemistry.com/What-is-Polyurethane/>.
3. Heath, D.E., S.A. Guelcher, and S.L. Cooper, *1.3.2A - Polyurethanes*, in *Biomaterials Science (Fourth Edition)*, W.R. Wagner, et al., Editors. 2020, Academic Press. p. 103-107.
4. *What is polyurethane*. Available from: <https://www.polyurethanes.org/en/what-is-it/>.
5. Kohli, N., e al., *5 - Synthetic polymers for skin biomaterials*, in *Biomaterials for Skin Repair and Regeneration*, E. García-Gareta, Editor. 2019, Woodhead Publishing. p. 125-149.
6. Irfan, M.H., *Polyurethanes in the construction industry*, in *Chemistry and Technology of Thermosetting Polymers in Construction Applications*. 1998, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 123-144.
7. *Polyurethane in Building and Construction*. Available from: <https://polyurethane.americanchemistry.com/polyurethane/Introduction-to-Polyurethanes/Applications/Polyurethane-in-Building-and-Construction/>.
8. *Polyurethane Coatings: A Comprehensive Guide*. Available from: <https://coatings.specialchem.com/selection-guide/polyurethane-coatings-complete-guide>.
9. Akindoyo, J., et al., *Polyurethane types, synthesis and applications-a review*. RSC Adv., 2016. **6**: p. 114453-114482.
10. ODIAN, G., *PRINCIPLES OF POLYMERIZATION*. Fourth Edition ed.
11. Frisch, K.C., *Chapter 16 - Chemistry and technology of polyurethane adhesives* This chapter is dedicated to my father, Dr. Kurt C. Frisch (1918-2000), urethane pioneer, founder and director of the Polymer Institute-University of Detroit Mercy. In pace requiescat, in *Adhesion Science and Engineering*, D.A. Dillard, A.V. Pocius, and M. Chaudhury, Editors. 2002, Elsevier Science B.V.: Amsterdam. p. 759-812.
12. Bulian, F. and J.A. Graystone, *Chapter 3 - Raw Materials for Wood Coatings (1) – Film Formers (Binders, Resins and Polymers)*, in *Wood Coatings*, F. Bulian and J.A. Graystone, Editors. 2009, Elsevier: Amsterdam. p. 53-94.
13. Lei Jiang, Z.R., Wei Zhao, Wentao Liu, Hao Liu and Chengshen Zhu, *Synthesis and structure/properties characterizations of four polyurethane model hard segments*.
14. *Isophorone Diisocyanate (IPDI) Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2017 - 2026*. Available from: <https://www.transparencymarketresearch.com/isophorone-diisocyanate-market.html#:~:text=IPDI%20offers%20exceptional%20weathering%20resistance,polyurethane%20plastics%20and%20enamel%20coatings>.
15. Zhang, X.D., et al., *Role of Silicone Surfactant in Flexible Polyurethane Foam*. Journal of Colloid and Interface Science, 1999. **215**(2): p. 270-279.

16. Monaghan, S. and R.A. Pethrick, *Solvent Effects in Polyurethane Cure: A Model Study*. Macromolecules, 2012. **45**(9): p. 3928-3938.
17. Metrohm, *Acid value, hydroxyl value, and isocyanates in raw materials for the fabrication of plastics – Determination by automatic potentiometric titration according to various standards*.
18. International, A., *ASTM D1957-86(2001)*, in *Standard Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids (Withdrawn 2007)*. 1986: West Conshohocken, PA.
19. International, A., *ASTM E222-10*, in *Standard Test Methods for Hydroxyl Groups Using Acetic Anhydride Acetylation*. 2010: West Conshohocken, PA.
20. ISO, *ISO 14900:2017*, in *Plastics — Polyols for use in the production of polyurethane — Determination of hydroxyl number*. 2017.
21. DIN, *DIN 51558-1*, in *Testing of Mineral Oils; Determination of the Neutralization Number, Colour-indicator titration*. 1979.
22. BSI, *BS EN 14104:2021*, in *Fat and oil derivates. Fatty acid methyl ester (FAME). Determination of acid value*. 2021.
23. International, A., *ASTM D664 - 18e2*, in *Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration*. 2018.
24. International, A., *ASTM D4662 - 20*, in *Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials: Determination of Acid and Alkalinity Numbers of Polyols*. 2020: West Conshohocken, PA.
25. International, A., *ASTM D7253-16*, in *Standard Test Method for Polyurethane Raw Materials: Determination of Acidity as Acid Number for Polyether Polyols*. 2016: West Conshohocken, PA.
26. ISO, *ISO 14896:2009*, in *Plastics — Polyurethane raw materials — Determination of isocyanate content*. 2009.
27. International, A., *ASTM D5155-01*, in *Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials Determination of the Isocyanate Content of Aromatic Isocyanates*. 2001: West Conshohocken, PA.
28. International, A., *ASTM D2572 - 19*, in *Standard Test Method for Isocyanate Groups in Urethane Materials or Prepolymers*. 2019: West Conshohocken, PA.
29. Naik, S.N., et al., *Chapter 21 - Potential and Perspective of Castor Biorefinery*, in *Waste Biorefinery*, T. Bhaskar, et al., Editors. 2018, Elsevier. p. 623-656.
30. *ONGRONAT® CO 4150*. Available from: <http://www.borsodchem-pu.com/getdoc/b8096bbd-9e3e-4eaf-8647-91779652be6f/default.aspx>.