مطالعه اثر عوامل پف‌زای مختلف روی ریز ساختار و ضریب انتقال حرارت فوم سخت پلی‌یورتان

ابراهیم اسمعیل‌نژاد، مصطفی رضائی*، سعید شکوری، میرکریم رضوی

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، پژوهشکده مواد پلیمری

پیام نگار: rezaei@sut.ac.ir

چکیده

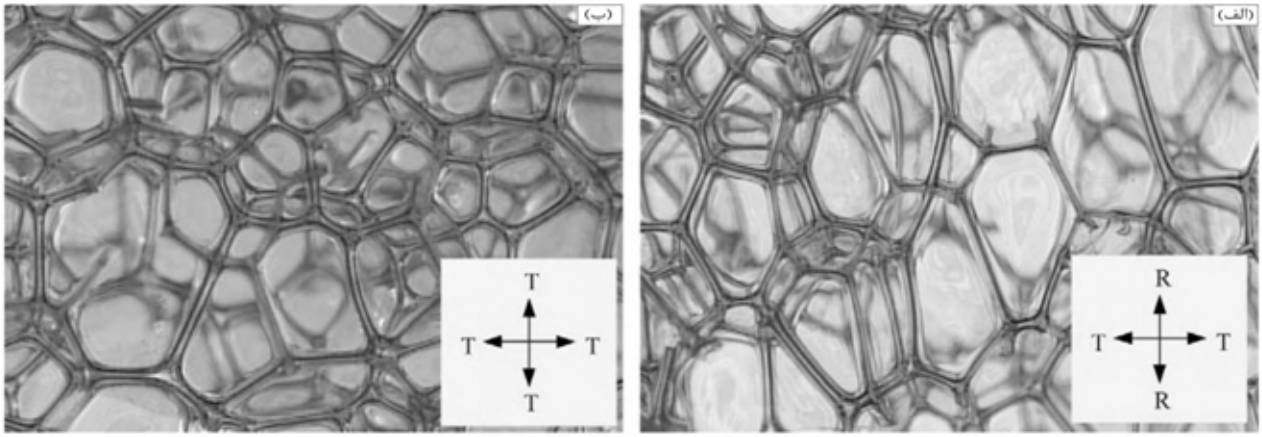
فوم‌های پلی‌یورتان کاربرد زیادی در صنعت عایق‌کاری از جمله صنایع برودتی دارند. این فوم‌ها بسته به نوع عامل پف‌زای مورد استفاده دارای خواص مختلفی می‌باشند؛ در تهیه فوم‌های پلی‌یورتان در ایران عمدتاً از عوامل کلرو فلورو کربن‌ها همانند CFC-۱۱ به عنوان عامل پف‌زا استفاده می‌شود. این عامل به شدت مخرب لایه ازن می‌باشد؛ به همین خاطر تحقیقات زیادی برای جایگزینی این عامل انجام شده و عوامل مختلفی به عنوان جایگزین پیشنهاد شده است. به عنوان مثال می‌توان به عامل HCFC-۱۴۱b اشاره کرد که میزان تخریب لایه ازن این عامل کمتر از CFC-۱۱ می‌باشد ولی دارای ضریب انتقال حرارت بالاتری نسبت به CFC-۱۱ می‌باشد. بنابراین در انتخاب عامل پف‌زای جایگزین برای عوامل مخرب لایه ازن، باید بحث افزایش ضریب انتقال حرارت عایق تولیدی از آنها مدنظر قرار گیرد و با کنترل عوامل مختلف، آن را تا حد امکان پایین نگه داشت. ضریب انتقال حرارت فوم سخت پلی‌یورتان به متغیرهای زیادی از جمله ساختار سلولی، نوع و مقدار عامل پف‌زا، زمان و دما وابسته است. ضریب انتقال حرارت فوم با کاهش اندازه سلول‌ها، کاهش می‌یابد. نحوه شکل‌گیری سلول‌ها در دو جهت موازی و عمود بر بالا آمدن فوم با هم متفاوت هستند؛ به همین دلیل خواص حرارتی فوم تولیدی، شدیداً تابع جهت خواهد بود. از طرف دیگر ضریب انتقال حرارت فوم رابطه مستقیمی با ضریب انتقال حرارت عامل پف‌زا، دما و زمان دارد. با گذشت زمان به تدریج مقدار آن افزایش می‌یابد و در نهایت به یک مقدار ثابت می‌رسد.

کلمات کلیدی: فوم سخت پلی‌یورتان، عامل پف‌زا، ضریب انتقال حرارت، ریزساختار.

۱- مقدمه

فومهای پلی‌یورتان به طور گستردهای در کاربردهای صنعتی از جمله خودرو، مبلمان، عایقکاری حرارتی ساختمانها یا سیستمهای برودتی استفاده می‌شوند و بسته به نوع کاربرد، با فرمولاسیونهای مختلف تولید می‌شوند [۳-۱]. پلی‌یورتانها پلیمرهایی هستند که دارای پیوندهای یورتانی بوده و از واکنش بین دی‌ایزوسیاناتها با پلی‌ال‌ها، عوامل فعال سطحی، عوامل پف‌زا، و به همراه کاتالیزورهای مشخص تولید می‌شوند. پلی‌ال یک پلیمر با وزن مولکولی کم با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل (پلی‌استر یا پلی‌اتر) است و دی‌ایزوسیانات غالباً ایزومری از تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI)[1] یا دی‌فنیل متان دی‌ایزوسیانات (MDI)[2] می‌باشد. واکنش اصلی بین دی‌ایزوسیانات و پلی‌ال که منجر به تولید پلی‌یورتان می‌شود، یک واکنش گرمازا است [۴، ۵]. در تولید فوم سخت پلی‌یورتان، پلیمر مربوط باید به وسیله یک عامل پف‌زا[3] حجیم شود.

1. Toluene Diisocyanate
2. Diphenylmethane Diisocyante
3. Blowing Agent



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ نوری از فوم پلی‌یورتان پفشده با CFC-۱۱ ، (الف) در جهت عمود بر بالا آمدن، و (ب) جهت بالا آمدن فوم [۱۱].

عمل پفزایی را می‌توان به صورت شیمیایی و فیزیکی انجام داد. پف کردن شیمیایی در اثر واکنش بین آب و ایزوسیانات با تولید دی‌اکسیدکربن، انجام می‌شود و پفزایی فیزیکی با استفاده از یک مایعی با نقطه جوش اندکی بالاتر از درجه حرارت محیط انجام می‌شود. حرارت حاصل از واکنش تولید پلی‌یورتان باعث تبخیر ماده پفزا و حجیم شدن پلیمر می‌شود و ساختار آن را به صورت سلولی در می‌آورد [۸-۶] .

کلروفلوروکربنها (CFCs)[1] به عنوان اصلی‌ترین عوامل پفزا در تولید فوم سخت پلی‌یورتان با سلولهای بسته، کمترین ضریب انتقال حرارت را دارا می‌باشند، اما آنها به شدت مخرب لایه ازن بوده و پتانسیل تخریب لایه ازن (ODP)[2] بالایی دارند؛ و از طرفی به دلیل بالا بودن پتانسیل زمین گرمایی (GWP)[3] جزء گازهای گلخانه‌ای محسوب می‌شوند، به همین خاطر بر طبق توافقنامه مونترال استفاده از این عوامل پفزا در کشورهای مختلف محدود شده است و با توجه به وضعیت لایه ازن در هر منطقه از جهان زمان محدودی برای استفاده از این عوامل برای هر کشوری تعیین شده است؛ به عنوان مثال استفاده از CFC-۱۱ تا سال ۲۰۱۰ در ایران مجاز است. به دنبال این امر، استفاده از هیدروکلروفلوروکربنها (HCFCs)[4] و هیدروفلوروکربنها (HFC)[5] به عنوان جایگزین پیشنهاد شد، ولی استفاده از آنها نیز محدودیتهایی به دنبال داشت، به عنوان مثال به ضریب انتقال حرارت و پتانسیل زمین گرمایی بالای آنها می‌توان اشاره کرد. استفاده از عوامل پفزای دیگری نیز پیشنهاد شدند که از آن جمله می‌توان به سیکلوپنتان اشاره کرد. اما استفاده از این عوامل باعث تغییر در ریزساختار، عملکرد فیزیکی - مکانیکی، و حرارتی فومهای تولیدی می‌شود که در ادامه این مقاله به صورت تفصیلی به آنها پرداخته خواهد شد و نتایج حاصل از فومهای پلی‌یورتان سخت تولیدی با عوامل مختلف با همدیگر مقایسه خواهند شد [۹,۱۰].

معمولاً از یک سامانه دو مرحله‌ای برای تولید فوم سخت پلی‌یورتان استفاده می‌شود [۶]. لازم به ذکر است که انواع پلی‌ال‌های در تهیه فومها و الاستومرها مورد استفاده قرار می‌گیرند که دو نوع پلی ال پلی‌اتری و پلی‌استری کاربرد زیادی دارند. برای تهیه فوم سخت عمدتاً از پلی‌ال پلی‌اتری و برای تهیه الاستومر پلی‌یورتان بیشتر از پلی‌ال پلی‌استری استفاده می‌شود. اکثر مواقع کاتالیزور و مواد فعال سطحی به صورت مخلوط با پلی‌ال وارد بازار می‌شوند.

خواص فوم پلی‌یورتان به ساختار سلولی آن وابسته می‌باشد و چون رشد سلولها یکنواخت نیست، خواص آن شدیداً تابع جهت‌گیری این سلولها است. انبساط فوم در جهت بالا آمدن[6] آن با جهت عمود بر بالا آمدن[7] متفاوت است. به عنوان مثال دو نوع ساختار متفاوت سلولی که در جهت بالا آمدن و عمود بر بالا آمدن برای فوم پلی‌یورتان با استفاده از عامل پفزای CFC-۱۱ به دست آمده است، در شکل ۱ نشان داده شده است. نسبت وزنی پلی‌ال پلی‌اتری، دی‌ایزوسیانات، و CFC-۱۱ به ترتیب ۱۰۰ به ۱۳۵ به ۳۰ است که یک نسبت وزنی رایج است و در اکثر

1. Chlorofluorocarbons
2. Ozone Depletion Potential
3. Global Warming Potential
4. Hydro Chlorofluorocarbons
5. Hydro Fluorocarbons
6. Rise
7. Transverse

صنایع تولید فوم پلی‌یورتان از این نسبت استفاده می‌شود.

با توجه به شکل ۱ ملاحظه می‌گردد که ساختار سلولها در هر دو جهت بالا آمدن و عمود بر بالا آمدن فوم غیر یکنواخت می‌باشد. میانگین اندازه سلول‌ها در جهت بالا آمدن اسفنج ۰/۷۱ mm و در جهت عمود بر آن ۰/۵۸ mm می‌باشند [۱۱]. خواص فیزیکی- مکانیکی و ضریب انتقال حرارت فوم به ساختار سلولها بستگی زیادی دارد. در این مقاله اثر خواص فیزیکی عوامل پف‌زا، دما و ریزساختار حاصل از عوامل پف‌زای مختلف روی ضریب انتقال حرارت فوم سخت پلی‌یورتان مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۲- ضریب انتقال حرارت فوم سخت پلی‌یورتان

سؤال اساسی که در اینجا مطرح می‌شود، این است که چرا فوم سخت پلی‌یورتان کاربرد زیادی به عنوان عایق حرارتی دارد. فوم سخت پلی‌یورتان به واسطه سبکی وزن، قابلیت قالب‌گیری سریع، ضریب انتقال حرارت پایین، چسبندگی بالا، و تولید آسان دارای مزایای بسیاری نسبت به سایر عایقهای حرارتی می‌باشد [۶]. در جدول ۱ مقایسه خواص عایق‌های حرارتی موجود آورده شده است.

همانطور که از اطلاعات این جدول ملاحظه می‌گردد، فوم سخت پلی‌یورتان با رویه نفوذناپذیر در مقایسه سایر عایق‌ها، دارای کمترین رسانایی گرمایی است و به عنوان بهترین عایق حرارتی برای سیستمهای برودتی مطرح است. ضریب انتقال حرارت فوم سخت پلی‌یورتان تابع نوع و مقدار عامل پفزا، اندازه سلولها، چگالی، دما، و زمان کاربری فوم

جدول ۱- مقایسه خواص عایقهای حرارتی مختلف[۶]

ماده	چگالی (m^3/kg)	رسانایی گرمایی (K.m/W)
فوم سخت پلییورتان (با رویه نفوذ ناپذیر)	۳۲	۰/۰۱۷
فوم سخت پلییورتان(با رویه نفوذ پذیر)	۳۲	۰/۰۲۲
فوم نرم پلییورتان	۱۶	۰/۰۳۵
فوم پلیاستایرن	۱۶	۰/۰۳۵
چوب پنیه با چگالی کم	۸۶	۰/۰۳۶
چوب پنبه با چگالی زیاد	۲۲۰	۰/۰۴۹
پشم شیشه	۶۵-۱۶۰	۰/۰۴۱
پشم سنگ با چگالی کم	۱۰۰	۰/۰۳۷
پشم سنگ با چگالی زیاد	۳۰۰	۰/۰۴۱

می‌باشد، که این عوامل در ادامه به طور کامل شرح داده خواهند شد [۱۲-۱۴].

۲-۱ اثر عامل پف‌زا و دما روی هدایت حرارتی فوم سخت پلی‌یورتان

علت عمده پایین بودن ضریب انتقال حرارت فوم سخت پلی‌یورتان به واسطه عامل پفزای مورد استفاده در تهیه آن است؛ در این خصوص ضرایب انتقال حرارت (k_{gas}) چندین عامل پفزای شناخته شده در

جدول ۲- خواص فیزیکی عوامل پف‌زای مختلف مورد استفاده در تولید فوم سخت پلی‌یورتان [۱۸-۱۵]

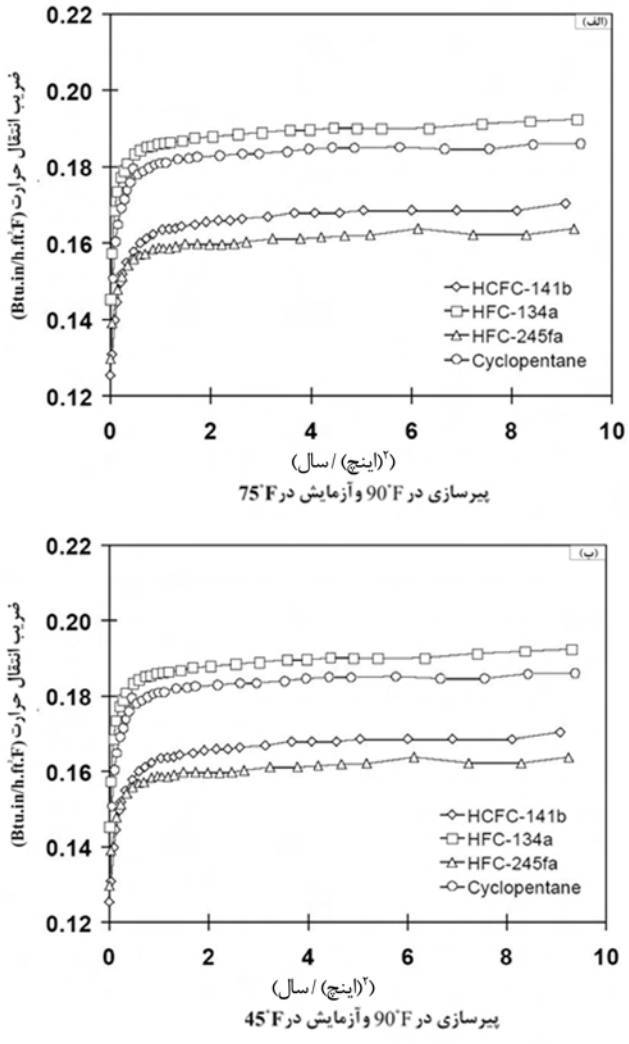
عامل پفزا	فرمول شیمیایی	نقطه جوش (C°)	k_{gas}(۲۵ °C) (mW/m.K)	ODP	GWP برای CO_2 =۱
CFC-۱۱	$CFCl_3$	۲۳/۸	۷/۸	۱	۴۰۰۰
۱۴۱b-HCFC	CH_3CCl_2F	۳۲	۱۰/۶	۰/۱۱	۶۳۰
۱۴۲b-HCFC	CH_3CClF_2	-۹/۸	۱۳	۰/۰۶۵	۲۰۰۰
۲۲-HCFC	$CHClF_2$	-۴۰/۸	۱۱/۴	۰/۰۵۵	۱۷۰۰
۲۴۵fa-HFC	$CF_3CH_2CHF_2$	۱۵/۳	۱۲/۲	۰	۸۲۰
۱۳۴a-HFC	CH_2FCF_3	-۲۶/۱	۱۴/۶	۰	۱۳۰۰
سیکلوپنتان	$(CH_2)_5$	۴۹	۱۲	۰	۱۱
نرمال‌پنتان	C_5H_{12}	۳۶	۱۵	۰	۱۱

جدول(۲) آورده شده است.

همانطور که این داده‌های جدول نشان میدهد CFC-۱۱ کمترین ضریب انتقال حـرارت را در بین عوامل پف‌زای مختلف دارا می‌باشـد. ولی این عامـل دارای ODP و GWP بالایـی می‌باشـد. با توجه بـه توافقنامه مونتـرال در خصوص جایگزینی عوامل مخـرب لایه ازن، عوامل پف‌زایی همانند سـیکلوپنتان، نرمـال پنتان، HFC-134a، و تـا محدوده زمانی مشـخص HCFC-1414b گـزینه‌های مناسـب بـرای جایگزینی CFC-۱۱ هستند که در اقصی نقاط جهان از آنها استفاده می‌شود.

اسـتفاده از عوامـل پف‌زای مختلـف، ضریب انتقال حرارت فوم سـخت پلی‌یورتـان تولیـدی از آنها را تحت تأثیر قـرار می‌دهد. تغییرات ضریب انتقال حرارت فوم سـخت پلی‌یورتان (با عوامل پف‌زای مختلف) با زمان، که عمل پیرسـازی[1] در دمای ثابـت و انجام آزمایش در دماهای متفاوت صورت گرفته اسـت، در شکل (۲) نشان داده شده است. همانطور که در این شـکل مشـاهده می‌شـود، تغییرات ضریب انتقال حرارت برای تمام نمونه‌ها روند مشـخصی نشـان می‌دهد. نمودارها در دماهای پیرسـازی یکسان و دماهای آزمایش متفاوت ترسیم شده‌اند (شکل (۲) - الف و ب). هر دو نمودار رفتار دو مرحله‌ای شـبیه بـه هم دارند. برای هر دو نمودار یک افزایش سـریع اولیه (مرحله اول) در ضریب انتقال حرارت مشاهده می گردد و سـپس این افزایش به طور تدریجی کم شده و ثابت میشود. افزایش اولیه در نمودارها مربوط به نفوذ هوا به درون سـلولها اسـت، با توجه به اینکه هوا دارای ضریب انتقال حرارت بالاتری نسـبت به عوامل پف‌زا اسـت، لذا باعث افزایش ضریب انتقال حرارت فوم میشود. افزایش تدریجـی (مرحله دوم) ضریب هدایت حرارتی بـه خاطر نفوذ تدریجی عوامل پف‌زا به خارج از سلولها است [۱۲].

بـا توجه به نمودارهای شـکل ۲ ملاحظه میشـود کـه کمترین ضریب انتقـال حـرارت در دماهـای مـورد بررسـی مربـوط به عامـل پفزای HFC-245fa اسـت که بـه خاطر دمای پیرسـازی اعمالی می‌باشـد. همچنین، این نمودارها نشـان می‌دهند که دمـای آزمایش نیز بر رفتار حرارتی فوم سـخت پلی‌یورتان تأثیر میگذارد، زیرا ضریب انتقال حرارت تابع مسـتقیمی از دما است. ضریب انتقال حرارت فوم سخت پلی‌یورتان در دماهای بالاتر آزمایش (شـکل (۲)- الف) بیشتر از مقادیر متناظر آن در دماهای پایین (شکل (۲)- ب) می‌باشد [۱۲,۱۳].

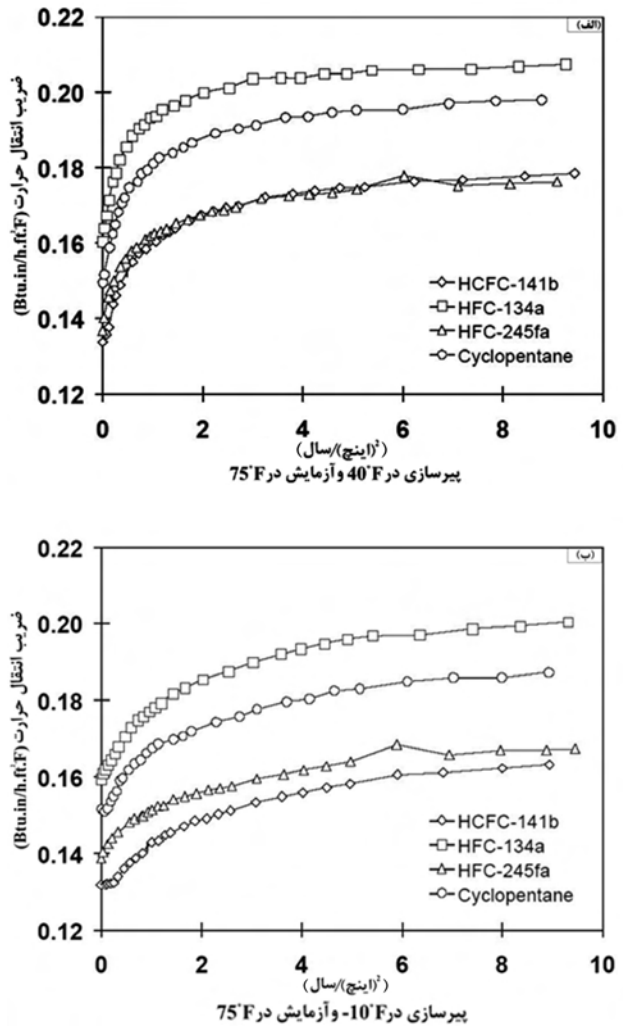


شکل ۲- پیر سازی نمونه‌های فوم پلییورتان تولید شده با عوامل پف‌زای مختلف با ضخامت ۰/۴ اینچ ، (الف) دمای پیرسازی F° ۹۰ و دمای آزمایش F° ۷۵ و (ب) دمای پیرسازی F° ۹۰ و دمای آزمایش F° ۴۵ [۱۲].

شـکل(۳) نیز تغییرات ضریـب انتقال حرارت فوم سـخت پلییورتان (با عوامل پف‌زای مختلف) با زمان را در دماهای پیرسـازی متفاوت و دمای آزمایش ثابت نشان می‌دهد.

همانطور که در شـکل (۳) مشاهده می‌شـود، فومهای سخت پلی‌یورتان پیرسازی شـده در دماهای F° ۴۰ و F° ۱۰-، رفتار حرارتی متفاوتی را نشان می‌دهند. نمودارهای شکل (۴)- ب نشان می‌دهد، هنگامیکه دمای پیرسـازی پایینتر اسـت، مدت زمان زیادی لازم اسـت تا ضریب انتقال حـرارت فوم به مقدار ثابتی برسـد، همچنین در این حالت مقدار ضریب انتقال حرارت نیز برای فوم پلی‌یورتان کمتر است [۱۳].

1. Aging



شکل ۳- پیر سازی نمونه‌های فوم پلییورتان تولیدی با عوامل پفزای مختلف با ضخامت ۰/۴ اینچ ، (الف) دمای پیرسازی F ° ۴۰ و دمای آزمایش F ° ۷۵ و (ب) دمای پیرسازی F ° ۱۰- و دمای آزمایش F ° ۷۵ [۱۲].

پس با توجه به مطالب گفته شده می‌توان نتیجه گرفت که هر چه دمای پیرسازی افزایش یابد، مدت زمان لازم برای پیرسازی نمونه کاهش می‌یابد، در مقابل ضریب انتقال حرارت آن افزایش می‌یابد. افزایش در ضریب انتقال حرارت به واسطه افزایش دما یک امر طبیعی است، زیرا دما رابطه مستقیم با ضریب انتقال حرارت دارد. با افزایش دمای پیرسازی نفوذ مولکولهای هوا به درون سلولهای فوم پلی‌یورتان و خروج عوامل پفزا از درون آن سریعتر اتفاق می‌افتد. لازم به ذکر است که فقط درصد کمی از عوامل پفزا به بیرون از سلولها نفوذ می‌کند (کمتر از ۱۰ درصد در طول ۱۰ سال) [۱۲,۱۳,۱۹].

۲-۲ اثر اندازه سلولها و چگالی فوم روی هدایت حرارتی

همانطور که قبلاً اشاره شد، اندازه سلولهای فوم تأثیر زیادی در خواص حرارتی دارد. برای بررسی این اثر نمونه‌ای از فوم پلی‌یورتان با دو فرمولاسیون مختلف تهیه شده است (جدول۳). عامل پفزای مورد استفاده در این فرمولاسیون‌ها مخلوطی از پنتان و هگزان می‌باشد.

خواص حرارتی مواد پلیمری اغلب با اندازه‌گیری ضریب انتقال و ضریب نفوذ حرارت تعیین می‌شود. رابطه بین ضریب نفوذ و ضریب انتقال حرارت به صورت زیر است [۱۴]:

$$\lambda = Dqc \qquad (۱)$$

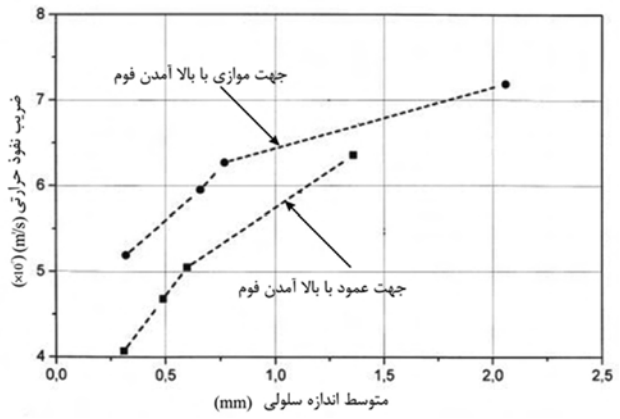
که در این رابطه λ ضریب انتقال حرارت، D ضریب نفوذ حرارتی، q چگالی فوم، و c ظرفیت گرمایی ویژه است.

اثر اندازه سلولها روی ضریب نفوذ حرارتی فوم سخت پلی‌یورتان در دو جهت موازی با بالا آمدن و عمود بر آن در شکل(۴) نشان داده شده است و اطلاعات مربوط به آن در جدول (۴) ارائه شده است. همانطور که از نمودارهای شکل (۴) و داده‌های جدول (۴) ملاحظه میشود، تغییر مقدار عامل پفزای مورد استفاده، باعث تغییر در اندازه سلولها و به دنبال آن تغییر در ضریب نفوذ حرارتی می‌شود. از طرفی ضریب نفوذ حرارتی رابطه مستقیم با ضریب انتقال حرارت دارد و با افزایش آن ضریب انتقال حرارت نیز افزایش می‌یابد.

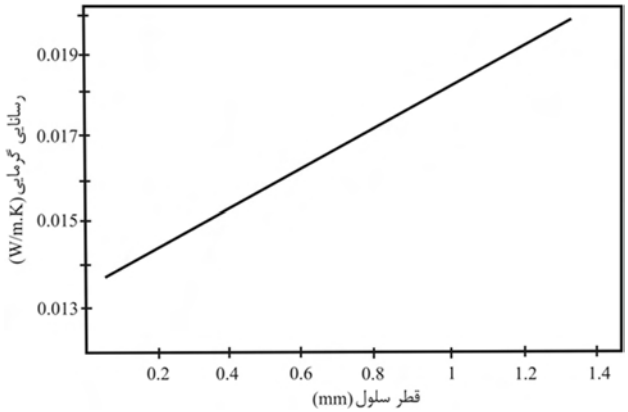
شکل (۴) نشان می‌دهد که، ضریب نفوذ حرارتی در جهت موازی با بالا آمدن فوم بزرگتر از جهت عمود بر بالا آمدن آن می‌باشد، که به خاطر بزرگ بودن میانگین اندازه سلولها در این جهت می‌باشد. همچنین اندازه سلولها با افزایش میزان عامل پفزا افزایش یافته است. با توجه به

جدول ۳- دو نوع فرمولاسیون مورد استفاده در تولید فوم سخت پلی‌یورتان برای مطالعه اندازه سلولها بر روی خواص حرارتی آن [۱۴]

ترکیبات	فرمولاسیون A(g)	فرمولاسیون B(g)
پلی‌ال ۱ (polyether D-۲۴)	۶۰	۶۰
پلی‌ال ۲ (Rokopol TD-۳۴)	۴۰	۴۰
ماده فعال سطحی (SR-۳۲۱)	۱/۸	۱/۸
کاتالیست (TL Kalpur)	۱	۱
آب	-	۲
عامل پفزا ($C_{۵-۶}$)	۱۰-۴۰	۰-۲۸
دی‌ایزوسیانات (Suprasec DNR)	۸۴	۱۱۳



شکل ۴- تغییرات ضریب نفوذ حرارتی فوم سخت پلی‌یورتان با میانگین اندازه سلولها در دو جهت موازی با بالا آمدن فوم و عمود بر بالا آمدن آن [۱۴].



شکل ۵- تغییرات ضریب انتقال حرارت فوم پلی‌یورتان با اندازه سلولها [۶].

رابطـه (۱) میتوان پیش‌بینی کرد که ضریب انتقال حرارت فوم سـخت پلی‌یورتان با کاهش میانگین اندازه سلولها، کاهش یابد [۶,۱۴,۲۰].

در شـکل (۵) تغییرات ضریب انتقـال حرارت فوم پلی‌یورتـان با اندازه سـلول‌ها نشان داده شـده اسـت. همان‌طور که از این شـکل مشاهده می‌گردد، ضریب انتقال حرارت فوم تابع مستقیمی از اندازه سلولها است. بنابرایـن با تدوین اسـتراتژی خاصی می‌توان با کنترل ریزسـاختار فوم، ضریب انتقال حرارت فوم پلی‌یورتان را به حد مطلوبی رساند.

مقایسـه خواص فومهـای پلی‌یورتان تولیدی با عوامل پـف‌زای مختلف در جدول (۵) ارائه شده است. در این جدول مقدار پلی‌ال، دی‌ایزوسیانات و سایر ترکیبات ثابت است و فقط مقدار و نوع عوامل پف‌زا تغییر کرده است.

با توجه به جدول فوق می‌توان دریافت که فقط اندازه سلولها عامل اصلی و تأثیرگـذار در خـواص حرارتی فوم پلی‌یورتان نیسـت، بلکه نوع عامل پفزا نیز در این خواص دخیل اسـت. پس با توجه به این مطالب می‌توان نتیجه‌گیری کرد که برای فوم سخت پلی‌یورتان تولیدی با یک نوع عامل پف‌زا، هر چه اندازه سـلولها کوچکتر باشـد میزان انتقال حرارت کاهش خواهـد یافـت؛ اما برای دو نوع فـوم که دارای عوامل پـف‌زای مختلفی هستند، اندازه سلولها به تنهایی نمی‌تواند تعیین کننده رفتار حرارتی آنها باشـد، بلکه عوامل دیگری از جمله چگالـی و نوع عامل پف‌زا نیز دخیل هستند [۲۳-۲۱].

نحـوه تغییرات ضریب انتقال حرارت با چگالی فوم پلی‌یورتان در شـکل

جدول ۴- تأثیر اندازه سلولها در ضریب نفوذ حرارتی فوم سخت پلی یورتان با فرمولاسیونهای مختلف [۱۴]

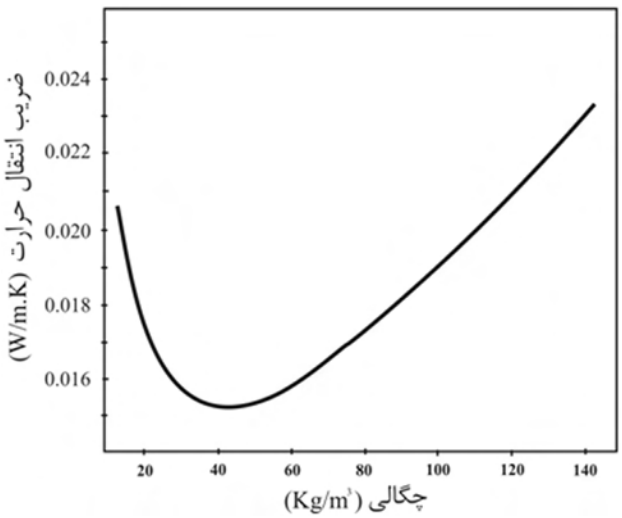
نوع فوم / مقدار عامل پف‌زا (g)	چگالی (kg/m^3)	جهت موازی با بالا آمدن فوم		جهت عمود بر بالا آمدن فوم	
		میانگین اندازه سلولها (mm)	ضریب نفوذ حرارتی [D×۱۰$^{-۷}$] (m^2/s)	میانگین اندازه سلولها(mm)	ضریب نفوذ حرارتی [D×۱۰$^{-۷}$] (m^2/s)
A/۱۰	۵۱	۰/۳۳	۵/۲	۰/۳۲	۴/۱
A/۲۰	۴۲	۰/۶۶	۶	۰/۴۸	۴/۷
A/۳۰	۳۷	۰/۷۸	۶/۳	۰/۶	۵/۱
A/۴۰	۳۳	۲/۰۵	۷/۲	۱/۳۶	۶/۴
B/۰	۴۹	۰/۴۱	۵/۷	۰/۳۱	۴/۵
B/۶	۴۶	۰/۴۴	۵/۸	۰/۳۲	۴/۵
B/۱۴	۳۰	۰/۸	۶/۷	۰/۵۸	۵/۳
B/۲۸	۲۵	۲/۸۵	۸/۱	۱/۷	۷/۱

جدول ۵- مقایسه ریزساختار و خواص حرارتی فوم سخت پلی‌یورتان تولیدی با عوامل پف‌زای مختلف [۱۴].

نمونه	عامل پف‌زا	چگالی فوم (kg/m^3)	اندازه سلولها(mm)	$D[\times10^{-7}]$ (m^2/s)	λ (mW/m.K)
۱	۱۴۱b-HCFC	۴۰	۰/۴۱	۴/۶	۲۳/۲
۲	نرمال پنتان	۳۹	۰/۵۵	۵/۷	۲۴/۶
۳	C_5-۶	۳۶	۰/۳۸	۴/۸	۲۳/۹
۴	سیکلوپنتان	۳۸	۰/۴۵	۵/۵	۲۳/۷

(۶) نشـان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش چگالی، ضریب انتقال حرارت فوم در ابتدا کاهش ولی سـپس افزایـش می‌یابد. اگـر چه این مقدار کمینه، برای فوم‌های تهیه شـده با عوامـل پف‌زای مختلف متفاوت اسـت، اما این رفتار بیشـتر در محدوده چگالی بین kg/m^3 ۴۰-۳۰ ظاهر می‌شـود [۶]. بـا کاهش مقدار عامل پـف‌زا چگالی فوم افزایش پیدا کرده و اندازه سـلولها ریزتر می‌شـوند؛ با ریزتر شدن اندازه سلولها، ضریب انتقال حرارت کاهش و با کاهش مقدار عامل پـف‌زا میزان ضریب انتقـال حرارت فوم افزایش پیـدا میکند. در مرحله اول اثر اندازه سلولها غالب است که با کاهش ضریب انتقال حرارت کلی فوم سـخت پلی‌یورتان همراه است و در مرحله دوم اثر کاهش بیش از حد عامل پف‌زا غالب است که باعث افزایش این ضریب می‌شود.

از جملـه عوامـل تأثیرگذار در خـواص فیزیکی – مکانیکـی و حرارتی فوم سـخت پلی‌یورتان ریزساختار آن می‌باشـد. برای بررسی این عامل، ریزساختار سـلولهای فوم سخت پلی‌یورتان در جهت موازی با بالا آمدن فوم که با عوامل پفزای مختلف تهیه شـده است در شکل (۷) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل ملاحظه می‌گردد، ریزساختار سلولی فومهای پلی‌یورتان تولیدی با هم متفاوت اسـت، ولی با توجه به میانگین اندازه سلولها به طور قطع نمی‌توان نتیجه‌گیری کرد که کدام یک از این فوم‌ها ضریب انتقال حرارت پایینی دارند. با توجه به شـکل (۷) و جدول (۵) می‌توان استنباط کرد که هیچ کدام از عوامل (چگالی، میانگین اندازه سلولها، و نوع عامل پف‌زا) به تنهایی عامل افزایش یا کاهش ضریب انتقال حرارت فوم نبوده و به همدیگر وابسـته هسـتند. همانطور که در جدول (۵) نشـان داده شده است، کمترین میانگین اندازه سلولی مربوط به فوم تهیه شـده با C_5-۶ است، اما ضریب انتقال حرارت آن از فوم تهیه شده با

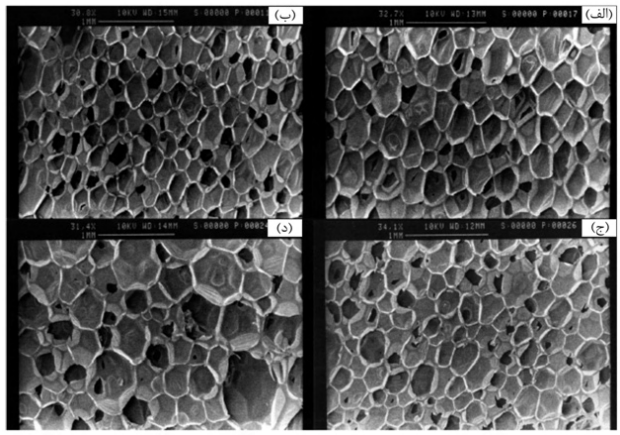


شکل ۶- تغییرات ضریب انتقال حرارت فوم پلییورتان با چگالی [۶].

۱۴۱b-HCFC بیشـتر است و این امر به خاطر بالا بودن ضریب انتقال حـرارت C_5-۶ و چگالی کم فوم تولیدی از آن می‌باشـد. پس با توجه به مطالب ذکر شـده، می‌توان نتیجه گرفت که اگر بتوان ریزساختار سلولها را یکنواخت‌تر (در دو جهت مختلف) و اندازه آنها را تا حد امکان کوچکتر کرد، می‌توان به فوم سخت پلی‌یورتان با کیفیت بالا دست یافت.

نتیجه گیری

با توجه به مطالب بیان شـده می‌توان گفت که ضریب انتقال حرارت فوم سـخت پلی‌یورتان به جهت آرایش سـلولی، اندازه سـلولها، چگالی، نوع و مقدار عامل پف‌زا، دما، و زمان وابسته است. استفاده از عامل پف‌زا با ضریب انتقال حرارت پایین باعث کاهـش هدایت حرارتی فوم پلی‌یورتان خواهد



شکل ۷- ریزساختار سلولی فوم سخت پلییورتان تولیدی با عوامل پف‌زای (الف) سیکلوپنتان، (ب) HCFC-۱۴۱b، (ج) مخلوطی از هیدروکربنهای پنتان و هگزان، و(د) نرمال پنتان، در جهت موازی با بالا آمدن فوم [۱۴].

شـــد. اســـتفاده از عوامل پف‌زا دارای یک سری محدودیتهایی می‌باشد که استفاده از آنها را دچار مشکلاتی می‌کند. ضریب انتقال حرارت فوم با دما، زمان، و اندازه ســـلولها رابطه مستقیم دارد. با افزایش دما ضریب نفوذ برای هوا و عامل پف‌زا افزایش پیدا می‌کند و نفوذ هوا به درون ســـلولها و خروج عامـــل پفزا از درون آن راحت‌تـــر صورت می‌گیرد که این امر باعث افزایش ضریب انتقال حرارت کلی فوم سخت پلی‌یورتان می‌شود. با افزایش چگالی فوم، ضریب انتقال حرارت فوم پلی‌یورتان ابتدا کاهش پیدا کرده و به یک مقدار کمینه می‌رسد و سپس دوباره افزایش می‌یابد؛ این مقدار معمولاً در چگالی حدود Kg/m^3 ۴۰-۳۰ مشاهده می‌شود.

مراجع

[1] J. Lefebvre, B. Bastin, M.L. Bras, S. Duquesene, R. Paleja, R. Delobel, "Thermal stability and fire properties of conventional flexible polyurethane foam formulations", Polym. Degrad. Stabil., 88, 28-34, 2005.

[2] T. Fukaya, H. Watando, S. Fujieda, S. Saya, C.M. Thai, M. Yamamoto, "Rehaeting decomposition process as chemical recycling for rigid polyurethane foam", Polym. Degrad. Stabil., 91, 2459-2553, 2006.

[3] D.W. Hatchett, G. Kodippili, J.M. Kinyanjui, F. Benincasa, L. Sapochak, " FT-IR analysis of thermally processed PU foam", Polym. Degrad. Stabil., 87, 555-561, 2005.

[4] N. Sarier, E. Onder, "Thermal characteristics of polyurethane foams incorporated with phase change materials", Thremochim. Acta., issue 2, 454, 90-98, 2007.

[5] P. Schaumstoff, Uberlingen, "Polyurethane rigid foam, a proven thermal insulating materials for applications between +130˚C and -196˚C", Cryogenics, 38,113-117, 1998.

[۶] م. باریکانی "فومهای سخت پلی یورتان"، انتشارات انجمن پلیمر ایران، ۱۳۸۴.

[7] A. Ahern, G. Verbist, D. Weaire, R. Phelan, H. Fleurent, "The conductivity of foams: a generalisation of the electrical to the thermal case", Colloids Surfaces, 263, 275-279, 2005.

[8] J.W. Wu, W.F. Suang, H.S. Chu, "Thermal conductivity of polyurethane foams", Heat Mass Transfer, 42, 2211-2217, 1999.

[9] P. Ashford, A. Ambrose, M. Jeffs, "IPCC/TEAP Special Report: Safeguarding the Ozone Layer and the Global Climate System" chapter 7, November 2005.

[10] P. Ashford, K. Mizuno, M. Quintero, "Montreal Protocol on Substances Heat Deplete the Ozone Layer" UNEP, volume 3, May 2005.

[11] Z.H. Tu, V.P.W. Shim, C.T. Lim. "Plastic deformation modes in rigid polyurethane foam under static loading". Int. J. Solids struct., 38, 9267-9279, 2001.

[12] K.E. Wilkes, W.A. Gabbard, F.J. Weaver, "Aging of polyurethane foam insulation in simulated panels-one-year results with third-generation blowing agents", Oak Ridge National Laboratory, 1999.

[13] K.E. Wilkes, D.W. Yarbrough, W.A. Gabbard, G.E. Nelson, "Aging of polyurethane foam insulation in simulated refrigerator panel-three results with third-generation blowing agents", Oak Ridge National Laboratory, 1997.

[14] A. Prociak, J. Pielichowski, T. Sterzynski. "Thermal diffusivity of rigid polyurethane foams blown with different hydrocarbons", Polymer test., 19, 705-712, 2000.

[15] "Flexible and rigid foams", Sourcebook of technologies for protecting ozone layer, update in September 1996, www.uneptie.org/Ozonaction/information/mmcfiles/1350-e.pdf.

[16] J. Wu, S. Eury, "HCFC and HFC alternative foam blowing agents", Arkema Inc., 2002, www.uneptie.org/Ozonaction/information/mmcfiles/1350-e.pdf.

[17] J. A. Creezzo, H. S. Hammel, P. L. Bartlett. "Zero-ODP blowing agents for polyurethane foams", Dupont Formacel, foam expansion agents, 1992, cel.sagepub.com/cgi/content/abstract/31/2/154.

[18] "Dupont formacels for polyurethane/polyisocyanurate foams", Dupont formacel,
ABA-6, www2.dupont.com/Formacel/en_US/assets/downloads/h39903.pdf.

[19] C.J. Tseng, M.Yamaguchi, T. Ohmori, "Thermal conductivity of polyurethane foams from room temperature to 20K", Crygenics, 37, 305-312, 1997.

[20] Z. Tang, M.M.M. Valer, J.M. Andresen, J.W. Miller, M.L. Listemann, P.L. Mcdaniel, D.K. Morita, W.R. Furlan, "Thermal degradation behavior of rigid polyurethane foams prepared with different fire retardant concentrations and blowing agents", Polym., 43, 6471-6479, 2002.

[21] C.G. Yang, L. Xu, L.Q. Zhang, N. Chen, "An adiabatic calorimeter for heat capacity measurements of polyurethane foam with blowing agents of HFC245fa in the temperature", Energ. Convers. Manage., 47, 1124-1132, 2006.

[22] M. Modesti, A. Lorenzetti, "Flame retardancy of polyisocyanurate-polyurethane foams: use of different charging agents", Polym. Degrad. Stabil., 78, 341-347, 2002.

[23] K.S. Katti, M.W, Urban, "conductivity model and photoacoustic FT-IR surface depth profiling of heterogeneous polymer", Polym., 44, 3319-3325, 2003.