

استفاده از واکنش بسپارش تراکمی فوم پلی یورتان برای طراحی سامانه ترمز یک خودروی شیمیایی

امیرجنگی زهی، سعید پورمه‌دیان^{*}، پیام سمساریلر، محمدعلی اطمینانی اصفهانی، عبدالکمال دوردی نژاد کر، غلامرضا پیرچراغی

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر

پیام نگار: pourmahd@aut.ac.ir

چکیده

در این مقاله به بررسی سینتیک واکنش رشد فوم پلی‌یورتان جهت کاربرد در سامانه ترمز خودروی شیمیایی پرداخته شده است. هدف اصلی، کنترل انبساط حجمی فوم محصول برای قطع جریان تولیدی از منبع شیمیایی و توقف خودرو در مکان مشخص می‌باشد. برای این منظور تأثیرات نسبت‌های حجمی واکنش‌دهنده‌ها، مقادیر آن‌ها و همچنین سرعت آمیختن مواد در راکتور، به عنوان پارامترهای تأثیرگذار بر سرعت رشد فوم در دما و فشار محیط مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نتایج آزمایش‌ها نشان دهنده تأثیر شدید میزان آب بر سرعت رشد فوم و کنترل پذیری واکنش می‌باشد. با افزایش نسبت حجمی آب از ۰/۵ به ۱ و ۲، سرعت رشد فوم به شدت کاهش می‌یابد. نسبت پلی‌الکل به دی‌ایزوسیانات نیز بر سرعت رشد یکنواخت فوم و پایداری آن و در نتیجه کنترل‌پذیری آن تأثیر زیادی دارد.

کلمات کلیدی: خودروی شیمیایی، فوم پلی‌یورتان، سینتیک واکنش

۱- مقدمه

مسابقات کمیکار همه ساله در نقاط مختلف جهان به منظور بررسی توانایی دانشجویان مهندسی شیمی و رشته‌های مرتبط مانند مهندسی پلیمر در کنترل واکنش‌های شیمیایی برگزار می‌شود. مسابقات کمیکار از سال ۱۹۹۹ میلادی همزمان با جلسات سالانه انجمن مهندسان شیمی آمریکا^۱ برای دانشجویان مقطع کارشناسی برگزار می‌شود. هدف از برگزاری این مسابقات طراحی و ساخت خودروی کوچکی است که حرکت آن توسط یک واکنش شیمیایی کنترل می‌گردد. این خودرو باید مسافت معینی را طی کند و سپس متوقف شود. مسافتی را که خودرو می‌پیماید و وزن باری که باید با

خود حمل کند تا روز مسابقه مشخص نیستند و در آن روز اعلام می‌شوند. تأکید اصلی در این مسابقات بر کنترل واکنش شیمیایی، با در نظر داشتن ایمنی و اثرات طراحی آن بر محیط‌زیست است. برنده، خودرویی است که نسبت به سایرین در نزدیک‌ترین فاصله نسبت به مسافت تعیین شده متوقف شود.

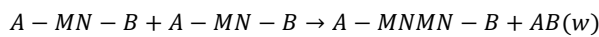
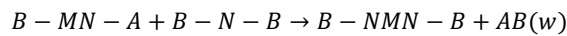
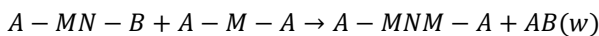
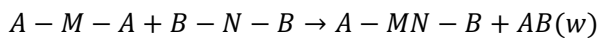
اولین دوره مسابقات کمیکار ایران همزمان با نهمین کنگره مهندسی شیمی ایران در دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران با شرکت ۵۰ تیم در آذرماه ۱۳۸۳ و دومین دوره این مسابقات در فروردین‌ماه ۱۳۸۵ در دانشگاه صنعتی امیرکبیر با حضور ۵۷ تیم برگزار گردید [۱]. سومین دوره این مسابقات نیز به میزبانی دانشگاه تهران، چهارمین دوره در دانشگاه صنعتی شریف و پنجمین دوره نیز

1. AIChE

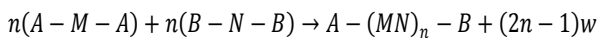
در دانشگاه کرمانشاه برگزار گردید.

۲-۲- بسپارش تراکمی، واکنش ترمز

واکنش بسپارش تراکمی معمولاً بین مونومرهای انجام می‌شود که دارای چند عامل فعال هستند (به عنوان مثال بین یک الکل و یک اسید که تولید استر می‌کنند). در این نوع واکنش‌ها هر مونومر بایستی دارای حداقل دو عامل فعال جهت بسپارش زنجیرها باشد. اگر مونومرهای فوق دارای دو عامل فعال در دو سر خود باشند، دایمر تولیدی همچنان قدرت واکنش مجدد با مونومرهای دیگر را داراست.



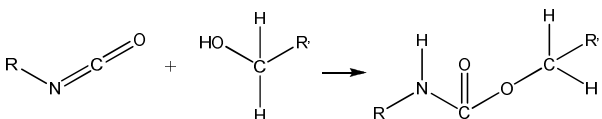
با حضور تعداد بسیاری مونومر، خواهیم داشت:



که در آن w محصول جانبی (کوچک مولکول) واکنش است [۳]. در صورتی که مونومرهای شرکت‌کننده در واکنش بیش از دو عامل فعال داشته باشند، پدیده‌هایی چون شاخه‌ای شدن، شبکه‌ای شدن و یا ژل شدن پیش می‌آید [۳]. واکنش تولید فوم پلی یورتان نیز یک واکنش بسپارش تراکمی خاص است زیرا در آن محصول جانبی، تولید نمی‌شود.

شکل‌گیری یک فوم پلی‌یورتان انعطاف‌پذیر یک فرایند پیچیده دارای محتویات زیاد و حداقل دو واکنش رقابتی به شرح زیر است.

الف- واکنش بسپارش یا ژل شدن: واکنش تشکیل باند یورتان بین یک ایزوسیانات و یک الکل اتفاق می‌افتد که به صورت زیر است:



گرمای واکنش در حدود PU (Kcal/moles) ۲۴ گزارش شده است [۴]. هم‌چنین دمای اولیه مونومربر تشکیل و ویژگی‌های فوم نرم پلی‌یورتان مؤثر است [۵]. در صورت استفاده از واکنشگرهای چند

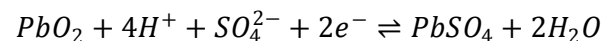
در این مقاله استفاده از واکنش بسپارش پلی یورتان به منظور طراحی سامانه ترمز خودروی شیمیایی مورد بررسی و ارزیابی قرار می‌گیرد. هدف اصلی استفاده از انبساط حجمی فوم محصول برای قطع جریان تولیدی از منبع شیمیایی و توقف خودرو در مکان مشخص می‌باشد. پیش‌بینی الگوهای جریان در فرایند تشکیل فوم پلی یورتان به وسیله شبیه‌سازی عددی با توجه به انبساط فوم مورد بررسی قرار گرفته است [۲].

۲- طراحی سامانه ماشین

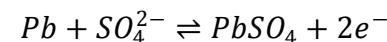
خودرو طراحی شده در این تحقیق دارای دو واکنش شیمیایی می‌باشد. واکنش اول یک پیل الکترو شیمیایی است که از آن برای تولید نیروی محرکه استفاده می‌شود. استفاده از این واکنش در اکثر ماشین‌های شیمیایی معمول است. همچنین از واکنش بسپارش تراکمی پلی‌یورتان برای سامانه ترمز خودرو استفاده می‌شود. این واکنش را از این پس واکنش ترمز می‌نامیم. استفاده از این واکنش در خودروهای شیمیایی برای اولین بار گزارش می‌گردد. در ادامه جزئیات واکنش‌ها به همراه معادلات استوکیومتری ارائه می‌شود.

۲-۱- واکنش تولیدکننده نیروی محرکه

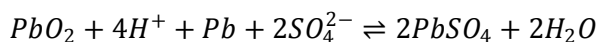
برای حرکت خودرو از پیل الکتروشیمیایی استفاده شده که واکنش کاتد و آند و واکنش کلی آن به صورت زیر است:



کاتد:



آند:

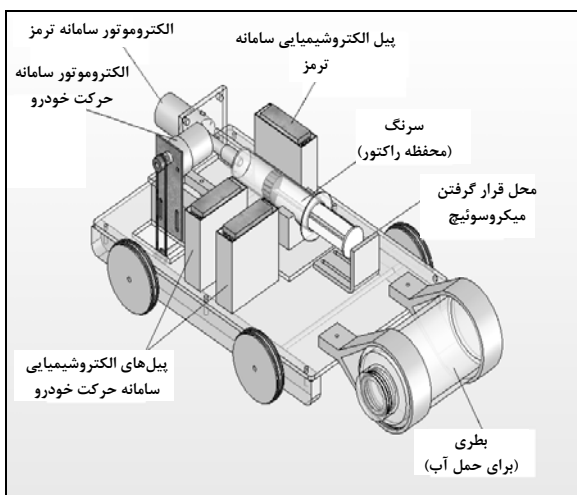


واکنش کلی پیل:

از محلول اسید سولفوریک ۹۸٪ به عنوان الکترولیت این پیل و برای تأمین ولتاژ مورد نیاز از اتصال سری پیل‌ها به یکدیگر استفاده شده است

معین (مثلاً ۴۵ cc)، با برخورد به یک کلید حساس به ضربه^۱ مدار انتقال انرژی تولیدی توسط پیل‌ها را قطع می‌کند و باعث توقف خودرو می‌شود.

اگر سرعت متوسط حرکت خودرو را v در نظر بگیریم، برای طی مسافت d به زمان $t = (d/v)$ نیاز است. بنابراین مواد اولیه باید به نسبتی وارد سرنگ شوند که در زمان t افزایش حجم فوم پلی‌یورتان به مقداری برسد که حرکت عقب‌رونده پیستون سرنگ در اثر این افزایش حجم، بتواند موجب فشردن کلید شود. بنابراین مهمترین کار به دست آوردن سرعت رشد فوم در نسبت های معین و کنترل آن می‌باشد. شکل (۱) طرح خودرو و سامانه ترمز را نشان می‌دهد.



شکل ۱- طرح خودرو و سامانه ترمز

۴- آزمایش‌ها

برای تولید فوم پلی یورتان از تولوئن دی ایزوسیانات (TDI)، پلی الکل و آب مقطر بدون یون استفاده شد. اثر نسبت مواد واکنش‌دهنده، مقدار اولیه آن‌ها و همچنین سرعت چرخش به عنوان عوامل مؤثر بر سینتیک واکنش تولید فوم مورد بررسی قرار گرفت. برای نسبت واکنش دهنده‌ها ۴ سطح در نظر گرفته شد. جدول (۱) این نسبت‌ها را نشان می‌دهد.

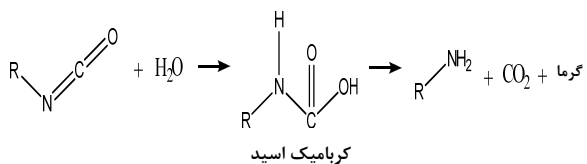
جدول ۱- معرفی نسبت واکنش‌دهنده‌ها

R_4	R_3	R_2	R_1
۵/۱:۲:۰	۵/۱:۱:۰	۱:۲:۱	۱:۱:۱

1. Micro Switch

عاملی، واکنش به طور مستقیم منجر به تولید بسپار شبکه‌ای می‌گردد.

ب- واکنش تولید گاز: برای ساختن فوم، پلی‌یورتان باید با تولید حباب و گاز، منبسط شود یک منبع مناسب گاز، کربن‌دی‌اکسید حاصل از واکنش گروه ایزوسیانات با آب است. این در حقیقت اولین مرحله از تولید گاز است و مرحله بعد جزء واکنش‌های جانبی به حساب می‌آید.



محصول ابتدایی این واکنش کربامیک اسید است که از لحاظ حرارتی ناپایدار است و در اثر گرمای حاصل از واکنش به سرعت به آمین و کربن‌دی‌اکسید تجزیه می‌شود. نفوذ کربن‌دی‌اکسید به داخل حباب‌هایی که قبلاً در محیط هسته‌گذاری شده‌اند، باعث انبساط این محیط و تشکیل فوم می‌شود. لازم به ذکر است که آب به علت انجام واکنش شیمیایی جزو عوامل پف زای شیمیایی است که در مقابل آن عوامل پف زای فیزیکی قرار می‌گیرند. وجود واکنش‌های جانبی متعدد باعث پیچیده شدن بررسی سینتیک واکنش تولید فوم پلی‌یورتان خواهد شد [۴]، [۶]. با وجود این، تحقیقات انجام شده برای مدل سازی رشد فوم و بررسی عوامل مؤثر بر آن به علت پیچیدگی واکنش و عوامل مؤثر متعدد، به نسبت، اندک بوده است [۷].

۳- سامانه کلی خودرو

همانطور که قبلاً ذکر شد منبع تأمین انرژی لازم برای حرکت خودرو پیل الکتروشیمیایی است. این انرژی توسط یک موتور الکتریکی، یک تسمه و دو فلکه به چرخ‌ها منتقل شده و باعث حرکت خودرو می‌گردد.

عملکرد سامانه ترمز نیز به شرح زیر است: واکنش تولید فوم پلی‌یورتان در یک سرنگ ۶۰ cc به عنوان راکتور انجام می‌شود. افزایش حجم ناشی از تشکیل فوم باعث عقب رفتن پیستون سرنگ می‌شود. حرکت عقب‌رونده پیستون پس از رسیدن به یک میزان

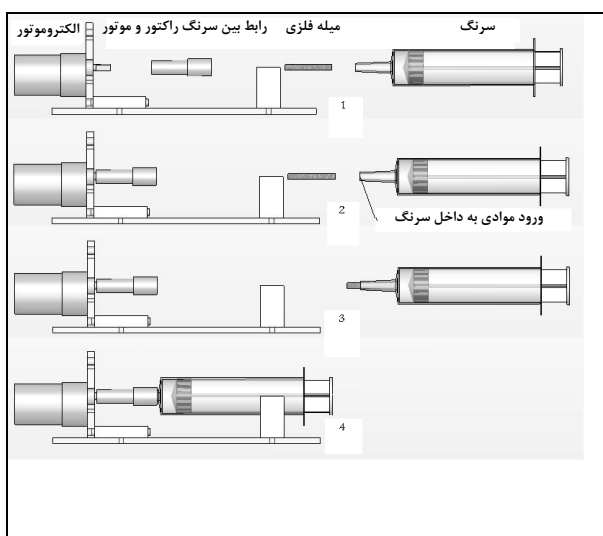
جدول ۵- طراحی آزمایش برای نسبت C_2

نسبت	۱:۱:۱	۱:۲:۱	۱:۱:۰.۵	۱:۲:۰.۵
۶۵	$R_1C_2N_1$	$R_2C_2N_1$	$R_3C_2N_1$	$R_4C_2N_1$
۱۰۰	$R_1C_2N_2$	$R_2C_2N_2$	$R_3C_2N_2$	$R_4C_2N_2$

اطلاعاتی که از هر آزمایش به دست می‌آید حجم فوم بر حسب زمان است.

۴-۱ نحوه انجام آزمایش

برای انجام آزمایش‌ها مطابق شکل (۲) طی ۴ مرحله عمل می‌شود:



شکل ۲- مراحل انجام آزمایش در ۴ مرحله

۱- برای چرخش سرنگ، یک استوانه به عنوان مبدل برای اتصال بین سرنگ و موتور طراحی شده است. این استوانه کوچک به گونه‌ای است که از یک طرف، محور موتور الکتریکی و از طرف دیگر، میله مسدود کننده سر سرنگ در آن قرار می‌گیرد. به این ترتیب با اتصال مدار موتور، سرنگ نیز به همراه آن چرخیده و مواد مخلوط می‌شوند. در این مرحله این رابط بین سرنگ و الکتروموتور توسط پیچ به الکتروموتور متصل می‌شود.

۲- مواد توسط سرنگ‌های ۵ سی‌سی از منابع خود به مقدار مورد نظر (بطور مثال ۲ سی‌سی) برداشته شده، و سپس به ترتیب دی

اعداد از چپ به راست به ترتیب نسبت‌های حجمی دی‌ایزوسیانات، پلی‌الکل و آب را نشان می‌دهند. برای مثال نسبت حجمی R_4 یعنی به ازای هر واحد حجم دی‌ایزوسیانات، ۲ واحد حجم پلی‌الکل و ۰/۵ واحد حجم آب وارد سرنگ شده است. برای مطالعه تأثیر مقدار مواد اولیه ۲ سطح در نظر گرفته شد که در جدول (۲) نشان داده شده است.

جدول ۲- معرفی مقادیر مواد اولیه

C_2	C_1
واحد حجم دی‌ایزوسیانات cc۲	واحد حجم دی‌ایزوسیانات cc۱

به منظور افزایش اختلاط، ۳ عدد ساچمه با قطر ۶mm وارد سرنگ شده و سرنگ توسط یک موتور الکتریکی چرخانده می‌شود. سرعت چرخش سرنگ به عنوان عامل مؤثر بر اختلاط و در نتیجه سینتیک تشکیل فوم در نظر گرفته می‌شود. برای این عامل دو سطح (۶۵ rpm) و (۱۰۰ rpm) در نظر گرفته شد که در جدول (۳) نشان داده شده است

جدول ۳- معرفی دورهای استفاده شده در آزمایش‌ها

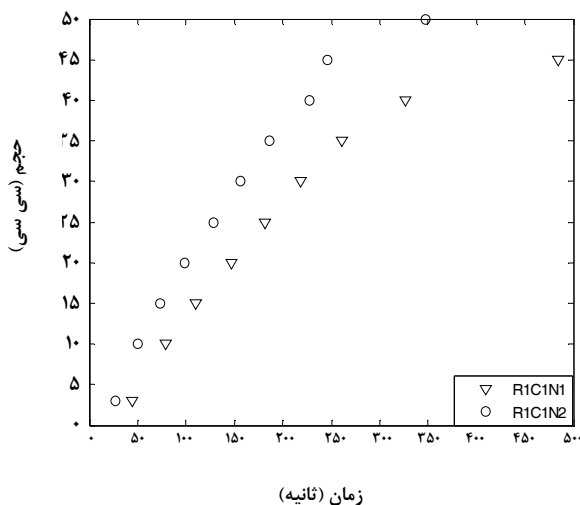
N_2	N_1
rpm ۱۰۰	rpm ۶۵

با توجه به این توضیحات در مجموع ۱۶ آزمایش طراحی گردید. که برای اطمینان از نتایج، هر آزمایش به طور متوسط ۳ بار تکرار شد (۴۸ آزمایش). جدول (۴) و (۵) طراحی این آزمایش‌ها را برای مقادیر اولیه C_2 و C_1 نشان می‌دهد.

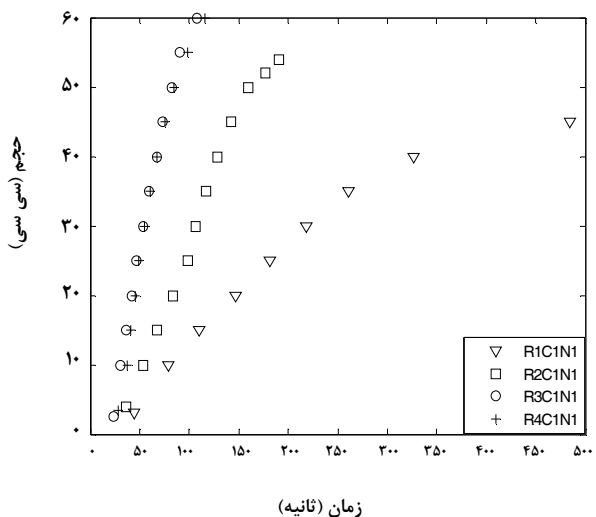
جدول ۴- طراحی آزمایش برای نسبت C_1

نسبت	۱:۱:۱	۱:۲:۱	۱:۱:۰.۵	۱:۲:۰.۵
۶۵	$R_1C_1N_1$	$R_2C_1N_1$	$R_3C_1N_1$	$R_4C_1N_1$
۱۰۰	$R_1C_1N_2$	$R_2C_1N_2$	$R_3C_1N_2$	$R_4C_1N_2$

شکل (۵) اثر میزان مواد اولیه را بر سرعت رشد فوم و سینتیک واکنش نشان می‌دهد. با دو برابر شدن مقدار مواد واکنش‌دهنده، سرعت تشکیل فوم افزایش می‌یابد. مشاهده می‌شود که افزایش سرعت واکنش به صورت خطی نیست. به علت وجود واکنش‌های جانبی متعدد و پیچیدگی سینتیک بسپارش، انتظار می‌رفت وابستگی سرعت به غلظت واکنش‌دهنده‌ها از مرتبه یک نباشد. شکل (۵) این موضوع را به خوبی نشان می‌دهد. تحقیقات نشان‌دهنده تأثیر واکنش پذیری مواد خام بر ساختار و ویژگی‌های فوم سخت پلی‌یورتان است [۸].



شکل ۳- اثر نسبت واکنش‌دهنده بر رشد فوم شکل



شکل ۴- اثر دور بر رشد فوم

ایزوسیانات، پلی‌الکل و سپس آب وارد سرنگ ۶۰ سی‌سی که همان راکتور سامانه است، می‌شوند. لازم به تذکر است که ساچمه‌ها که یکی از اجزای مهم فرایند اختلاط هستند، قبل از ورود مواد، داخل سرنگ قرار می‌گیرند.

۳- میله فلزی که برای بستن راکتور به کار می‌رود در سر سرنگ قرار می‌گیرد.

۴- سرنگ به رابط متصل می‌شود.

با اتصال مدار و پرخش سرنگ، واکنش انجام می‌شود. با استفاده از یک زمان سنج (کرونومتر) زمان رسیدن فوم به مقادیر مشخص (مانند ۱۰، ۱۵، ۲۰) ثبت می‌شود. به این ترتیب برای هر نسبت، داده‌های (زمان - حجم) به دست می‌آید. هر آزمایش که با نسبت‌های معینی از مواد انجام می‌شود، ۳ بار تکرار می‌گردد.

۵- نتایج و بحث

شکل (۳) اثر نسبت واکنش‌دهنده‌ها در دور ۶۵rpm و مقدار اولیه ۱cc را بر سرعت رشد فوم نشان می‌دهد. شکل نشان می‌دهد که مقدار آب تأثیر شدیدی بر سرعت رشد فوم دارد. افزایش مقدار آب باعث کاهش سرعت رشد فوم می‌شود. با توجه به معادلات سینتیکی بسپارش و واکنش‌های جانبی ارایه شده می‌توان گفت بخشی از مولکول‌های TDI در واکنش تولید پلی‌یورتان و بخش دیگر در واکنش تولید گاز (تشکیل فوم) شرکت می‌کنند. وجود مقدار اضافی آب باعث کاهش سهم واکنش اول و افزایش سهم واکنش دوم خواهد شد. که نتیجه آن سینتیک کند رشد فوم است. زیرا پلی‌یورتان کمتری تشکیل می‌شود. در واقع برای داشتن سینتیک سریع نیاز به ایجاد توازن بین دو واکنش می‌باشد. که وجود مقدار اضافی آب این توازن را از بین می‌برد. کاهش مقدار آب در محیط باعث می‌شود که سرعت افزایش حجم فوم تقریباً مستقل از نسبت پلی‌الکل و TDI شود. آزمایش R₄C₁N₁, R₃C₁N₁ را در شکل (۳) مقایسه کنید. افزایش نسبت پلی‌الکل به TDI موجب افزایش سرعت رشد فوم می‌شود (R₂C₁N₁ و R₁C₁N₁). افزایش مقدار آب این اثر را کم می‌کند. آزمایش‌های R₄C₁N₁, R₂C₁N₁ را در شکل (۳) مقایسه کنید.

شکل (۴) اثر دور را بر سرعت تشکیل فوم نشان می‌دهد همانطور که انتظار می‌رود افزایش دور با بهبود اختلاط و افزایش برخورد سرهای فعال زنجیرها باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود.

جدول ۶- زمان رسیدن به حجم ۴۵cc برای آزمایش های طراحی شده بر حسب ثانیه

R_1C_2	R_1C_1	R_3C_2	R_3C_1	R_2C_2	R_2C_1	R_1C_2	R_1C_1	
۵۷	۷۶	۶۹	۷۳	۹۰	۱۴۲	۱۷۰	۴۸۵	N_1
۳۳	۴۰	۴۳	۶۴	۷۸	۹۶	۱۰۹	۲۴۶	N_2

۷- نتیجه گیری

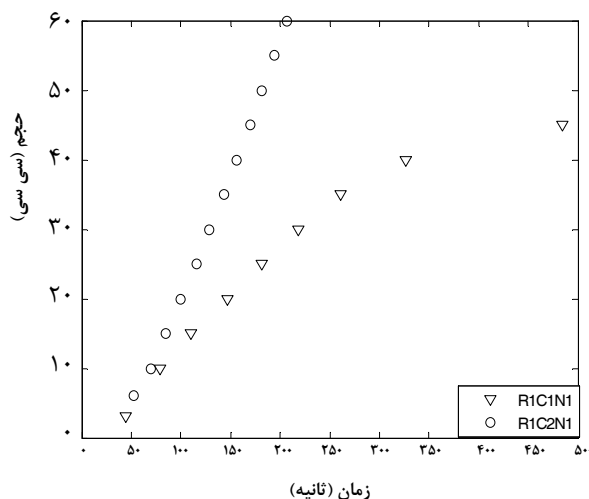
آزمایش های مختلف سینتیکی نشان دهنده کارایی سامانه بسپارش تراکمی فوم پلی یورتان برای استفاده در یک ماشین شیمیایی است. این واکنش با تنظیم نسبت واکنش دهنده ها، مقدار اولیه آنها و دور همزن قابل کنترل است. آزمایش ها نشان دهنده تأثیر شدید میزان آب بر سرعت رشد فوم و کنترل پذیری واکنش می باشد. می توان نتیجه گیری کرد که مقدار آب نباید از حد معینی بالاتر باشد، در غیر این صورت سرعت رشد فوم به شدت کاهش می یابد. نسبت پلی الکل به دی ایزوسیانات نیز بر سرعت رشد یکنواخت فوم و پایداری آن و در نتیجه کنترل پذیری آن تأثیر زیادی دارد.

۸- تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می دانند از زحمات بی دریغ و محبت های بی پایان سرکارخانم مهندس طاهره سمعی یکتا تقدیر و تشکر نمایند.

مراجع

- [1] www.chem-e-car.ir
- [2] Mitani, T., Hamada, H., "Prediction of Flow Patterns in the Polyurethane Foaming Process by Numerical Simulation Considering Foam Expansion", Polym. Eng. Sci. 43, 1603- 1612, (2003).
- [3] حدادی اصل، وحید؛ "مبانی واکنش های بسپارش"، ص ۷۰، ویرایش دوم، مرکز نشر دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران (۱۳۸۵).
- [4] Klempler, D., Sendjarevic, V., Asseva, R. M., "Polymeric foams and foam technology, P. 59, Hanser Gardner Publication", Munich (2004).



شکل ۵- اثر مقادیر اولیه بر رشد فوم

۶- کالیبراسیون ماشین

مهمترین ویژگی مسابقات خودروهای شیمیایی معلوم نبودن مسافت مسابقه می باشد. بنابراین هر واکنش می بایست با توجه به عوامل مؤثر بر آن، نسبت به مسافت کالیبره شود. برای دستیابی به این هدف می توان از مدل سازی واکنش تولید فوم استفاده کرد. مدل سازی تشکیل فوم پلی یورتان بر پایه تغییرات دمایی و معادلات (شیمی - فیزیکی) و همچنین استفاده از عوامل پف زای فیزیکی بررسی شده است [۱۱].

راه دیگر، انجام آزمایش های واقعی و به دست آوردن داده های تجربی است. در این حالت، علاوه بر کنترل واکنش، طراحی خودرو و ملاحظات مکانیکی نیز نقش بسیار مهمی دارند. بنابراین مسافت طی شده توسط ماشین با یکی از عوامل مؤثر بر واکنش که قابلیت کاربرد و کنترل راحتی تری دارد کالیبره می شود.

جدول (۶) زمان لازم برای رسیدن به یک حجم ثابت (۴۵cc) را برای آزمایش های مختلف نشان می دهد. (با رسیدن به این حجم انتهای سرنگ به کلید حساس به ضربه برخورد می کند) با توجه به اینکه نیروی محرکه ماشین توسط یک واکنش دیگر تامین می شود، ماشین با سرعت ثابتی حرکت می کند. بنابراین اعداد جدول (۶) زمان ترمز کردن و توقف ماشین را نشان می دهد. بنابراین با تغییر شرایط واکنش بسپارش، مسافت طی شده توسط ماشین هم تغییر می کند.

- [5] Harikrishna, D., Khakhar, D.V., "Effect of Monomer Temperature on foaming and Properties of Flexible Polyurethane Foams", J. Appl. Polym. Sci. 105, 3439-3443, (2007).
- [6] Wood, G., "Flexible Polyurethane Foams, chemistry and Technology, Appl. Sci. Pub, England", (1982).
- [7] Tesser, R., Serio, M. Di., Sclafani, A., "Santacesaria, E., Modeling of Polyurethane Foam Formation", J. Appl. Polym. Sci. 92, 1875-1886, (2004).
- [8] Singh, H., Sharma, T.P., Jain, A.K., "Reactivity of the Raw Materials and Their Effects on the Structure and Properties of Rigid Polyurethane Foam", J. Appl. Polym. Sci. 106, 1014- 1023, (2007).