



گزارش طرح کلان ملی:

تدوین دانش فنی و بومی سازی تولید زخم پوش های فومی در داخل کشور

کارفرما:

سازمان مرکزی جهاد دانشگاهی

مجری:

گروه پژوهشی مواد نوین - جهاد دانشگاهی خراسان رضوی

مسئول طرح:

علیرضا صادقی اول شهر

مشهد مقدس - ۱۳۹۹

فهرست مطالب

۱- فصل اول..... ۱

۱-۱- ساختار و عملکرد پوست سالم ۲

۱-۱-۱- اپی‌درم ۳

۱-۱-۲- غشای پایه ۳

۱-۱-۳- درم ۴

۱-۲- فرآیند التیام زخم ۵

۱-۳- زخم پوش های فومی ۸

۱-۳-۱- نگاهی به بازار مالی زخم پوش های فومی ۹

۲- فصل دوم..... ۱۲

۲-۱- طبقه بندی فوم‌های پلی‌یورتانی ۱۳

۲-۲- ترکیبات شیمیایی، مکانیزم عمل و واکنش‌ها ۱۶

۲-۲-۱- کاتالیست‌ها ۱۹

۲-۳- سینتیک پلیمریزاسیون پلی‌یورتان ۲۲

۲-۴- مواد اولیه مورد استفاده در تولید فوم پلی‌یورتان ۲۳

۲-۴-۱- پلی‌ال‌ها ۲۳

۲-۴-۲- ایزوسیانات‌ها ۲۴

۲-۴-۳- کاتالیست ها	۲۶
۲-۴-۴- سورفکتانت ها یا فعال کننده های سطحی	۲۷
۲-۴-۵- عوامل حباب ساز کمکی	۲۸
۲-۴-۶- زنجیر افزاینده ها	۲۸
۲-۴-۷- سایر افزودنی ها	۲۸
۲-۵- ایجاد سلول های باز در ساختار فوم پلی یورتان	۲۹
۲-۶- تغییر رنگ فوم	۳۰
۲-۶-۱- بررسی ساختاری موضوع	۳۰
۲-۷- برخی نکات فنی مورد استفاده در آماده سازی و تولید فوم ها	۳۲
۲-۸- نکاتی در خصوص مواد اولیه	۳۴
۲-۹- برخی نکات مهم فنی در ارتباط با دستگاه های تزریق فوم	۳۴
۲-۱۰- خشک کردن فوم های آب دوست	۳۵
۲-۱۱- فیلم نیمه تراوای پلی یورتان	۳۷
۲-۱۱-۱- مشخصات کاتالوگی برندهای تجاری	۳۹
۲-۱۱-۲- مشخصات فیلم نیمه تراوای تهیه شده	۴۰
۲-۱۱-۳- نحوه مونتاژ فیلم پلی یورتان بر روی فوم	۴۱
۲-۱۲- لایه غیر چسبنده سیلیکونی	۴۱
۲-۱۲-۱- اجزای سیلیکونی	۴۲

۲-۱۲-۲ آغازگر (پرایمر) ۴۴

۲-۱۳-۱ استانداردهای مورد استفاده در انجام آزمون‌های فیزیکی و مکانیکی ۴۵

۲-۱۳-۱ دانسیته ۴۵

۲-۱۳-۲ آزمون جذب اگزودا توسط فوم طبق استاندارد ۴۶

۲-۱۳-۳ ظرفیت انتقال سیال (جذب به همراه میزان انتقال بخار رطوبت، مایع در تماس)..... ۴۶

۲-۱۳-۴ نگهداشت سیال ۴۹

۳- فصل سوم ۵۰

۳-۱- مواد اولیه، فرمولاسیون‌ها و نحوه تولید فوم پلی‌یورتان ۵۱

۳-۲- سنتز پری- پلیمر ۵۲

۳-۳- آزمون جذب و نگهداشت ۵۴

۳-۴- دانسیته ۵۵

۳-۵- ظرفیت انتقال سیال ۵۵

۳-۶- آنالیز ریز ساختاری ۵۵

۳-۷- آزمون خواص مکانیکی ۵۵

۴- فصل چهارم ۵۲

۴-۱- آزمایش فرمولاسیون‌های متفاوت جهت تولید فوم پلی‌یورتان ۵۸

۴-۲- تیتراسیون جهت اندازه‌گیری میزان NCO ۵۸

۴-۳- ترکیبات بر پایه پلی‌ال صنعتی و TDI ۵۹

- ۴-۴- ترکیبات بر پایه پلی‌ال صنعتی و تلفیقی از TDI و MDI ۶۷
- ۴-۵- ترکیبات بر پایه پلی‌ال صنعتی و MDI ۷۰
- ۴-۶- افزایش آب‌دوستی فوم از طریق پوشش‌دهی و افزودن مواد جاذب ۷۳
- ۴-۶-۱- پوشش‌دهی فوم با مواد آب‌دوست ۷۳
- ۴-۶-۲- استفاده از مواد جاذب آب ۷۵
- ۴-۷- افزودنی‌ها جهت باز کردن سلول‌ها در هنگام فرآیند فوم‌شدن ۷۸
- ۴-۸- جایگزینی پلی‌ال آب‌دوست به جای پلی‌ال صنعتی ۷۹
- ۴-۹- ترکیبات بر پایه تلفیقی از پلی‌اتیلن گلیکول و پلی‌ال صنعتی ۸۲
- ۴-۹-۱- ترکیبات بر پایه پلی‌اتیلن گلیکول (PEG)، پلی‌ال صنعتی و تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI) ۸۲
- ۴-۹-۲- ترکیبات بر پایه پلی‌اتیلن گلیکول (PEG)، پلی‌ال صنعتی و متیلن دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات (MDI) ۸۸
- ۴-۱۰-۱- فرمولاسیون‌های تکمیلی ۹۳
- ۴-۱۰-۱-۱- افزودن PVA بصورت محلول به فرمولاسیون ۹۳
- ۴-۱۰-۲- استفاده از سورفکتانت L62 ۹۴
- ۴-۱۰-۳- استفاده از پلی‌ال گرفت شده با آکریلونیتریل ۹۵
- ۴-۱۰-۴- استفاده از هگزا متیلن دی‌ایزوسیانات (HDI) ۹۶

۵- جمع بندی ۹۷

مراجع ۹۸

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱. ساختار و اجزای پوست. ۲
- شکل ۱-۲. تصویر شماتیک از ریز ساختار سلول‌ها در فوم (ساختار چند وجهی با اضلاع میله‌ای شکل و سطوح پنجره‌ای شکل باز یا بسته)..... ۱۳
- شکل ۲-۲. تصویر یک دستگاه تزریق فوم (سمت راست) و شماتیک عملکرد مدار مربوطه در دستگاه (سمت چپ). ۱۵
- شکل ۳-۲. واکنش شبکه‌ای شدن یا ژلاسیون. ساختار شیمیایی پلی‌یورتان متشکل از واکنش پلی‌ال و ایزوسیانات. ۱۷
- شکل ۴-۲. گام اول از واکنش ایجاد گاز. ۱۸
- شکل ۵-۲. گام دوم از واکنش ایجاد گاز. ۱۸
- شکل ۶-۲. سمت چپ: دیاگرام شماتیک قسمت‌های سخت و نرم که در نواحی مشخصی در ساختار فوم پلی‌یورتان چیدمان یافته‌اند (قسمت‌های سخت به رنگ قرمز مربوط به باندهای هیدرووژنی در گروه‌های اوره و یورتانی بوده و قسمت‌های نرم به رنگ سیاه مربوط به زنجیره‌های پلی‌اتری پلی‌ال‌ها می‌باشند). ۱۹
- شکل ۷-۲. مکانیزم تشکیل یورتان توسط کاتالیز آمین. ۲۰
- شکل ۸-۲. مکانیزم تشکیل یورتان (واکنش ژلاسیون) توسط کاتالیز آل‌فلیزی. ۲۱
- شکل ۹-۲. رابطه بین مقدار کاتالیزور قلع و استحکام کششی (نمونه PUF-1 دارای کمترین میزان قلع و PUF-5 دارای بیشترین مقدار قلع است). ۲۱
- شکل ۱۰-۲. ساختار پلی‌اتری و پلی‌استری. ۲۳
- شکل ۱۱-۲. ساختار گلیسرین. ۲۳
- شکل ۱۲-۲. در سمت راست ساختار نمونه مونومری TDI و سمت چپ ساختار MDI نشان داده شده است. ۲۵
- شکل ۱۳-۲. ساختار شیمیایی HDI. ۲۵
- شکل ۱۴-۲. ساختار دو نوع کوپون ساده رایج. ۳۱

- شکل ۲-۱۵. ریزساختار سلولی فوم ۳۶
- شکل ۲-۱۶. طرح شملاتیک یک خشک کن مکشی ۳۶
- شکل ۲-۱۷. زخم پوش فوم پلی یورتان با لایه فیلم پلی یورتان. ۳۸
- شکل ۲-۱۸. نمونه زخم پوش فومی همراه با لایه فیلم پلی یورتان ۳۹
- شکل ۲-۱۹. نرخ تبخیر فیلم/فوم. ۳۹
- شکل ۲-۲۰. بخشی از زنجیره پلی دی متیل سیلوکسان. ۴۱
- شکل ۲-۲۱. پلیمر پخت نشده به همراه پرکننده در مقایسه با لاستیک پخت شده. ۴۲
- شکل ۲-۲۲. نمونه ای از استوانه مناسب جهت آزمون ۴۹
- شکل ۴-۱. مکانیزم واکنش گروه ایزوسیانات با دی بوتیل آمین در تیتراسیون جهت تعیین میزان NCO ۵۹
- شکل ۴-۲. تصاویر ریزساختاری SEM زخم پوش های فومی خارجی و نمونه های تولیدی بر پایه ترکیب ۹. (* برند Mepilex دارای یک لایه سیلیکون بر سطح فوم جهت ایجاد خاصیت عدم چسبندگی به محل زخم می باشد. از همین رو بر خلاف سایر نمونه ها جهت ارزیابی ریزساختار سلول ها، تصویر SEM از مقطع عرضی این نمونه گرفته شد). ۶۶
- شکل ۴-۳. فرمول ساختاری برخی از انواع ایزوسیانات ها. ۶۸
- شکل ۴-۴. فرمول ساختاری برخی از انواع ایزوسیانات ها. ۷۰
- شکل ۴-۵. تأثیر میزان و نوع افزودنی بر جذب آب فوم پلی یورتان. ۷۶
- شکل ۴-۶. تغییرات قابلیت جذب فوم نسبت به میزان و نوع افزودنی های مختلف [۱۹]. ۷۶
- شکل ۴-۷. تصاویر ریزساختار فوم پلی یورتان ترکیب ۷۳ در بزرگ نمایی های ۳۰× (سمت چپ) و ۱۰۰× (سمت راست). ۸۵
- شکل ۴-۸. (سمت چپ) قالب های در بسته مختلف مورد استفاده به ترتیب از چپ به راست: قالب مستطیلی بزرگ با ضخامت نهایی، قالب مستطیلی کوچک با ابعاد نهایی، قالب بیضوی با ضخامت بیشتر از محصول نهایی. ۸۶
- شکل ۴-۹. طرح شابلون مورد استفاده برای پوشش دهی سیلیکون بر روی فوم. ۸۸
- شکل ۴-۱۰. تصاویر ریزساختار فوم پلی یورتان ترکیب ۱۰۰. ۹۱

شکل ۴-۱۱. نمودار خواص مکانیکی نمونه‌های Hartman، ترکیب ۷۳ (با کد ACECR-7) و ترکیب ۱۰۰ (با کد ACECR-100).

۹۲

فهرست جداول

- جدول ۱-۱. فهرست برخی نمونه زخم پوشهای تجاری موجود در بازار داخلی ۱۱
- جدول ۱-۲. یک ترکیب پیشنهادی از افزودنی های مورد استفاده جهت پایداری و عدم تغییر رنگ محصول فومی در برابر نور و حرارت ۳۲
- جدول ۲-۲. ویژگی های فیلم پلی یورتان برند inspire ۴۰
- جدول ۳-۲. مشخصات فیلم پلی یورتان برند cheerain ۴۰
- جدول ۱-۳. آزمایشات انجام شده جهت تولید پری-پلیمر یورتان ۵۳
- جدول ۱-۴. مقادیر NCO اندازه گیری شده با استفاده از تیتراسیون ۵۹
- جدول ۲-۴. محدوده ی ترکیبی برای فوم های انعطاف پذیر و فوم های بسیار ریز. ۶۰
- جدول ۳-۴. ترکیب فرمولاسیون های مورد استفاده برای تولید فوم بر پایه پلی ال صنعتی و TDI ۶۱
- جدول ۴-۴. میزان جذب و نگهداشت برندهای مطرح خارجی. ۶۳
- جدول ۵-۴. میزان جذب و نگهداشت ترکیب ۹. ۶۴
- جدول ۶-۴. ترکیب فرمولاسیون های مورد استفاده برای تولید فوم بر پایه پلی ال صنعتی و TDI (ادامه جدول ۳-۴) ۶۷
- جدول ۷-۴. ترکیب فرمولاسیون های مورد استفاده در تولید فوم پلی یورتان بر پایه پلی ال صنعتی و تلفیقی از TDI و MDI ۶۹
- جدول ۸-۴. ترکیب فرمولاسیون های مورد استفاده در تولید فوم پلی یورتان بر پایه پلی ال صنعتی و MDI ۷۱
- جدول ۹-۴. میزان جذب و نگهداشت ترکیبات بر پایه پلی ال صنعتی و MDI ۷۲
- جدول ۱۰-۴. میزان جذب و نگهداشت نمونه های ترکیب ۲۵ که در دماها و زمان های مختلف تحت عملیات قلیایی قرار گرفته اند. ... ۷۳
- جدول ۱۱-۴. مواد مورد استفاده برای ایجاد پوشش آب دوست بر روی سطح فوم. ۷۴

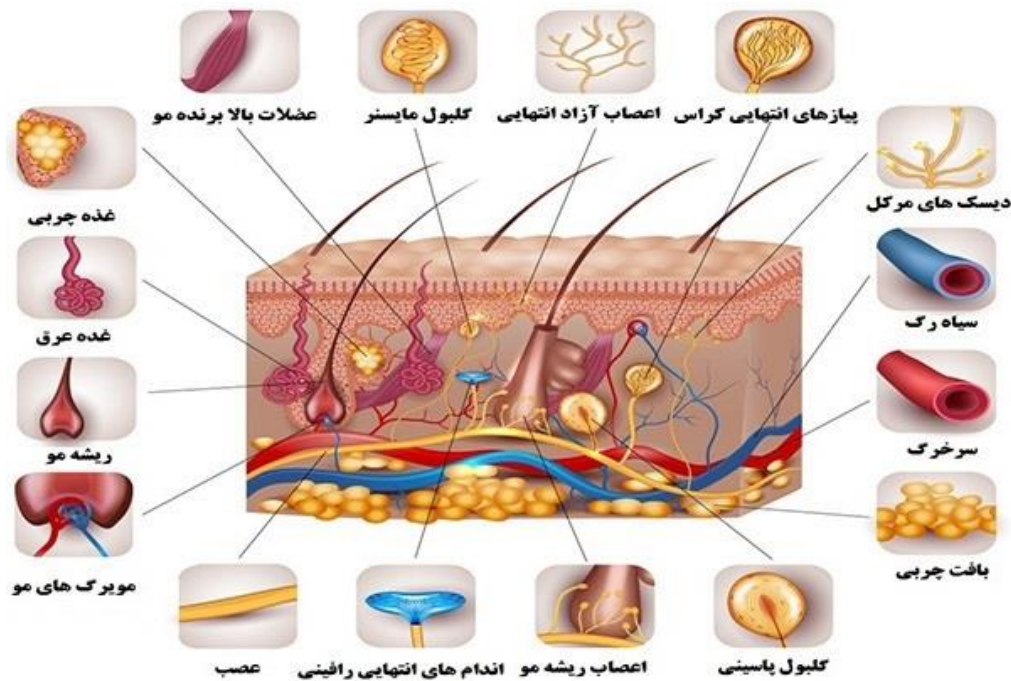
جدول ۴-۱۲. میزان جذب و نگهداشت ترکیبات ۳۳ (به عنوان کنترل) و ۳۴ (نمونه فوم ۳۳ که با مواد آب دوست پوشش داده شده است).....	۷۵
جدول ۴-۱۳. فرمولاسیون مورد استفاده جهت بررسی اثر مواد جاذب بر میزان جذب و نگهداشت فوم ترکیب ۳۳.....	۷۸
جدول ۴-۱۴. میزان جذب و نگهداشت نمونه های ترکیب ۳۳ حاوی مواد افزودنی جاذب.....	۷۸
جدول ۴-۱۵. فرمولاسیون ترکیبات برپایه پلی اتیلن گلیکول و ایزوسیانات TDI یا MDI.....	۸۰
جدول ۴-۱۶. فرمولاسیون ترکیبات برپایه پلی اتیلن گلیکول و ایزوسیانات TDI.....	۸۳
جدول ۴-۱۷. میزان جذب و نگهداشت نمونه های تلفیقی پلی اتیلن گلیکول، پلی ال صنعتی و تولوئن دی ایزوسیانات.....	۸۵
جدول ۴-۱۸. میزان جذب و نگهداشت نمونه های تولید شده در قالب در بسته بر مبنای فرمولاسیون ۷۳.....	۸۷
جدول ۴-۱۹. میزان جذب و نگهداشت نمونه های تلفیقی پلی اتیلن گلیکول، پلی ال صنعتی و تولوئن دی ایزوسیانات.....	۸۸
جدول ۴-۲۰. فرمولاسیون ترکیبات برپایه پلی اتیلن گلیکول و ایزوسیانات MDI.....	۸۹
جدول ۴-۲۱. میزان جذب و نگهداشت نمونه های تلفیقی پلی اتیلن گلیکول، پلی ال صنعتی و متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات.....	۹۱
جدول ۴-۲۲. میزان استحکام و کرنش در نقطه شکست نمونه های Hartman، ترکیب ۱۰۰ و ۷۳.....	۹۲
جدول ۴-۲۳. فرمولاسیون ترکیب ۱۰۰ به همراه افزودنی PVA محلول در آب.....	۹۳
جدول ۴-۲۴. فرمولاسیون فوم پلی یورتان با استفاده از سورفکتانت L62.....	۹۴
جدول ۴-۲۵. فرمولاسیون فوم پلی یورتان با بهره گیری از پلی ال گرفت شده با آکریلونیتریل.....	۹۵
جدول ۵-۱. فرمولاسیون و خواص ترکیب بهینه فوم پلی یورتان.....	۹۷

فصل اول

مقدمه

۱-۱- ساختار و عملکرد پوست سالم

پوست بزرگترین ارگان در بدن انسان است که در وهله اول به عنوان مانعی برای محیط بیرونی عمل کرده و به تنظیم حرارت و حفظ رطوبت بدن کمک می‌کند. به لحاظ آناتومیکی و عملکردی، پوست دارای دو لایه اپی‌درم و درم است (شکل ۱-۱) که بخش‌هایی مانند فولیکل‌های مو یا غدد عرق در دو لایه اپی‌درم دیده می‌شوند. به جز در پوست‌های بسیار نازک، محل اتصال بین لایه اپی‌درم و درم نامنظم و مواج با تعداد بیشماری برآمدگی انگشت مانند است که از بافت پیوندی ساخته شده و از یک طرف به سمت لایه زیر اپی‌درم (پُرزهای درمال) و از طرف دیگر به سمت درم جهت‌گیری کرده است. در بخشی از پوست که تحت تنش مکانیکی بیشتری قرار می‌گیرد، این برآمدگی‌ها بسیار به هم نزدیک‌ترند که سطح بالای ناحیه واسط بین دو لایه پوست را موجب می‌شود [۱].



شکل ۱-۱. ساختار و اجزای پوست.

۱-۱-۱- اپی‌درم

اپی‌درم همانند سدی از نفوذ عفونت و از دست رفتن رطوبت پوست جلوگیری می‌کند. با تغییر محل قرارگیری آن در بدن، ضخامت آن نیز تغییر می‌کند اما به‌طور کلی می‌توان قطر 0.2 mm را برای آن در نظر گرفت. اپی‌درم خود از چند لایه سلولی تشکیل شده و سلول‌های زمینه‌ای آن، یک لایه از سلول‌های اپی‌تلیال مکعبی شکل هسته‌دار را که از آن‌ها به‌عنوان سلول‌های بنیادی پوست یاد می‌شود تشکیل می‌دهند. این سلول‌های بنیادی دارای چرخه سلولی کند ولی ظرفیت بالای خودتجدیدی^۱ بوده و علاوه بر نقش ساختاری در لایه اپی‌تلیال پایه^۲ نقش پوششی را نیز در فولیکل‌های مو و غدد عرق به عهده دارند و می‌توانند منبع مناسبی برای سلول‌های بنیادی اپی‌تلیال تلقی شوند. همچنین حضور آن‌ها سرعت تکثیر کراتینوسیت‌های مهاجر به لایه‌های بالایی را افزایش می‌دهد. کراتینوسیت‌ها با مهاجرت به سمت بالا و گذر از لایه اپی‌درم، به‌دلیل تغییر در کمیت و کلاس سایتوکراتین‌های بیان شده، تمایز یافته و ابتدا با از دست دادن شکل مکعبی خود حالت مسطح به خود گرفته و در نهایت به شکل سلول‌های بدون هسته و مسطح بی‌آبی در بالاترین لایه در می‌آیند. این مهاجرت که همزمان با تمایز کراتینوسیت‌ها رخ می‌دهد در نهایت به تولید سلول‌های فلسی مرده‌ای در لایه شاخی پوست می‌انجامد که به‌طور منظم از سطح پوست ریزش می‌کنند.

۱-۱-۲- غشای پایه^۳

غشای پایه (BM) که در سطح لایه اپی‌تلیالی زمینه‌ای واقع شده، مسئول چسبیدن موفق این لایه به لایه زیر آن است. چسبیدن سلول‌های اپی‌تلیال به BM از طریق اتصال اینتگرین‌های همی‌دسم^۴ می‌باشد به اعضای خانواده لَمینین و برهم‌کنش زنجیره‌های پروتئینی گلیکوزآمینوگلیکان انجام می‌شود. پروتئین‌های اصلی BM به‌جای ساختارهایی مانند پروتئوگلیکان‌هاپاران سولفات و گلیکوپروتئین انتکتین و لَمینین که سایر انواع کلاژن‌ها را می‌سازند، از کلاژن نوع IV است که در یک شبکه دوبعدی سازمان‌یافته است. BM به‌وسیله الیاف محکمی که بخش اعظم آن را کلاژن نوع VII تشکیل داده و به فیبرونکتین و یا فیبریلین متصل است، محکم به لایه درم می‌چسبد. پیوند موفق درم و اپی‌درم یک فاکتور مهم در ترمیم، استحکام و دوام پوست تلقی می‌شود.

^۱- Self Renewal

^۲- Basal Epithelial Layer

^۳- Base Membrane (BM)

ماتریس خارج سلولی درم که از کلاژن، گلیکوپروتئین‌ها، و پروتئوگلیکان‌ها تشکیل شده است، الاستیسیته و یکپارچگی مکانیکی پوست را فراهم می‌آورد. اجزای تشکیل‌دهنده و ساختاری ECM درم، مانند الیاف آن، بلندتر از الیاف پیوندی موجود در BM بوده و بیشتر از پروتئوگلیکان‌های کندرویتین سولفات، الاستین و کلاژن‌های نوع I، III، و V تشکیل شده است. کلاژن‌های غیرلیفی مانند کلاژن‌های نوع VI، IX و XIV در ارتباط با این الیاف، مسئول سازمان یافتگی فضایی کلاژن در داخل ECM هستند. ECM این لایه، بافت همبند متراکمی است که در آن الیاف کلاژن به‌طور فشرده کنار هم قرار گرفته‌اند. این ماتریس که به شکل موضعی و پیوسته تخریب شده و دوباره تشکیل می‌شود، سلول‌های لایه درم را از طریق حمایت فیزیکی و فراهم کردن سیگنال‌های بیوشیمیایی مورد نیاز برای عملکرد و تمایز حمایت می‌کند. گلیکوپروتئین‌های ECM، مانند فیرونکتین، در کنترل برهم‌کنش‌های سلولی با ماتریس اعم از اتصال، مهاجرت و مورفولوژی نقش دارند. حداقل ۲۰ زنجیره فیرونکتینی به‌وسیله اتصال متفاوت RNA رونویسی شده از یک ژن فیرونکتینی تولید می‌شود. فیرونکتین، در فرآیند ترمیم زخم‌ها بسیار مهم بوده و مهاجرت ماکروفاژها و تشکیل لخته خون را تسهیل می‌کند. این ماده، دارای مکان‌های اتصالی خاص با میل اتصالی بالا، برای گیرنده‌های سطحی سلول، کلاژن، فیبرین و پروتئوگلیکان‌های سولفاتی است. این مکان‌ها که دارای بخش آمینواسیدی خاصی هستند RGD نامیده می‌شوند.

پروتئوگلیکان‌ها، ساختارهای پروتئینی- پلی‌ساکاریدی هستند که در تمام بافت‌های پیوندی وجود دارند. این ساختارها، از اتصال یک یا چندین GAG پلی‌ساکاریدی به یک هسته پروتئینی تشکیل می‌شوند. GAGها ساختارهای پلیمری با مونومرهای دی‌ساکاریدی خاص هستند که بار منفی زیادی را حمل می‌کنند. انواع مختلفی از پروتئوگلیکان‌ها در بدن وجود دارد که بر اساس ساختارهای تکرار شونده پایه دی‌ساکاریدی مانند کندرویتین سولفات نامگذاری می‌شوند. پروتئوگلیکان‌ها روی سطح انواع مختلفی از سلول‌ها به‌خصوص سلول‌های اپی‌تلیال واقع شده و به کلاژن و گلیکوپروتئین فیرونکتین می‌چسبند. هیالورونیک اسید (HA) یکی از ترکیبات ساختاری مهم پروتئوگلیکان‌های پیچیده پوست است. هر مولکول HA به‌وسیله دافعه قوی حاصل از گروه‌های کربوکسیلی دارای بار منفی که با فاصله‌های مشخصی از ساختار کلی بیرون زده‌اند میله‌های بلند محکمی را تشکیل می‌دهند. وجود تعداد زیادی بخش آبدوست روی سطح خود، اتصال آن‌ها به مقادیر بالای آب را حتی در غلظت‌های کم میسر می‌سازد. HA به سلول‌های مهاجر چسبیده و ماهیت هیدراته و متخلخل پوشش ایجاد شده به‌وسیله آن، جدایش سلول‌ها و در نتیجه آزادی حرکت و راحتی تکثیر آن‌ها را به‌دنبال دارد.

^۱- Extra Cellular Matrix

پایان جابه‌جایی سلولی و شروع اتصال سلول - سلول با افزایش هیالورونیداز، آنزیم مسئول تخریب HA، و کم شدن میزان HA همراه است. بین ترکیبات ECM درم، مایع بین سلولی اکثراً از HA و پروتئین‌های پلاسما تشکیل شده است.

ترکیب سلولی درم

به غیر از سلول‌های غدد عرقی و فولیکل‌های مو، سایر سلول‌های موجود در درم یا به‌صورت ثابت و یا به‌صورت موقت در آن حضور دارند. بخش ثابت شامل فیبروبلاست‌ها، سلول‌های عصبی، سلول‌های اندوتلیال عروقی، ماکروفاژها و ماسیت‌سل‌ها است و بخش گذرا که اکثر آن را گلبول‌های سفید تشکیل می‌دهد به‌وسیله خون جابه‌جا شده و در واکنش‌های التهابی نقش ایفا می‌کند. سلول‌های عمده درم، فیبروبلاست‌ها می‌باشند. این سلول‌ها عمدتاً تقسیم نمی‌شوند و وظیفه تعویض طبیعی ECM و ترشح فاکتورهای رشد و پروتئین‌های ماتریس خارج سلولی را به عهده دارند. مثلاً فیبروبلاست‌ها یکی از مشارکت‌کنندگان اصلی در فرآیند ترمیم زخم می‌باشند. فیبروبلاست‌های تمایز یافته (مایوفیبروبلاست) تشکیل درم جدید را ترغیب می‌کنند و فیبروبلاست‌های معمولی، زخم را با تولید بافت اپی‌تلیال می‌بندند. سلول‌های اندوتلیال، آستری خاص از عروق خونی را داخل درم تشکیل داده که به‌دنبال جراحی این سلول‌ها عمل رگ زایی را در درم جدید انجام می‌دهند. ماکروفاژها در واقع مونوسیت‌هایی هستند که پس از مهاجرت به داخل بافت پیوندی، بالغ شده و توانایی هضم مواد ناخواسته از بافت آسیب‌دیده و سلول‌های آنتی‌ژنیک در طی واکنش‌های ایمنی را می‌یابند [۲].

۲-۱- فرآیند التیام زخم

فرآیند التیام زخم ترکیبی از فرآیندهای بیولوژیکی شامل کموتاکسی‌ها، مهاجرت‌های سلولی، بیگانه‌خواری، سنتز و تخریب کلاژن، رگ‌زایی، بازسازی ECM، انقباضات و تشکیل بافت اپی‌تلیال است. این فرآیند التیامی، به تأثیر فاکتورهای موضعی و سیستمی برای برقراری تعادل بین سلول‌ها، ECM و انواع مختلفی از واسطه‌های سلولی (سایتوکین‌ها) نیاز دارد. فرآیند التیام، چندین مرحله داشته که در بعضی موارد نیز با یکدیگر همپوشانی دارند. این مراحل در ادامه بیان خواهند شد.

الف- هموستاز و التهاب

هموستاز، بلافاصله پس از آسیب به بافت شروع شده و ممکن است تا چند روز نیز ادامه داشته باشد. در مورد التهاب نیز این زمان ممکن است تا بیشتر از ۶ روز طول بکشد. سلول‌های آسیب‌دیده با آزاد کردن ترومبوگوزان A2 و پروستاگلاندین ۲-آلفا موجب

انقباض عروق می‌شوند. نقش کلاژن نیز در فعال‌سازی زنجیره لخته‌سازی و مراحل التهاب مشخص شده است. پلاکت‌ها با چسبیدن به سلول‌های اندوتلیال عروق آسیب‌دیده و آزاد کردن ADP، سایر پلاکت‌ها را برای تجمع در محل زخم و بستن آن تحریک می‌کند. پلاکت‌ها همچنین انواع مختلفی از کموکین‌ها مانند فاکتورهای رشد اپی‌درمال (EGF)، فاکتورهای رشد پلاکتی (PDGF)، فاکتور فن‌ویلبراند، فاکتور پلاکتی IV، فاکتورهای رشد تبدیلی (TGF-B)، فیبرونکتین و فیبرینوژن آزاد می‌کنند. اجسام متراکم موجود در پلاکت‌ها، آمین‌های وازواکتیو مانند سروتونین و هیستامین، که با مهار انقباض اولیه عروقی اجازه نفوذ سلول‌ها را می‌دهد، آزاد می‌کنند. در پاسخ به این فاکتورهای شیمیایی، فیبرینوژن به فیبرین تبدیل شده و با تولید یک ساختار حمایتی، جلوی خروج سلول‌ها را می‌گیرد. PDGF با جذب فیروبلاست‌ها به موضع آسیب، به همراه TGF-B آن‌ها را برای تکثیر، تحریک کرده و موجب فراخوانی سلول‌های التهابی مانند نوتروفیل‌های PMN، مونوسیت‌ها و لنفوسیت‌های موجود در عروق خونی می‌شود. نوتروفیل‌های PMN مسئول پاک‌سازی اولیه موضع زخم می‌باشند. پس از گذشت ۶ تا ۸ ساعت از زمان ایجاد آسیب، لخته خون ایجاد شده در آن به‌وسیله PMN‌ها از بین می‌رود. همچنین تجمع پلاکت‌ها کمپلکس مکمل C3 و C6-a را تولید کرده که به‌همراه PMN‌ها باعث فعال شدن فاکتورهای از بین برنده باکتری‌ها (اُپتیزین) از موضع آسیب می‌شود. تعداد PMN‌ها در ۲۴ تا ۴۸ ساعت اولیه در بیشینه مقدار خود بوده و پس از گذشت ۷۲ ساعت از شروع آسیب، رو به کاهش می‌گذارد. مرحله التهابی با تبدیل مونوسیت‌ها به ماکروفاژها (مکانیسم بلوغ) ادامه می‌یابد. ماکروفاژها با آزاد کردن سایتوکین‌های بیشتر مانند فاکتورهای رشد فیروبلاستی (FGF)، فاکتورهای نکروز توموری (TNF) آلفا، TGF-B و PDGF موجب ادامه جذب و تکثیر فیروبلاست‌ها و رگ‌زایی می‌شوند. ماکروفاژها با ترشح انواع مختلفی از اینترلوکین‌ها که سبب تحریک سایر گلبول‌های سفید التهابی شده، فرآیند ساخت بافت جدید را آغاز می‌کنند. نقش حیاتی ماکروفاژها در گذر از التهاب و رسیدن به مرحله ترمیم زخم، با مطالعه روی حیوانات تهی از ماکروفاژ به اثبات رسیده است.

ب- مرحله تکثیر

این مرحله شامل فرآیندهای رسوب ماتریس و تشکیل جواره‌های گوشتی (که به نودرم می‌انجامد)، رگ‌زایی و تشکیل بافت اپی‌تلیال است. این مراحل پس از پایان مرحله التهابی آغاز شده و تا بیشتر از ۴ هفته نیز ادامه خواهد داشت. پس از ۶ روز تا ۷ روز، جواره‌های گوشتی شروع به تشکیل می‌کنند و فیروبلاست‌ها به زخم نفوذ کرده و پس از تقسیم، به مایوفیروبلاست‌هایی که کلاژن‌های جدید I و III را تولید می‌کنند تمایز می‌یابند. تولید کلاژن نوع III در مراحل اولیه غالب بوده، اما در ادامه به‌وسیله کلاژن نوع I جایگزین

می‌شود. ماکروفاژها آنزیم‌هایی شامل کلاژناز که نقش کمکی در این فرآیند دارد را ترشح می‌کنند. تروپوکلاژن، پیش‌ساز تمامی انواع کلاژن‌ها است. این پیش‌ساز در داخل شبکه اندوپلاسمی سلول در اثر هیدروکسیل‌دار شدن پرولین و لیزین آن، تغییر یافته و پیوند دی‌سولفیدی تشکیل شده سبب تبدیل زنجیره سه‌تایی تروپوکلاژن، به مارپیچ سه‌تایی^۱ پروکلاژن می‌شود. زمانی که پروکلاژن در فضای خارج سلولی ترشح می‌شود، پپتیدهای موجود در دیواره سلول زنجیره‌های انتهایی پپتیدی آن را شکافته و آن را به الیاف کلاژن تبدیل می‌کنند. فیبروبلاست‌ها همچنین مسئول تولید GAG‌هایی مانند هیپارین سولفات، هیالورونیک اسید، گندرویتین سولفات و کراتین سولفات و تولید فیبرونکتین می‌باشند. GAG‌ها، با هسته‌های پروتئینی پیوند کووالانسی تشکیل داده و پروتئوگلیکان‌هایی که در رسوب ECM نقش دارند را می‌سازند. ترمیم زخم باز، به‌وسیله تشکیل جواهرهای گوشتی برآمده از لایه‌های زیرین پوست (حاوی سلول‌های عروقی و فیبروبلاست فراوانی) انجام می‌شود. این بافت همچنین سرشار از هیالورونیک اسید و فیبروبلاست فراوانی است) انجام می‌شود. این بافت همچنین سرشار از هیالورونیک اسید و فیبرونکتین است که بر چسبندگی و مهاجرت سلولی تأثیر می‌گذارد. تکثیر و مهاجرت سلول‌های اپی‌تلیال که در حاشیه زخم‌ها رخ می‌دهد با شکستن اتصالات دسموزومی^۲ آیین سلول‌ها و همی‌دسموزومی^۳ بین سلول‌های اپی‌تلیال و غشای پایه همراه است. گیرنده‌های اینترگرینی موجود در سطح سلول‌های اپی‌تلیال با اجزای ECM برهم‌کنش کرده (عمدتاً با ویترونکتین و فیبرونکتین) و علاوه بر اینکه سبب تولید آنزیم کلاژناز به‌وسیله این سلول‌ها می‌شوند، به آن‌ها اجازه می‌دهد که در سراسر بافت زنده مهاجرت کنند. این فرآیند ساعتی پس از آسیب شروع شده و به سلول‌های اپی‌تلیال اجازه می‌دهد به آرامی از حاشیه‌ها برای پوشاندن زخم‌های شدید مهاجرت کنند. انقباض فیبروبلاست‌ها در لبه زخم نیز نقش کمکی در مرحله ترمیم زخم به‌وسیله انقباض بازی خواهد کرد. در فرآیندهای ترمیم زخم، کاهش تدریجی در تعداد مایوفیبروبلاست‌ها و بازگشت به تعداد طبیعی فیبروبلاست‌ها مشاهده می‌شود. حضور فیبروبلاست‌های طبیعی و تولید کلاژن نوع I برای رشد سلول‌های اپی‌تلیال در طی فرآیند تشکیل نو-درم ضروری است.

ج- بلوغ اسکار یا مرحله بازسازی

^۱- Triple Helix

^۲- Desmosome-like junction

^۳- Hemidesmosome

این مرحله، چهار هفته پس از ایجاد زخم آغاز شده و ممکن است تا سال‌ها نیز طول بکشد. بازسازی زخم‌ها از فرآیند ثابتی تبعیت می‌کند. حداکثر تراکم کلاژنی در هفته سوم مشاهده شده و پس از آن است که تعادل بین تخریب پیوسته کلاژن و تراکم آن برقرار می‌شود. بیشترین تنش کششی قابل تحمل برای بافت جدید، در هفته دوازدهم رخ داده و معمولاً ۸۰٪ مقدار تنش کششی در پوست طبیعی اولیه است.

۱-۳- زخم پوش های فومی

پس از مطالعات وینتر و همکارانش در دهه ۶۰، متخصصین امر دریافتند که مرطوب نگاه داشتن محیط زخم جهت ترمیم، یک موضوع کلیدی می‌باشد، یکی از مهمترین شرایط در تسریع بهبود زخم حفظ محیط مرطوب اطراف زخم است (البته یک مقدار بهینه رطوبت در این خصوص مد نظر می‌باشد). هم چنین جذب ترشحات زخم به منظور جلوگیری از تعویض مکرر زخم پوش و جلوگیری از عفونت های باکتریایی باید مورد توجه قرار گیرد. در حال حاضر زخم پوش های سنتی مانند گازاستریل در بازار موجود بوده که توانایی تأمین شرایط مذکور را ندارد.. به دنبال پذیرش همگانی این موضوع بین متخصصین ذیربط، از دهه ۸۰ به بعد به طور فزاینده ای انواعی از زخم پوشهای نوین مبتنی بر این قابلیت ها وارد بازار شدند که شروع آنها با انواع زخم پوشهای «هیدروکلوئیدی» بود و به دنبال آن انواع زخم پوش های "فومی" وارد عرصه درمان شدند. پانسمانهای جدید شامل: فومها، هیدروکلوئیدها، هیدروژلها، آلژیناتها و پانسمانهای شفاف میباشند. اساساً این حقیقت که زخم پوشهای فومی در حوزه مراقبت از زخم به مدت بیش از ۳۰ سال است که مورد استفاده بوده اند و نیز فروش میلیون دلاری آنها در بازار در طی این سالها شاید بهترین گواه از ایمنی و زیست سازگاری آنها می‌باشد.

استفاده مناسب از زخم پوشهای فومی در درمان، مزایای زیر را به دنبال خواهد داشت:

✓ حفظ رطوبت بالا در محل تماس زخم و زخم پوش

✓ برطرف کردن اگزودا و ترکیبات سمی مازاد تولید شده در محل

✓ اجازه تبادل گازها

✓ فراهم نمودن یک عایق حرارتی

✓ حفاظت در برابر عفونت ثانویه

✓ حفاظت در برابر ذرات یا آلودگی های سمی

✓ امکان تعویض بدون ایجاد تروما در محل

✓ در عملکرد موثر فوم جهت مدیریت اگزودا چندین پارامتر اصلی وجود دارد که عبارتند از:

✓ جذب اگزودا در هردو صفحه افقی و عمودی

✓ نگهداری اگزودای جذب شده تحت فشار خارجی

✓ عدم چسبندگی به بستر زخم

✓ حفظ نرخ مناسب انتقال بخار رطوبت

زخم پوش های فومی برای انواع قسمت های بدن مورد استفاده قرار می گیرند این زخم پوش ها برای زخم های خشک و سطحی توصیه نمی شوند. اما رایج ترین کاربردها جهت زخم های با اگزودای کم تا متوسط نظیر زخم پا و یا زخم بستر می باشد. با توجه به ویژگی اولیه جاذب بودن، این فومها یک محیط مرطوب برای زخم ایجاد میکنند که به نوبه خود به پاکسازی یا دبریدمان آتولیتیک زخم کمک مینماید ضمن این که نقش محافظ در برابر نیروهای مکانیکی اعم از اصطکاک و برش را نیز ایفا مینماید. از نظر تنوع محصولات فومی مربوطه به انواع غیر چسبنده یا چسبنده (با یک حاشیه چسبناک) تقسیم بندی می شوند. این محصولات بعضا دارای یک لایه فوقانی از فیلم پلی یورتان نیمه تراوا نیز می باشند. از نظر شکل نیز در انواع برش خورده در اشکال مختلف به منظور انطباق با قسمت های مختلف آناتومی بدن تولید می شوند. برخی از سازندگان نیز عوامل ضد باکتریایی نظیر نقره را در ترکیب محصول فوم پلی یورتانی خود جهت بهبود عملکرد مورد استفاده قرار می دهند.

۱-۳-۱- نگاهی به بازار مالی زخم پوش های فومی

در سال ۲۰۱۷ پانسمان های فومی در بازار پانسمان های پیشرفته زخم بزرگترین دسته بندی را با سهم ۲۴/۸٪ به خود اختصاص داده اند. در حال حاضر پانسمان های فوم در زخم های فشاری، سوختگی های سطحی، زخم های بعد از عمل، و زخم های باز مورد استفاده قرار می گیرند.

در گزارشی، بازار جهانی پانسمان فوم در سال ۲۰۱۷ حدود ۱/۵ بیلیون دلار در میان ۳۹ کشور بوده است. تخمین زده می شود که تا انتهای سال ۲۰۲۴ این بازار با نرخ رشد سالانه ۵٪ به ۲/۱ بیلیون دلار برسد. دلایل این رشد عبارتند از: شیوع روبه افزایش زخم های مزمن و آسیب های سوختگی حاد، توانایی پانسمان های فوم برای درمان زخم های با ترشح بسیار زیاد.

- بازار پانسمان فوم در آمریکای شمالی (ایالات متحده آمریکا، کانادا و مکزیک) در سال ۲۰۱۷ بیش از ۵۴۴ میلیون دلار بوده است و پیش‌بینی می‌شود که این بازار تا انتهای سال ۲۰۲۴ با نرخ رشد سالانه ۴/۵٪ تقریباً به ۷۴۳ میلیون برسد.
- بازار پانسمان فوم در آمریکای شمالی (ایالات متحده آمریکا، کانادا و مکزیک) در سال ۲۰۱۷ بیش از ۵۴۴ میلیون دلار بوده است و پیش‌بینی می‌شود که این بازار تا انتهای سال ۲۰۲۴ با نرخ رشد سالانه ۴/۵٪ تقریباً به ۷۴۳ میلیون برسد.
- بازار پانسمان فوم در اروپا (اتریش، بلژیک، جمهوری چک، دانمارک، فنلاند، فرانسه، آلمان، یونان، ایرلند، ایتالیا، هلند، نروژ، لهستان، مجارستان، پرتغال، روسیه، اسپانیا، سوئد، سوئیس، ترکیه، و انگلستان) در سال ۲۰۱۷ بیش از ۵۱۳ میلیون دلار بوده است و پیش‌بینی می‌شود که این بازار تا انتهای سال ۲۰۲۴ با نرخ رشد سالانه ۳/۷٪ تقریباً به ۶۶۲ میلیون دلار برسد.
- بازار پانسمان فوم در آسیا اقیانوسیه (APAC) (استرالیا، چین، هند، ژاپن، نیوزیلند، کره جنوبی، و تایوان) در سال ۲۰۱۷ بیش از ۴۳۵ میلیون دلار بوده است و پیش‌بینی می‌شود که این بازار تا انتهای سال ۲۰۲۴ با نرخ رشد سالانه ۴/۹٪ تقریباً به ۶۱۲ میلیون دلار برسد.
- بازار پانسمان فوم در آمریکای جنوبی (آرژانتین، برزیل، و شیلی) در سال ۲۰۱۷ بیش از ۴۹ میلیون دلار بوده است و پیش‌بینی می‌شود که این بازار تا انتهای سال ۲۰۲۴ با نرخ رشد سالانه ۵/۵٪ تقریباً به ۷۱ میلیون برسد.
- بازار پانسمان فوم در خاورمیانه و آفریقا (مصر، اسرائیل، عربستان سعودی، و امارات متحده عربی) در سال ۲۰۱۷ بیش از ۱۲/۵ میلیون دلار بوده است و پیش‌بینی می‌شود که این بازار تا انتهای سال ۲۰۲۴ با نرخ رشد سالانه ۴/۴٪ تقریباً به ۱۶/۹ میلیون برسد [۳].

جدول ۱-۱. فهرست برخی نمونه زخم پوشهای تجاری موجود در بازار داخلی

ردیف	نوع زخم پوش	نام برند	نام شرکت سازنده	کشور پایه	نماینده فروش در ایران
۱	بدون چسب نقره دار	Allevyn	Smith & nephews	انگلستان	ارکان درمان
۲	بدون چسب ساده	Allevyn	Smith & nephews	انگلستان	ارکان درمان
۳	غیر چسبنده نقره دار	Aquacell	Convatec	آمریکا	پالیز تجهیز
۴	بدون چسب ساده	Suprasorb	Lohmann-Rauscher	آلمان	بر دیا طب
۵	احتمالا بدون چسب ساده	Sorbact	Abigo	سوئد	نیکا وستا- مشهد
۶	بدون چسب ساده	Farmactive	Farmactive-Zabban	ایتالیا	بر دیا طب
۷	ساده غیر چسبنده	Permafoam	Hartmann	آلمان	ایران فارمیس
۸	ساده غیر چسبنده	Askina	B.Braun	آلمان	مرهم اندیشه سلامت- مشهد
۹	ساده غیر چسبنده	Optifoam	Medline	آمریکا	مرهم اندیشه سلامت- مشهد

فصل دوم

مروری بر منابع

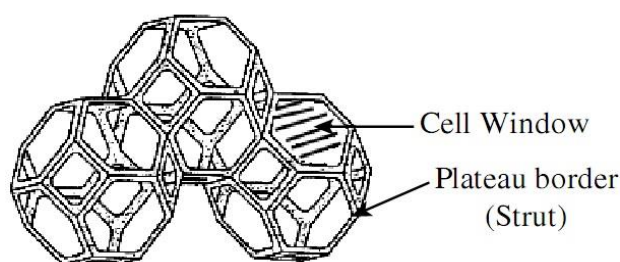
۱-۲- طبقه بندی فومهای پلی یورتانی

فوم‌های پلی یورتانی بسته به نوع پلی ال و ایزوسیاناتشان، خواص متفاوتی نشان می‌دهند. در یک تقسیم بندی این فوم‌ها به انواع ذیل تقسیم می‌شوند:

الف- فوم‌های نرم و انعطاف پذیر: (Flexible foams): که با ساختار سلولی کاملاً باز و دانسیته در محدوده 0.05 g/cm^3

تا 0.2 در کاربردهای مختلف صنعتی نظیر لوازم خانگی از جمله انواع مبلمان، تشک‌های طبی، صنایع خودرو سازی جهت ساخت قطعات مختلف خودرو به ویژه داخل خودرو نظیر قسمت داشبورد، فرمان، صندلی‌ها و ...، عایق‌های صوتی، جاذب‌های ارتعاشی، صنایع پوشاک، صنعت کفش و کاربردهای پزشکی استفاده می‌شوند. در کاربردهای غیر فومی نیز پلی یورتان‌ها در ساخت انواعی از الاستومرها، پوشش‌ها، چسب‌ها و درزبندها مطرح می‌باشند.

توضیح: در ساختار سلولی فومها، طبق شکل ۱ ملاحظه می‌شود که سلول‌ها دارای اضلاع میله‌ای شکل به ضخامت در حد چند میکرون و سطوح پنجره‌ای با ضخامت در حد چند دهم میکرون می‌باشند. در ساختارهای سلول باز لایه نازک این پنجره‌ها از طریق عملیات شیمیایی یا مکانیکی از بین رفته و کاملاً باز گشته و سلول‌ها به یکدیگر راه پیدا نموده و اجازه ورود و خروج و جریان یافتن هوا میسر می‌گردد.



شکل ۱-۲. تصویر شماتیک از ریز ساختار سلول‌ها در فوم (ساختار چند وجهی با اضلاع میله‌ای شکل و سطوح پنجره‌ای شکل باز یا بسته)

ب- فوم‌های سخت و فشرده (Rigid Polyurethane foams): که دارای ساختار سلول بسته بوده و عمدتاً به عنوان عایق‌های

حرارتی یا پنل‌های ساندویچی در صنایع مربوطه مورد استفاده قرار می‌گیرند. انواع سخت در محدوده دانسیته 0.15 g/cm^3 الی 0.8

مطرح می‌باشند. در دانسیته‌های پایین به عنوان ماده‌ی عایق حرارتی در یخچال‌ها و مبدل‌های حرارتی، و در دانسیته‌های بالا به عنوان سازه ساختاری و قطعات طرح چوب مورد استفاده قرار می‌گیرند.

فوم‌های قابل انعطاف پلی‌یورتانی خود از منظر شکل محصول تولیدی و روش ساخت به انواع ذیل تقسیم می‌شوند:

الف- فوم‌های بلوکی (Slab Stock): که خود به روش‌های مختلفی تولید می‌شوند از جمله روش‌های پیوسته (روش سنتی حرکت عرضی بر روی سطح نقاله متحرک و یا تولید باکس یا استوانه‌های عمودی) و نیز روش‌های ناپیوسته نظیر تولید فوم در قالب بسته یا در جعبه‌های مکعبی روباز

ب- فوم‌های قالب‌گیری شده (Molded): در این روش، مواد اولیه پلی‌یورتان به داخل قالب‌هایی از جنس فلز (عموماً آلومینیوم) یا رزین‌های آرالدیتی یا اپوکسی تقویت شده تزریق شده و به فوم اجازه داده می‌شود تا در داخل قالب واکنش داده و پخت شود.

فوم‌های قالب‌گیری شده نیز خود به انواع قالب‌گیری سرد^۱ و قالب‌گیری گرم^۲ تقسیم می‌شوند.

در روش قالب‌گیری گرم، قالب در محدوده‌ی دمایی 30°C تا 50°C پیش گرم شده و پس از تزریق مواد به داخل قالب و انجام واکنش، با حرارت دادن قالب در کوره تا حدود 100°C عملیات پخت^۳ آن انجام می‌شود. در واقع با تسریع در عملیات پخت پوسته بیرونی محصول در اثر افزایش دما، می‌توان محصول را بدون آسیب و یا چسبندگی، از داخل قالب بیرون آورد. البته در روش قالب‌گیری عموماً از عوامل رها کننده قطعه از قالب^۴ نیز استفاده می‌شود. در روش قالب‌گیری سرد، قالب در محدوده‌ی دمایی 30°C تا 50°C پیش گرم شده و پس از تزریق مواد به داخل قالب و انجام واکنش، با حفظ دمای قالب در محدوده مذکور، عملیات پخت محصول فومی به انجام می‌رسد. در نوع قالب‌گیری گرم، از دستگاه‌های تزریق فشار پایین استفاده می‌شود و اجزاء مختلف همگی در کلگی اختلاط دستگاه با یکدیگر مخلوط می‌شوند ولی در روش قالب‌گیری سرد عموماً از دستگاه‌های تزریق فشار بالا استفاده شده و

^۱- Cold Molding

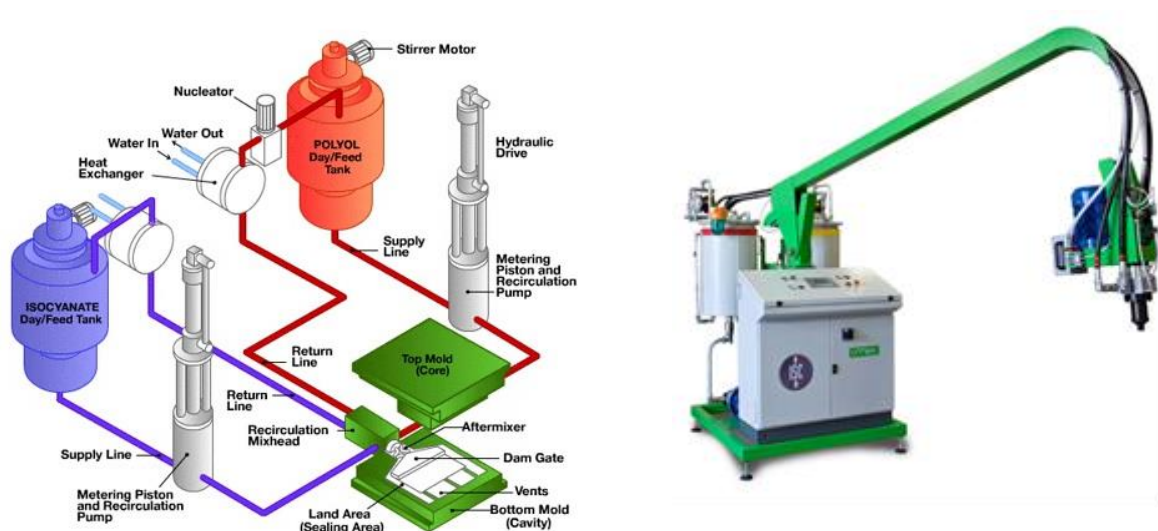
^۲- Hot Molding

^۳- curing

^۴- Mold release agents

به صورت دو جزئی مواد اولیه در کلگی دستگاه مخلوط می‌شوند. در این حالت عموماً از عوامل شبکه‌ای کننده و نیز پلی‌ال‌های پیش پلیمریزه شده در ترکیب استفاده می‌شود.

شماتیکی از تجهیزات تزریق فوم به روش قالب‌گیری در قالب بسته در شکل زیر قابل ملاحظه است:



شکل ۲-۲. تصویر یک دستگاه تزریق فوم (سمت راست) و شماتیک عملکرد مدار مربوطه در دستگاه (سمت چپ).

ج- فوم‌های پوسته‌دار یا خودپوسته (Integral skin): یکی از وجه تمایزهای این فوم‌ها ساختار پوسته سطحی آن است که دارای ساختار پوسته سلول بسته می‌باشند، و بزرگترین مزیت آن مقاومت در برابر آب بوده و موجب استفاده از این فوم‌ها در سطوح خارجی همانند سطوح داخلی شده است و خود به دو نوع نرم و سخت مجزا می‌گردند. فوم‌های پوسته اینتگرال شامل یک هسته‌ی فومی دانسیته پایین همراه با پوسته‌ی دانسیته بالا از همان ماده می‌باشد که در طی یک فرآیند قالب‌گیری تک مرحله‌ای تولید می‌گردد. این نوع خاص از فوم‌های پلی‌یورتان در طی دو نوع فرآیند قالب‌گیری باز و قالب‌گیری تزریقی (RIM) تولید می‌شوند. دمای قالب در فرآیند تولید فوم اینتگرال باید بین 40°C تا 70°C با توجه به خواص پوسته‌ای مورد انتظار تنظیم گردد. مطالعات تئوریک و عملی در مورد فرآیند فوم اینتگرال نشان می‌دهد که افزایش دمای جداری قالب، موجب افزایش ضخامت پوسته، کاهش ضخامت هسته و کاهش دانسیته‌ی هر دو بخش ساختاری فوم اینتگرال می‌شود [۴].

۲-۲- ترکیبات شیمیایی، مکانیزم عمل و واکنش‌ها

فوم‌های پلی‌یورتان از واکنش بین یک ترکیب ایزوسیاناتی و یک پلی‌ال در حضور یک عامل حباب‌ساز و یک کاتالیست تولید می‌شوند. در فرآیند فوم‌سازی ابتدا پلی‌ال و دی‌ایزوسیانات انتخاب شده توسط همزن مناسب با یکدیگر مخلوط می‌شوند و در حین اختلاط حباب‌های هوا در مخلوط مایع شکل می‌گیرد که در حقیقت هسته‌های اولیه جهت انبساط بعدی گازهای تولید شده می‌باشند. پس از حدود ۱۰ ثانیه، گاز دی‌اکسید کربن حاصل از واکنش که پیشتر به آن اشاره شد، (و نیز عامل فوم‌ساز کمکی در صورت استفاده)، داخل حبابهای هوای کوچک نفوذ می‌کنند و باعث بزرگ شدن آنها می‌شوند و با تولید بیشتر گاز، حبابها انبساط بیشتری یافته و فوم شروع به افزایش ارتفاع می‌نماید. و در این مرحله تعداد حبابها ثابت می‌ماند. استفاده از سیلیکون به عنوان سورفکتانت، باعث تثبیت حبابها و عدم تلفیق آنها با یکدیگر می‌گردد. در غیاب سورفکتانت مخلوط مایع جوشیده و فوم فرو میریزد. همزمان با انبساط حبابها، واکنش پلیمریزاسیون جایگزین گشته و واکنش تولید گاز متوقف می‌شود. در این مرحله فوم حجمی بین ۳۰ الی ۵۰ برابر حجم مخلوط مایع اولیه را بدست می‌آورد. قسمت پلیمری فوم شروع به ژل شدن می‌کند که حاوی سلول‌های پر شده از گاز با دیواره‌های نازک و اضلاع ضخیم تر در امتداد لبه‌ها می‌باشد. دو واکنش ایجاد گاز و پلیمریزاسیون بایستی دقیقاً بالانس شوند به این معنا که پلیمریزاسیون زود هنگام یا دیر هنگام هر دو می‌توانند منجر به ایجاد عیوب مختلفی بشوند. مثلاً در صورت پلیمریزاسیون زود هنگام، به دلیل استحکام گرفتن ساختار پلیمری فوم، دیگر امکان ترکیدن دیواره برخی سلول‌ها در معرض فشار گاز ایجاد شده میسر نمی‌باشد. لذا قابلیت الاستیک فوم کاهش یافته و در صورت سرد شدن و افت فشار گاز با جمع شدگی ابعادی همراه خواهد بود. دو عامل در کنترل اندازه سلول در ریز ساختار این فوم‌ها حین فوم‌سازی نقش دارند: ۱- هسته زایی^۱ - به هم پیوستن یا تلفیق حباب‌ها^۲

عامل اول یعنی هسته زایی تأثیر عمده خود را از پارامترهای تجهیزات فرایند اخذ می‌کند نظیر شرایط هم زدن مواد و یا افت فشار حاصل از تزریق مواد خام اولیه به درون قسمت اختلاط، میزان گاز وارد شده در مخلوط واکنش دهنده در این قسمت ناشی از گاز وارد شده در مواد خام اولیه در مراحل قبل و یا تزریق مستقیم گاز به درون قسمت اختلاط می‌باشد. گاهی وجود محل‌های جوانه زایی یا سورفکتانت‌ها در ترکیب نیز در این خصوص تأثیر گذار است. از طرف دیگر، نسبت حبابهای گاز اولیه به تعداد سلول‌های شکل گرفته در فوم نهایی منعکس کننده عامل دوم یعنی تلفیق حبابها می‌باشد. و سلول‌های حفظ شده حین شکل گیری فوم درصد کوچکی

^۱- Nucleation

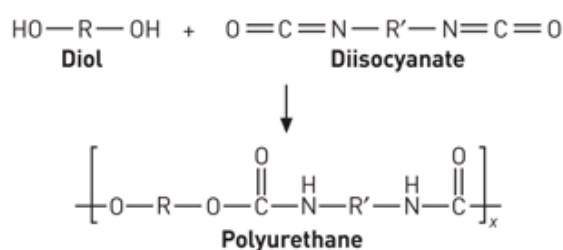
^۲- Coalescence

از تعداد حبابهای کل اولیه هستند. عامل اصلی کاهش تعداد حبابها و تلفیق آنها در حقیقت ناشی از کاهش انرژی سطحی در اثر به هم پیوستن حبابهای اولیه است و از طریق دو مکانیزم اتفاق می افتد: نفوذ مولکولهای گاز از حبابهای کوچکتر به بزرگتر و نیز تلفیق مستقیم حبابهای گازی با حذف لایه مایع جدا کننده حبابها از هم. ویسکوزیته مخلوط واکنش به عنوان پارامتر کلیدی به همراه سایر پارامترها نظیر زمان فومینگ، کشش سطحی و افزودنی ها در کنترل این پدیده نقش دارند. البته در خصوص یک فرمولاسیون مشخص تنظیم ویسکوزیته به مقدار معین کار ساده ای نیست. زمان فومینگ یا زمانی که فوم پلی یورتانی شروع به افزایش ارتفاع می کند (rise time) نیز اهمیت دارد و به عنوان مثال با کوتاه کردن آن می توان به فومی با ساختار بسیار ظریف دست یافت. البته این پارامتر نیز اغلب به دلیل محدودیتهای ماشین های تولیدی مربوطه متأسفانه در محدوده باریکی قابل تغییر است. افزودنی های موثر در کاهش تلفیق حبابها تا حد ممکن که در بازار به عنوان تثبیت کننده ی فوم مورد استفاده قرار می گیرند نیز می توانند برای کنترل و ظریف شدن سایز سلول ها در ریز ساختار فوم مورد استفاده قرار گیرند. یکی از انواع معروف این خانواده از افزودنی ها سیلوکسان های اصلاح شده تحت عنوان پلی اتر سیلوکسان ها می باشند.

طی فرآیند فوم سازی دو واکنش به صورت همزمان انجام می شود:

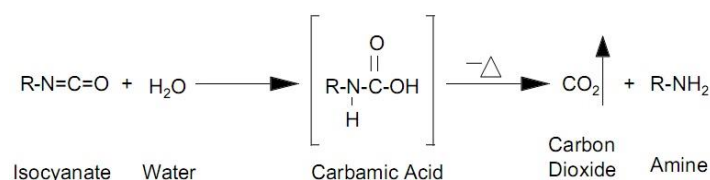
۱- واکنش بین ایزوسیانات و پلی ال جهت ایجاد شبکه پلیمری (ژلاسیون)

۲- واکنش بین ایزوسیانات و آب جهت ایجاد حباب های گازی و تولید فوم



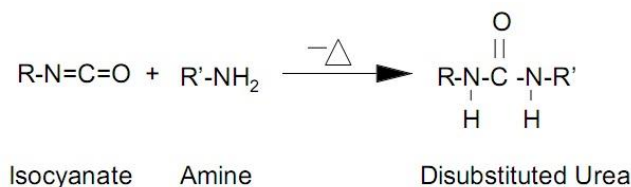
شکل ۲-۳. واکنش شبکه ای شدن یا ژلاسیون. ساختار شیمیایی پلی یورتان متشکل از واکنش پلی ال و ایزوسیانات.

واکنش اول (شکل ۶)، یک واکنش افزایشی گرما زا است (حدود ۲۴ kcal/mol). واکنش دوم یعنی واکنش ایزوسیانات با آب نیز خود در دو مرحله به انجام میرسد. نخست یک واسطه شیمیایی که از نظر حرارتی ناپایدار می باشد به نام اسید کاربامیک تولید می شود که به صورت خود به خودی با از دست دادن حرارت به دی اکسید کربن و زنجیره ی هیدروکربنی با عاملیت گروه آمینی انتهایی تبدیل می شود (شکل ۴-۲).



شکل ۴-۲. گام اول از واکنش ایجاد گاز.

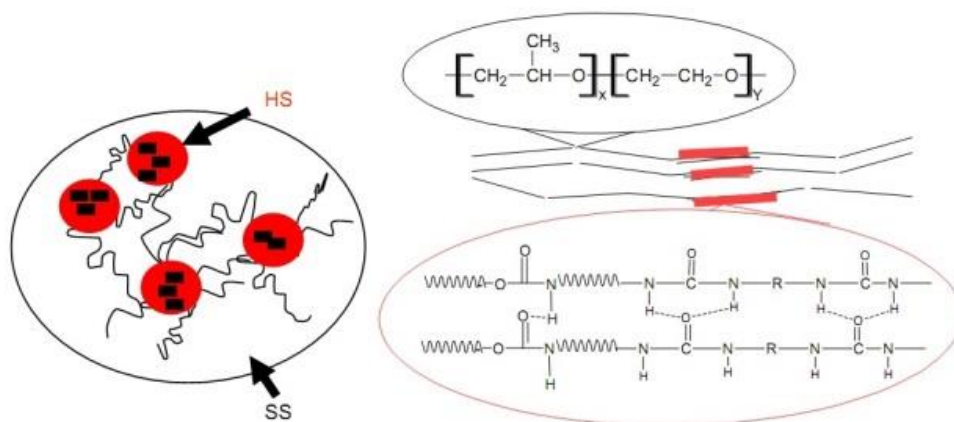
سپس دی اکسید کربن ایجاد شده در حبابهای هوایی که در مرحله اختلاط جوانه زده اند، نفوذ کرده و باعث انبساط آنها می شوند. ضمن این که، حرارت ایجاد شده نیز نقش مهمی در انبساط حبابهای مذکور تا رسیدن به سایز سلولی دلخواه در داخل مایع ایفا می نماید. در ادامه زنجیره هیدروکربنی بوجود آمده با عاملیت آمینی با گروه ایزوسیانات اضافه وارد واکنش شده و یک محصول پلی اوره تشکیل می شود (شکل ۵-۲). مجموع حرارت ایجاد شده طی این دو مرحله حدود ۴۷ kcal/mol می باشد.



شکل ۵-۲. گام دوم از واکنش ایجاد گاز.

قسمت سخت در ساختار فوم های پلی یورتانی به لینک پلی یورتانی و اوره ناشی از واکنش ایزوسیانات با پلی ال و آب مربوط می شود و قسمت نرم به پلی ال (ایزوسیانات بیشتر منجر به سختی بیشتر فوم می شود، شکل ۶-۲).

^۱- carbamic acid



شکل ۲-۶. سمت چپ: دیاگرام شماتیک قسمت‌های سخت و نرم که در نواحی مشخصی در ساختار فوم پلی‌یورتان چیدمان یافته‌اند (قسمت‌های سخت به رنگ قرمز مربوط به باندهای هیدرووژنی در گروه‌های اوره و یورتانی بوده و قسمت‌های نرم به رنگ سیاه مربوط به زنجیره‌های پلی‌تری پلی‌ال‌ها می‌باشند).

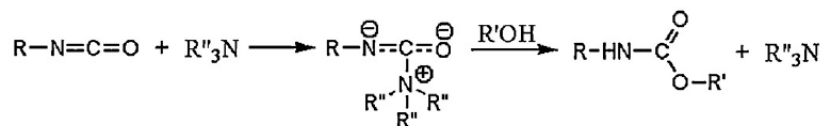
۲-۲-۱- کاتالیست‌ها

جهت تشکیل فوم، تعادل مناسب بین این واکنش‌های ژلاسیون و ایجاد گاز مورد نیاز است. کاتالیزورهای مورد استفاده در سنتز فوم‌های پلی‌یورتان به کنترل دقیق میزان واکنش نسبی ایزوسیانات با پلی‌ال کمک می‌کنند. سرعت بیشتر واکنش ایجاد گاز سبب فروریختن فوم و سرعت زیاد واکنش ژلاسیون موجب ساختار سلول بسته و جمع شدگی می‌شود.

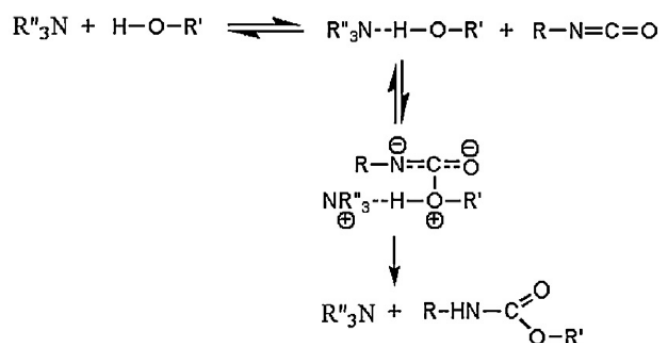
به طور عمده دو نوع کاتالیزور آمین و فلزات آلی در سنتز پلی‌یورتان استفاده می‌شود. کاتالیزورهای آمین به طور کلی واکنش ایزوسیانات-آب را بهتر از واکنش ایزوسیانات-پلی‌ال کاتالیز می‌کنند، در حالی که فلزات آلی به عنوان کاتالیزورهای ژلاسیون در نظر گرفته می‌شوند، اگر چه علاوه بر این واکنش‌های ایجاد گاز را تحت تأثیر قرار می‌دهند. کاتالیزورهای آمین، به ویژه آمین‌های سوم، متداول‌ترین کاتالیزورهای پایه آلی در سنتز پلی‌یورتان‌ها هستند. یکی از متداول‌ترین کاتالیزورهای آمین سوم، ۱،۴-دیازو بی‌سیکلو (۲،۲،۲) اکتان (DABCO) است که واکنش‌های ایزوسیانات - پلی‌ال و ایزوسیانات - آب را کاتالیز می‌کند. دو مکانیزم برای تشکیل یورتان توسط کاتالیزور آمین ارائه شده است (شکل ۲-۷). اولین مکانیزم پیشنهادی توسط بیکر، تشکیل یک مجموعه متشکل از یک کاتالیزور آمین ثانویه و یک ایزوسیانات را فرض می‌کند، که با حمله یک هسته دوست دنبال می‌شود. برعکس، در

مکانیزم دوم (فاراکا) فرض شده است که کاتالیزور آمین با یک منبع پروتون (مانند پلی‌ال، آب یا آمین) برای تشکیل یک مجموعه و پس از آن با ایزوسیانات واکنش می‌دهد.

Baker's mechanism:

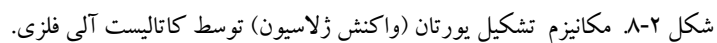


Farka's mechanism:



شکل ۷-۲. مکانیزم تشکیل یورتان توسط کاتالیز آمین

واکنش ژل شدن پلیمر بین ایزوسیانات و یک پلی‌ال توسط کاتالیزورهای فلزی انجام می‌شود. از بین بسیاری از فلزات موجود، ترکیبات قلع بیشترین استفاده را دارند، این ترکیبات به عنوان اسیدهای لوئیس عمل می‌کنند و به طور کلی تصور می‌شود که با تعامل با سایت‌های بازی در ترکیبات ایزوسیانات و پلی‌ال، عملکردی دارند که در شکل ۸-۲ نشان داده شده است.



Sample	Tensile Strength (MPa)
PUF-1#	0.13
PUF-2#	0.15
PUF-3#	0.17
PUF-4#	0.23
PUF-5#	0.18

شکل ۹-۲. رابطه بین مقدار کاتالیزور قلع و استحکام کششی (نمونه PUF-1 دارای کمترین میزان قلع و PUF-5 دارای بیشترین مقدار قلع است).

۳-۲- سینتیک پلیمریزاسیون پلی یورتان

حد واکنش یک سیستم پلی یورتانی (P) از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$P = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad (۱)$$

در این رابطه N_0 تعداد اولیه مولکول های مونومر و N تعداد باقی مانده مولکول های مونومر می باشند و رابطه ای بین N و N_0 به شرح زیر برقرار است:

$$N = N_0(1-P)$$

در واقع هنگام پیشرفت ۱۰۰ درصدی واکنش ($N = 0$) خواهیم داشت $P = 1$. از طرفی درجه پلیمریزاسیون (DP) عبارت است از نسبت مولکول های مونومر اولیه به مولکول های مونومر باقیمانده از واکنش یا:

$$DP = \frac{N_0}{N} \quad \text{و یا} \quad DP = \frac{1}{1-P} \quad (۲)$$

$$DP = \frac{1}{1-0.9} = 10 \quad \text{حالا چنانچه به عنوان مثال واکنشی ۹۰ درصد پیشرفت نماید خواهیم داشت:}$$

و لذا ملاحظه می شود که نیاز به پیشرفت ۹۸ درصدی واکنش می باشد تا به $DP=50$ دست یابیم که تقریباً مقدار حد آستانه برای نیل به حداقل خواص مکانیکی در پلی یورتان ها می باشد. اثر عدم توازن استوکیومتری (خواه ناشی از اشتباه در توزین، ناخالصی ها و یا طراحی غلط) از رابطه مقابل محاسبه می شود:

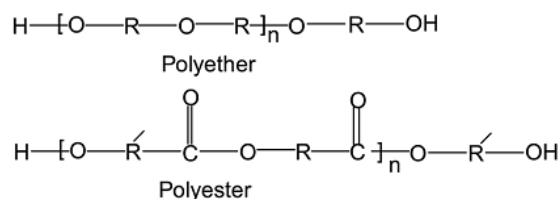
$$DP = \frac{1-r}{1+r-2rp} \quad (۳)$$

که در این رابطه برای سیستم های A-A/B-B، $r = \frac{NA}{NB}$ و یا برای سیستم های A-A/B-B با مونومر تک عاملی B' یا سیستم A-B که B''-B' افزوده شده است $r = \frac{NA}{NB} = 2NB'$ می باشد. لذا ملاحظه می شود که در پیشرفت ۹۸ درصدی واکنش صرفاً ۲ درصد مونومر BB اضافه، درجه پلیمریزاسیون را از ۵۰ به ۳۳ کاهش می دهد. یا به عبارت دیگر با ۲ درصد BB اضافی، واکنش بایستی تا ۹۹ درصد پیشرفت داشته باشد تا به درجه پلیمریزاسیون ۵۰ برسیم. مشاهده می شود در حالی که اکثر شیمی دان ها پیشرفت ۹۵ درصدی واکنش را بسیار خوب تلقی می نمایند اما با این میزان پیشرفت واکنش صرفاً به یک توده بی شکل و چسبنده دست خواهیم یافت [۵].

۴-۲- مواد اولیه مورد استفاده در تولید فوم پلی یورتان

۴-۲-۱- پلی ال ها

پلی ال ها شامل دو دسته ی پلی اتر پلی ال ها و پلی استر پلی ال ها می باشند. امروزه قریب به ۹۰٪ پلی ال های مورد استفاده از خانواده پلی اتر پلی ال ها می باشند. چرا که علاوه بر ارزانی و استفاده آسان، از مقاومت به هیدرولیز بیشتری در مقایسه با انواع بر پایه پلی استرها برخوردار می باشند.



شکل ۲-۱۰. ساختار پلی اتری و پلی استری

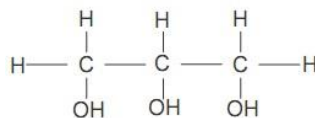
در حوزه ی فوم های قابل انعطاف، اساساً پلی استر پلی ال ها کمی انعطاف پذیری کمتری از پلی اتر پلی ال ها دارند.

وزن مولکولی های بالا برای تولید انواع قابل انعطاف استفاده می شوند. نظیر ($M_w = 2000 \sim 10000$) و یا مثلاً ($M_w = 3000 \sim$

4000)، عاملیت مناسب $f = 3$ (و برخی موارد $f = 2$) می باشد.

عامل آغازین یا شروع کننده جهت تولید پلی ال ها عواملی با عاملیت پایین هستند نظیر گلیسرین ($f = 3$) و یا دی پروپیلن گلیکول

($f = 2$)



شکل ۲-۱۱. ساختار گلیسرین

^۱- functionality

^۲- initiator

معمولاً اتیلن اکساید و/ یا پروپیلن اکساید به ترکیب ماده آغازین افزوده می‌شود تا وزن مولکولی مورد انتظار حاصل شود (عموماً ترکیب PPO و EO به ماده شروع کننده نظیر گلیسرین افزوده می‌شود).

پلی‌ال‌های تولید شده از PPO تنها، در مقایسه با آنهایی که شامل اتیلن اکساید هستند (شامل گروه های OH اولیه هستند) فقط به یک گروه OH دوم خاتمه می‌یابند و فعالیت کمتری دارند.

با تغییر عاملیت پلی‌ال می‌توان خواص متفاوتی به دست آورد. مثلاً با افزایش عاملیت و بدون تغییر وزن مولکولی می‌توان افزایش جزئی در سختی فوم، کاهش جزئی در استحکام کششی، برشی و تغییر طول داشت. به علاوه با افزایش عاملیت، زمان ژلاسیون کاهش می‌یابد. همچنین افزایش وزن معادل پلی‌ال (وزن مولکولی تقسیم بر گروه‌های عاملی) با حفظ عاملیت پلی‌ال، منجر به افزایش استحکام کششی و تغییر طول می‌شود. تغییر مقدار و توزیع اتیلن اکساید در زنجیره‌ی مولکولی اثر بارزی روی فعالیت و واکنش پذیری پلی‌ال، نیز ظرفیت امولسیون، تمایل به آب و دارد. (مقدار بیشتر EO معادل اکتیویتی و نیز آب‌دوستی بیشتر و امولسیون بهتر پلی‌ال است) یک ویژگی مهم پلی‌ال‌های مورد استفاده در فرمولاسیون پلی‌یورتان‌ها عدد OH می‌باشد که عموماً به وسیله تیتراسیون اندازه گیری می‌شود:

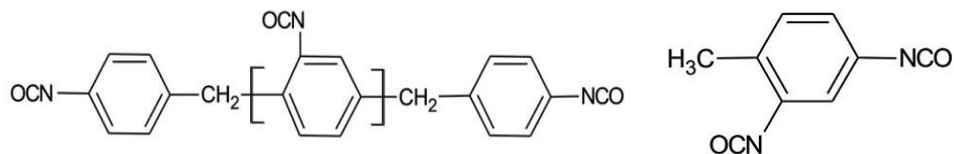
$$\text{عدد OH} = \frac{56.1 \times 10^3}{w} = 56.1 \times 10^3 \frac{f}{m} \quad (4)$$

که w وزن معادل OH (وزن مولکولی تقسیم بر عاملیت)، f عاملیت و m وزن مولکولی (بر حسب دالتون) است (به نظر می‌رسد به عنوان مثال OH برابر ۴۲ الی ۴۵ عدد خوبی باشد).

پلی‌ال‌های مورد استفاده جهت فوم سرد نسبت به فوم گرم وزن مولکولی بالاتری دارند. (فوم سرد ۴۵۰۰ - ۶۵۰۰ و فوم گرم ۲۸۰۰ - ۳۵۰۰)، پلی‌ال‌ها اغلبشان فراریت و نقطه اشتعال پایینی دارند (۲۲۰ °C - ۱۲۵ °C)

۲-۴-۲- ایزوسیانات‌ها

جهت بدست آوردن فوم‌های با دانسیته متوسط و نیز فوم‌های خیلی سبک قالب گیری شده و قابل انعطاف از تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI) به تنهایی می‌توان بهره جست. همچنین برای فوم‌های با دانسیته متوسط تا بالا می‌توان از متیلن دی‌فیل دی‌ایزوسیانات (MDI) استفاده نمود.



شکل ۲-۱۲. در سمت راست ساختار نمونه مونومری TDI و سمت چپ ساختار MDI نشان داده شده است.

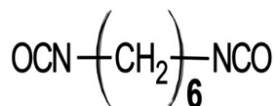
TDI دارای فشار بخار بالایی در دمای محیط می باشد، و دانسیته بخار آن ۶ برابر هوا است. بنابراین به سادگی هنگام باز کردن درب

ظرف آن در هوا پراکنده و متفرق نمی شود (MDI فشار بخار پایین تری دارد).

ایزوسیانات های آلیفاتیک (خطی) در مقابل انواع آروماتیک مطرح می باشند، و به خاطر عدم وجود حلقه های آروماتیک کمتر سمی

می باشند. نظیر هگزا متیلن دی ایزوسیانات (HDI)، که بیشتر در کاربرد پوشش ها، چسب ها، مواد آب بندی و الاستومرها استفاده

می شوند. این ایزوسیانات ها تولید پلی یورتان های مقاوم به UV، بی رنگ و شفاف می نمایند.



شکل ۲-۱۳. ساختار شیمیایی HDI

ایزوسیانات ها فراریت پایین ولی نقطه اشتعال بالایی دارند. به عنوان یک قانون کلی، افزایش محتوای آب و TDI منجر به تولید فوم نرم

تری می شود (و برعکس) در کاربردهای پزشکی، بایستی به ایزوسیانات واکنش نکرده باقی مانده در محصول توجه داشت و لذا نباید

شاخص ایزوسیانات خیلی بالا انتخاب شود.

شاخص ایزوسیانات: شاخص ایزوسیانات در سیستم های دوجزئی توسط تأمین کننده مواد پیشنهاد می شود و در واقع کسری از میزان

محاسباتی ایزوسیانات مورد نیاز واکنش می باشد که بسته به فرمولاسیون ممکن است کمی بیشتر یا کمی کمتر از مقدار محاسباتی

ایزوسیانات برای فرمولاسیون مدنظر قرار گیرد و به عنوان مثال شاخص ایزوسیانات ۹۸٪ یعنی ۰,۹۸ درصد مقدار محاسباتی در

فرمولاسیون لحاظ شود و شاخص ۱۰۳ درصد یعنی ۱,۰۳ مقدار محاسباتی ایزوسیانات لحاظ گردد.

^۱- NCO Index

گاهی می‌توان به جای استفاده از ایزوسیانات یا پلی‌ال، از پیش‌پلیمر آن‌ها استفاده نمود که از طریق واکنش ایزوسیانات با پلی‌ال اضافی و یا برعکس، حاصل می‌شود و در حقیقت ترکیب واسطه‌ای است که بسته به مورد ذکر شده دارای عاملیت ایزوسیانات یا پلی‌ال هستند (بسته به نیاز)، اگرچه استفاده از پیش‌پلیمرهای واسطه کمتر مقرون به صرفه است اما دارای مزایای زیر می‌باشند:

ویسکوزیته را تا حدی افزایش می‌دهند که باعث اختلاط بهتر می‌شود و نیز خطر بخارات متساعد شونده به دلیل وزن مولکولی بیشتر، کاهش می‌یابد و نیز کنترل بهتری روی خواص نهایی محصول می‌توان داشت. همچنین واکنش‌های جانبی ناخواسته نیز کمتر می‌شوند. خواص پیش‌پلیمرها از طریق اصلاح نسبت NCO:OH قابل اصلاح می‌باشد. استفاده از عوامل افزایش دهنده طول زنجیره‌های پلیمری به پیش‌پلیمرها، اجازه تولید پلی‌یورتان‌های با وزن مولکولی بالاتر را فراهم می‌آورد.

۳-۴-۲- کاتالیست‌ها

از آنجا که فوم‌های پلی‌یورتان قابل انعطاف محصول دو واکنش رقابتی می‌باشند (که پیشتر به آنها اشاره گردید)، لذا برای حصول یک مورفولوژی سلول باز با دانسیته مناسب نیاز به بالانس مناسب بین سرعت دو واکنش می‌باشد. چنانچه واکنش ژلاسیون پلیمر بیش از حد نیاز آهسته باشد، منجر به جوشش و خروج حبابها از مخلوط و یا فرو ریختن فوم هنگام باز شدن سلولها در اثر استحکام ناکافی ساختار گردد چرا که ویسوزیته به حد مورد نیاز نرسیده است و از طرف دیگر چنانچه سرعت واکنش مذکور بیش از حد لازم بالا باشد، منجر به کاهش سرعت انبساط حبابهای گازی و نهایتاً عدم ترکیدن و باز شدن برخی از سلولها در ساختار میگردد. راجع به کاتالیستهای مورد استفاده برای کمک به بهبود این فرایند، آمینهای سوم هستند. کاتالیست‌های ارگانومتالیک نظیر انواع پایه قلع نیز در این خصوص مورد استفاده می‌باشند. در این میان انتخاب نوع فرایند تولید فوم، به نوبه خود بر میزان و نحوه استفاده از این کاتالیست‌ها موثر است، به عنوان مثال در روش قالبگیری فوم استفاده از مقادیر بالاتری از هردو کاتالیست مد نظر می‌باشد تا عملیات پلیمریزاسیون و پخت با سرعت بالاتر ممکن گردد. از جمله سایر موارد قابل توجه هنگام انتخاب و استفاده از کاتالیست‌ها، میزان واکنش پلی‌ال‌های مورد استفاده و نیز میزان حلالیت کاتالیس در آب می‌باشد. یک نوع جدیدتر از کاتالیست‌های مورد استفاده در تولید فوم‌ها کاتالیست‌های با عملکرد تاخیری می‌باشند. که در پاسخ به نیاز به سرعت پخت بالاتر و جریان پذیری بهتر در قالب مورد استفاده قرار گرفتند. این کاتالیست‌ها در دمای اتاق واکنش پذیری کمی داشته اما با استفاده از حرارت ایجاد شده حین واکنش فوم سازی فعال می‌شوند. از جمله

^۱- pre-polymer

^۲- chain extenders

رایج ترین نمونه این نوع کاتالیست ها می توان به نمک آمین های نوع سوم در حلالی با وزن مولکولی پایین نظیر گلاکول یا آب اشاره نمود. اغلب این کاتالیست ها در ترکیب با اسیدهای آلی نظیر اسید استیک یا اسید فرمیک به فرمولاسیون اضافه می شوند که البته بحث خوردگی فلزی مطرح است و نیز هنگام استفاده در ترکیب با کاتالیست های رایج و استاندارد دارای آمین نوع سوم بحث سازگاری آنها را بایستی مد نظر قرار داد.

۴-۴-۲- سورفکتانت ها یا فعال کننده های سطحی

سورفکتانت های غیر یونی در صنعت فوم سازی فراگیر و در دسترس می باشند و اساساً تولید مورفولوژی سلول باز خوب بدون استفاده از آنها تقریباً غیر ممکن است. از جمله کارکردهای آنها در ترکیب عبارتند از: کاهش کشش سطحی، ثبات ساختاری فوم حین انقباض، کمک به تعلیق ذرات افزودنی های ناسازگار با یکدیگر، کمک به بهبود هسته زایی حباب ها، ... از این میان مهم ترین اثر در تولید فوم، کمک به تثبیت دیواره های سلول می باشد. کمتر یا بیشتر بودن مقدار سورفکتانت از حد لازم در فرمولاسیون، می تواند به ترتیب منجر به فرو ریختن فوم و جوشش مایع یا کاهش درصد سلول های باز و انقباض فوم در مراحل بعدی گردد. رایج ترین سورفکتانت هایی که امروزه مورد استفاده قرار می گیرند بلاک کوپلیمرهای پلی سیلوکسان- پلی اکسی آلکیلن می باشند. بخش سیلیکونی آن به کاهش کشش سطحی کمک می نماید و بخش پلی اکسی آلکیلن (یا پلی اتر پلی ال)، میزان حلالیت سورفکتانت در پلی ال و تعلیق ذرات افزودنی ها در فرمولاسیون را بهبود می بخشد. طول و ترکیب هر بخش قابل تغییر است. یافتن بالانس مناسب بین این دو در واقع بخش اصلی انتخاب یک سورفکتانت مناسب جهت یک فرایند تولید خاص می باشد. به عنوان مثال در سیستم های فوم های قالب گیری شده پلی ال هایی با فرمولاسیون فعال تر به لحاظ میزان واکنش با وزن مولکولی بالاتر توأم با افزایش میزان کاتالیست مورد استفاده قرار می گیرند که منجر به افزایش سرعت ویسکوز شدن فرمولاسیون حین فوم شدن می گردد در حالی که اگر از سورفکتانت های مربوط به روش تولید پیوسته استفاده شود، فومی با تعداد زیادی از سلول های بسته شکل خواهد گرفت. بنابراین سورفکتانت در کاربردهای تولید فوم به روش قالبگیری عمداً بازدهی امولسیون شدن فرمولاسیون را کاهش می دهد به گونه ای که سلول ها بتوانند باز شوند. البته سازندگان مختلف علی رغم استفاده از افزودنی های مورد اشاره باز هم اغلب به منظور باز کردن سلولهای بسته حین تولید از فشردن بین غلطک های متقابل استفاده می نمایند.

۵-۴-۲- عوامل حباب ساز کمکی

این افزودنی‌ها اغلب حلال‌هایی با نقطه جوش پایین هستند که در واکنش‌های شیمیایی که ذکر شدند خنثی می‌باشند با پیشرفت واکنش گرمای فوم سازی دما ظرف کمتر از دو دقیقه به حدود ۱۳۰ درجه سانتیگراد و بیشتر می‌رسد، که برای تبخیر حلال‌های مذکور و ایجاد گاز کمکی بیشتر کفایت می‌کند. از جمله امروزه متیلن کلراید یا استون در این خصوص مورد استفاده می‌باشند. که البته نیاز به استفاده از کاتالیزهای تأخیری دارند که پیشتر به آنها اشاره شد. امروزه استفاده از دی اکسید کربن مایع نیز رو به افزایش است.

۶-۴-۲- زنجیر افزاینده‌ها^۱

زنجیر افزاینده‌ها، معمولاً ترکیباتی دو عاملی بوده که دارای وزن مولکولی کم و انتهای آمینی یا هیدروکسیلی هستند. در اثر به کار بردن دی‌ال‌ها به عنوان زنجیر افزاینده، الاستومرهایی تولید می‌شوند که قسمت‌های سخت یورتان در آنها وجود دارد و با به کار بردن دی‌آمین‌ها، الاستومرهایی با قسمت‌های سخت اوره تولید می‌شوند. این اختلاف اساسی در پلیمرهای پلی یورتان باعث تفاوت‌هایی در خواص فیزیکی آنها می‌شود. وقتی دی‌آمین‌ها به عنوان زنجیر افزاینده به کار برده می‌شوند، درجه بالایی از خواص فیزیکی در مقایسه با به کار گیری دی‌ال‌ها به دست می‌آید. این امر به دلیلی تشکیل قسمت‌های سخت اوره ای و شرکت آنها در پیوندهای قوی هیدروژنی است. برخی زنجیر افزاینده‌های متداول عبارتند از : ۱ و ۴ بوتان دی‌ال، تری متیلول پروپان و اتیلن دی آمین. انتخاب زنجیر افزاینده‌ی مناسب، به بهبود مقاومت شیمیایی و خواص حرارتی پلی یورتان کمک می‌کند.

۷-۴-۲- سایر افزودنی‌ها

به عنوان مثال استفاده از افزودنی‌های تثبیت کننده رنگ و آنتی اکسیدان و یا ضد تاول و سوختگی و نیز انواع آنتی باکتریال در کاربرد ساخت زخم پوشهای فومی نظیر نانو ذرات نقره توسط برخی سازندگان مد نظر قرار گرفته است. برخی از افزودنی‌ها نیز برای یک کاربرد اختصاصی مد نظر قرار می‌گیرند، به عنوان مثال برخی نرم کننده‌ها جهت کاهش ویسکوزیته در قالب، عوامل کمکی جهت ترکیدن حباب‌ها و تسهیل درباز شدن سلولها، و سازگار کننده‌هایی علاوه بر سورفکتانت‌های استاندارد رایج جهت بهبود ایجاد امولسیون ذرات افزودنی مختلف در فرمولاسیون [۴،۵].

^۱- chain extenders

۵-۲- ایجاد سلول‌های باز در ساختار فوم پلی‌یورتان

نشان داده شده است که فرایند باز شدن سلول‌ها هنگام رسیدن دما به 100°C در داخل فوم رخ می‌دهد که ناشی از گرمای واکنش‌های شیمیایی است و آب بخار می‌شود و حدوداً ۲۰٪ آب در حفرات ملاحظه می‌گردد. تحریک اولیه باز کردن سلول‌ها ظاهراً تابع درصد رسوب اوره است. در شرایط یکسان غلظتی جهت کلیه اجزاء صرفاً با تغییر کاتالیست قلع، ملاحظه می‌شود که با کاهش مقدار آن به میزان بیشتری از سلول‌های باز و جریان یافتن هوا در فوم می‌رسیم.

ترکیبات باز کننده سلول شامل موارد ذیل می‌باشند:

الف- اسیدهای چرب با زنجیره‌ی بلند

ب- روغن‌های پارافین

پ- پلی‌اتر پلی‌ال‌های ویژه (با غلظت بالای اتیلن اکساید)

در انواع فوم‌های پلی‌استری از عملیات قلیایی می‌توان برای حذف غشاء پنجره‌های سلول‌ها در ریز ساختار فوم‌ها بهره جست. (مثلاً نظیر هیپو هالیدها از جمله هیپو کلریت سدیم با pH در محدوده ۱۲ الی ۱۴). و برای انواع فوم‌های پلی‌اتری می‌توان از اکسیداسیون استفاده نمود و یا استفاده از هوا و عملیات انفجاری گاز هیدروژن جهت سوزاندن و از بین بردن غشاء‌های مذکور. در میان هیپوهالیت‌های غیر آلی مناسب برای این عملیات قلیایی می‌توان به موارد ذیل اشاره نمود (۳):

هیپو کلریت سدیم، هیپو کلریت پتاسیم، هیپو برمیت سدیم، هیپو برمیت پتاسیم و ... که در غلظت‌های در محدوده ۲ الی ۱۰ درصد وزنی و pH در محدوده ترجیحاً ۱۲ الی ۱۴ مورد استفاده قرار می‌گیرند. (pH محلول به سادگی با افزودن هیدروکسید فلزات قلیایی و یا محلول آبی آنها نظیر NaOH قابل تنظیم می‌باشد). فوم‌های قابل انعطاف تولیدی در فشار اتمسفری و محدوده دمایی از دمای اتاق الی دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در محلول قلیایی با مشخصات فوق‌الذکر غوطه ور گشته و زمان مورد نیاز برای غوطه‌وری بسته به غلظت و دمای محلول قلیایی مورد استفاده و نیز اندازه سلول‌های فوم مورد نظر تغییر خواهد نمود. در ضمن بایستی توجه داشت که غوطه‌وری طولانی مدت و بیش از حد مورد نیاز در چنین محلول‌هایی می‌تواند منجر به تخریب ساختار سلولی کلی فوم گردد. با افزایش دما و غلظت به سمت محدوده‌های بالا تر، زمان لازم برای غوطه‌وری کاهش خواهد یافت. (بسته به شرایط این زمان از دو الی ۲۰ ساعت قابل تغییر خواهد بود)

معمولاً هنگام استفاده از هیپوکلریت سدیم (NaClO)، میزان کلر فعال مد نظر بوده که میزان آن به صورت تجاری ارائه میگردد و بایستی طی محاسبات زیر میزان غلظت معادل هیپوکلریت سدیم (بر حسب درصد وزنی) محاسبه گردد:

درصد وزنی هیپوکلریت سدیم = دانسیته $\times$ ویژه سدیم هیپو کلریت/۱,۰۵ $\times$ درصد تجاری در دسترس کلر فعال (Cl_2)

بسته به مقدار سود یا نمک یا کلر اضافه، عددهای مختلفی توسط سازنده‌های مختلف برای دانسیته‌ی ویژه سدیم هیپو کلریت گزارش می‌شود. ($1,157 \sim 1,168 \text{ gr/cm}^3$) [۴،۵]

۲-۶- تغییر رنگ افوم

رنگ طبیعی فوم‌های پلی‌یورتان بلافاصله پس از تولید سفید می‌باشد. اما در صورتی که حین تولید فوم، ابعاد محصول بزرگ باشد و حرارت ناشی از واکنش‌های تشکیل اوره و یورتان نتوانند به خوبی دفع گردند، این عامل می‌تواند منجر به اصطلاحاً سوختگی^۲ در مناطق مرکزی فوم و تغییر رنگ به زرد تیره گردد که در صورت استفاده از ممانعت‌کننده‌های مناسب می‌توان رادیکال‌های آزاد ایجاد شده در اثر حرارت را غیر فعال نمود و تا حد زیادی از این تغییر رنگ جلوگیری کرد. همچنین، نواحی سطحی فوم به دلیل واکنش‌هایی که در حقیقت اشعه ماوراء بنفش موجود در نور خورشید شروع کننده آنها می‌باشد، به تدریج به رنگ زرد تغییر رنگ می‌دهند. اگرچه عموماً این تغییر رنگ به معنای تخریب زنجیره‌های پلیمری نمی‌باشد چرا که دماهای بالای ۲۵۰ درجه سانتیگراد برای این منظور لازم است اما ثبات و پایداری در رنگ محصول برای ایجاد ظاهر بهتر و ایجاد حس اعتماد در مصرف کننده می‌تواند موثر باشد.

۱-۲-۶- بررسی ساختاری موضوع

اکسید شدن کاتالیست‌های موجود در ترکیب که برپایه آمین‌های نوع سوم^۳ می‌باشند و تشکیل کوینون‌ها^۴ دلیل تغییر رنگ و بوی متساعده شونده از محصول می‌باشد. این واکنش اکسیداسیون ممکن است همانگونه که پیشتر نیز اشاره شد در اثر قرار گرفتن در معرض نور خورشید و یا ناشی از حرارت بیش از حد تولید شده حین واکنش فوم‌شدن به ویژه در محصولات با ابعاد بزرگ صورت پذیرد.

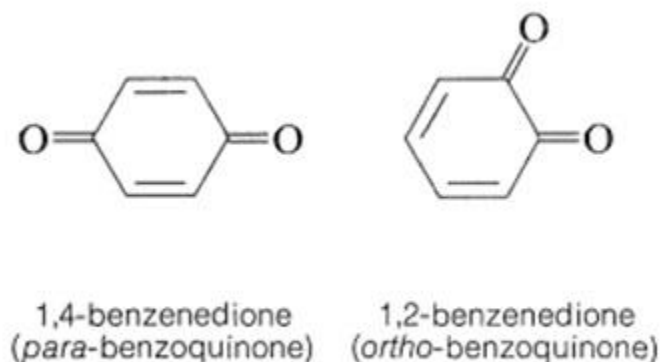
^۱- Discoloration

^۲- scorch

^۳- tertiary amines

^۴- quinones

(دمای شکستن باندهای اوره و یورتان در ساختار فوم به ترتیب در محدوده 160°C – 200°C و 160°C – 180°C می‌باشند). کوینون‌ها (بنزن دیون‌ها) در واقع متشکل از دو گروه کربونیل غیر اشباع متصل به یک حلقه سیکلو هگزان می‌باشند (شکل زیر) و دو خاصیت فیزیکی قابل توجه کوینون‌های ساده، رنگ و بوی زننده آنها می‌باشد. عموماً ۱ و ۲- کوینون محدوده رنگی نارنجی تا قرمز دارند اما ۱ و ۴- کوینون‌ها معمولاً رنگ روشن تری دارند (زرد یا نارنجی).



شکل ۲-۱۴. ساختار دو نوع کوینون ساده رایج

علی رغم تنوع زیاد، تثبیت کننده های اشعه ماوراء بنفش (UV) به دو گروه عمده تقسیم بندی می شوند:

الف- جاذب های اشعه ماوراء بنفش^۱ (UVA) که از طریق جذب اشعه و پراکندن آن به صورت حرارت عمل میکنند. عملکرد این گروه برای سطح ماده و یا فیلم های نازک کمتر مفید می باشد و بیشتر جهت محافظت از بدنه یا توده (بالک) ماده موثر است.

ب- تثبیت کننده های نور ممانعت کننده آمین (HALS)^۲ که از جذب اشعه جلوگیری نمی کند بلکه از تخریب پلیمر جلوگیری می کند، و بیشتر برای مساحت های بالای سطوح نظیر الیاف و یا فیلمها موثر است و نیز برای خانواده پلی اولفین ها (نظیر پلی اتیلن، پلی پروپیلن و ...)

گاهی استفاده توام از هردو مورد (UVA و HALS) می تواند اثر تقویتی و هم افزایی خوبی جهت تثبیت نور بر روی پلیمر داشته باشد. همچنین می توان از اثر هم افزایی خوب استفاده توام از این دو با یک افزودنی آنتی اکسیدان (Antioxidant) مناسب نیز بهره جست.

^۱- UV absorbers

^۲- Hindered Amine Light Stabilizers

(نظیر مقادیر ارائه شده در جدول زیر). همچنین استفاده از افزودنی‌های بر پایه فسفیت‌ها جهت به تاخیر انداختن این تغییر رنگ ناشی از سوختن موثر می‌باشند.

جدول ۱-۲. یک ترکیب پیشنهادی از افزودنی‌های مورد استفاده جهت پایداری و عدم تغییر رنگ محصول فومی در برابر نور و حرارت

نوع افزودنی	درصد وزنی
آنتی اکسیدان مایع	۰/۳٪
بنزو تری آزول مایع (به عنوان UVA)	۰/۶٪
HALS مایع با وزن مولکولی پایین	۰/۶٪

لازم به ذکر است که برخی افزودنی‌های رایج مورد استفاده در تولید محصولات پلیمری نظیر بیوتیلید هیدروکسی تولوئن (BHT) که یک آنتی اکسیدان پرمصرف می‌باشد نیز می‌توانند در طی فرایند اکسید گشته و منجر به تغییر رنگ محصول فوم به رنگ زرد گردند. از جمله آنتی اکسیدان‌های برند Ortergol شرکت آلمانی Evonic می‌توان به Ortergol AO₁ (جهت فوم‌های پلی‌اتر یورتانی) و Ortergol AO₂ (جهت فوم‌های پلی‌استر یورتانی) و یا Ortergol AO₇ (برای هر دو گروه فوم‌های پلی‌یورتان پلی‌استری و پلی‌اتری) اشاره نمود که فاقد BHT و آمین می‌باشند و مکانیزم عمل آنها از طریق از بین بردن رادیکال‌های آزاد و جلوگیری از پیشرفت اکسیداسیون و نیز جلوگیری از ایجاد پراکسیدهای واسطه می‌باشد. و یا پکیج ضد سوختگی و تغییر رنگ شرکت آلمانی BASF تحت عنوان برند Irgastab PUR70 و یا تثبیت کننده‌های رنگ شرکت آمریکایی Momentive با نام تجاری Niox (color stabilizer CS-15 & CS-16 که برای این منظور مناسب می‌باشند [۶،۷].

۷-۲- برخی نکات فنی مورد استفاده در آماده سازی و تولید فوم‌ها

۱- در مقایسه با روش تولید پیوسته، در روش قالب گیری از پلی‌ال‌های فعال‌تر با وزن مولکولی بالاتر استفاده می‌شود و نوع آمین شان هم فرق می‌کند.

۲- در سیستم های دستگاهی (اتومات) محفظه حاوی پلی آل قبل از شروع کار بایستی حداقل ۳۰ دقیقه همزنی شود! (برای میکسرهای پروانه ای) ولی برای انواع کوچکتر که جهت ظروف درب دار استفاده می شوند به دلیل کوچکی پره زمان تا ۴۵ دقیقه باید افزایش یابد.

۳- معمولاً به صورت ایده آل بایستی دمای قالب حداقل 20°C بالاتر از دمای موادشیمیایی مورد استفاده باشد. (قالب سرد ممکن است دمای واکنش را نظیر یک سینک حرارتی جذب کرده و باعث کندی واکنش ها و عدم فومینگ مناسب شود)

۴- سرعت همزنی پایین (کمتر از ۳۰۰۰ دور بر دقیقه) ممکن است منجر به این شود که ارتفاع فوم خیلی آهسته افزایش یابد و فوم ساختار سلولی درشتی (خشن) داشته باشد.

۵- ایده آل برای دمای قالب حدود 40°C - 35°C است.

۶- یک ضریب جهت تلفات ناشی از تبخیر گاز با حداقل مقدار $0.05 - 1\%$ معمولاً مدنظر قرار می گیرد (به وزن اضافه می شود).

۷- برای استفاده از درپوش به منظور جلوگیری از گنبد شکل شدن سطح فوقانی بلوک فومی و ایجاد ضایعات، معمولاً توصیه می شود که وقتی فوم به اندازه $1/3$ ارتفاع قالب (حدوداً) بالا آمد درپوش سبکی روی آن گذاشته شود.

۸- استفاده از فیلم های نازک پلی اتیلنی جهت نجسیدن فوم به جداره قالب رایج است (یا اسپری مواد رهاکننده)

۹- پخت فوم ها:

الف- عملیات پخت حرارتی فوم ها: قراردادن در دمای 120°C به مدت ۵ دقیقه (یا طی ۲ مرحله ابتدا ۲۰-۱۵ دقیقه در 132°C و سپس ۶۰ دقیقه در همان دما پس از درآوردن از قالب). دماهای 180°C - 300°C درجه هم ذکر شده است.

ب- پخت کامل تا سه روز بعد

❖ نکته: پخت پلی یورتان در دمای بالا (بیش از 100°C) چنانچه توام با حضور آب (رطوبت) باشد می تواند به صورت قابل توجهی باعث هیدرولیز ستون فقرات پلی الی محصول گردد.

۱۰- مزایای استفاده از دی اکسید کربن مایع به جای عامل حباب ساز: ارزان، غیر مضر، سه برابر انبساط بیشتر، دوستدار محیط زیست

[۴،۵]

۸-۲- نکاتی در خصوص مواد اولیه

- ۱- محیط نگهداری مواد اولیه باید تهویه مناسبی داشته باشد و دمای آن 30°C - 20°C باشد.
- ۲- نگهداری ظروف روی پالت به جای سطح بتنی (جهت بهبود انتقال حرارت و دمای مواد) و آب بندی کامل درب ظروف
- ۳- معمولاً یک فضا خالی در تانک یا بشکه ماده خام بین درب آن و سطح مایع وجود دارد که با گاز خنثی نظیر نیتروژن یا هوای خشک پر می شود.
- ۴- بهتر است پس از برداشتن ماده اولیه ایزوسیانات، به جای آن کمی نیتروژن به داخل بشکه مجدداً تزریق شود.
- ۵- هنگام باز کردن درب بشکه ها بهتر است ابتدا سوراخ های کوچک تعبیه شده روی بشکه برای خروج احتمالی گازها باز شوند. (سوراخ کوچکتر) - سوراخ بزرگتر در روی بدنه برای پمپ کردن ماده به خارج از بشکه استفاده می شود ولی قبل از باز کردن آن بهتر است همزنی انجام شود.
- ۶- فرآیند گردش دوره ای برای حفظ یک محدوده دمای مناسب در سیستم های اتومات ضروری است.
- ۷- آب بندی کامل ظروف نگهداری مواد اولیه ضروری می باشد. در خصوص MDI که معمولاً زرد کم رنگ و یا قهوه ای مایل به قرمز است، سطح کدر و پوسته دار نشان آلودگی با آب می باشد [۴].

۹-۲- برخی نکات مهم فنی در ارتباط با دستگاه های تزریق فوم

ماشین های تزریق فوم به دو گروه فشار بالا و فشار پایین تقسیم می شوند.

الف- ماشین های فشار بالا:

- ۱- هد اختلاط خود تمیز شونده (مکانیکی به کمک پیستون)
- ۲- بعضاً امکان توزیع مستقیم جزء سوم در هد اختلاط وجود دارد (با اختلاط شعاعی)
- ۳- اختلاط بهتر و همگن شدن بهتر و در نتیجه کیفیت بهتر محصول
- ۴- نسبت اجزاء در چه محدوده ای قابل تغییر است؟

۵- محدوده فشار ۸۰۰-۱۶۰۰ psi (۵۵ الی ۱۱۰ بار) و دمای بالا

۶- امکان نصب تانک های تحت فشار (Pressurized)

ب- ماشین های فشار پایین :

۱- اجزاء در محفظه جداگانه مخلوط می شوند (به کمک هم زن مکانیکی)

۲- بعد از هر سیکل کاری نیاز به شستشو دارند (آب)

۳- دمای پایین (دمای اتاق) و فشار کمتر از ۲۵۰ psi (۱۷ بار)

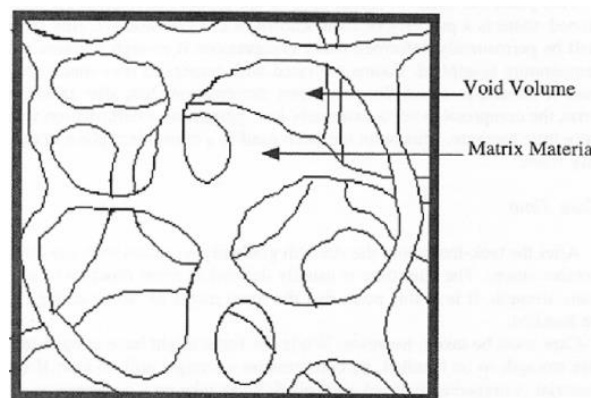
۴- هزینه کمتر برای حجم تولید پایین تر

۵- دکمه رهایش قطعه با هوا

توجه: فشار پایین در محدوده (۳۰-۵۰۰ psi) و فشار بالا در محدوده (۱۲۰۰-۳۰۰۰ psi) می باشند [۴].

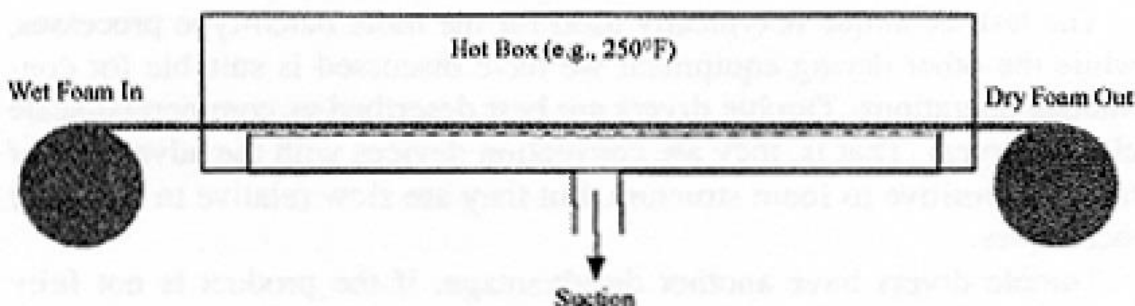
۲-۱۰- خشک کردن فوم های آب دوست

چندین نوع خشک کن برای حذف آب از فوم های آب دوست تولید شده وجود دارد. از منظر تئوری، دو فرایند نفوذ در خشک شدن فوم دخیل هستند. اول نفوذ بخار آبی که در حفرات حجمی فوم گیر افتاده اند که در قیاس با حالات دوم یعنی نفوذ آبی که در داخل ماتریس فوم وجود دارد سریع تر می باشد. بیشتر آب در ماتریس فوم گیر می افتد و بنابراین اولین گام هدایت این آب از طریق نفوذ به داخل حفرات ساختاری فوم می باشد. از آنجا که نرخ نفوذ تابعی از دما می باشد هر تکنیکی که این آب جذب شده را سریعی حرارت دهی نماید موثر تر خواهد بود.



خشک کن های مکشی^۱

در این تکنیک هوای داغ از میان فوم مکیده می شود. آب جذب شده در داخل ماتریس فوم حرارت دهی شده و بخار آب هدایت شده به حفرات به بیرون تخلیه میگردد. برای فوم های سلول باز این روش کارآمد می باشد. دمای محفظه گرمایش می تواند تا ۲۵۰ درجه فارنهایت در نظر گرفته شود بدون این که آسیبی به ساختار فوم برسد. مزیت این روش سرعت آن است و نرخ خشک شدن به دمای هوای داغ و حجم هوایی که می تواند از داخل فوم مکیده شود بستگی دارد. هر ساختار فومی منحنی خشک شدن مربوط به خود را دارا می باشد. طبیعتاً فوم های با ساختار سلولی فشرده در مقایسه با فوم های غالب سلول باز آهسته تر خشک خواهند شد. این روش برای فوم های سلول باز سریع و کارآمد است و برای فوم های سلول بسته مشکلاتی برای مکش از میان فوم وجود خواهد داشت.



شکل ۲-۱۶. طرح شماتیک یک خشک کن مکشی

خشک کن های همرفت^۲

این روش مبتنی بر حرارت دهی فوم به منظور تبخیر آب آن است. اگرچه این روش کنترل کار ساده بوده و ارزان ترین روش می باشد اما مشکلاتی جهت گرمایش آب در مرکز فوم وجود دارد و همچنین تخلیه کامل بخار آب از فوم محقق نمیگردد. با این وجود این

^۱- Suction dryer

^۲- Convection dryer

روش رایجی برای خشک کردن فوم می‌باشد و مزیت آن نسبت به خشک کردن مکشی این است که بازدهی کار تابعی از ساختار سلولی فوم نمی‌باشد. در یک روش اصلاح شده، جریان هوا بر روی سطح فوم اعمال می‌شود.

خشک کردن با میکرو ویو یا امواج رادیویی

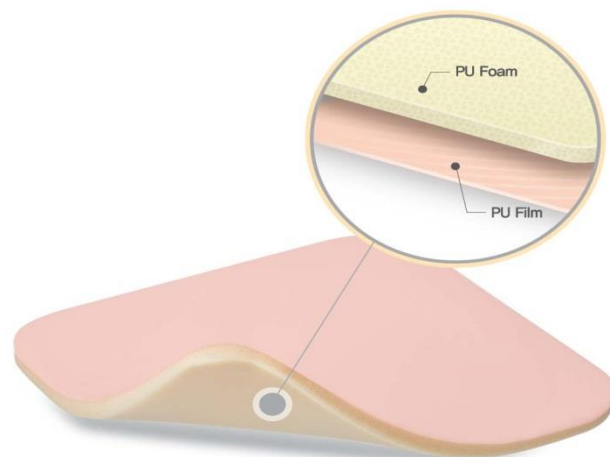
مزیت این روش این است که آب موجود در ماتریس فوم به سرعت حرارت دهی و تبخیر می‌گردد. این حجم بخار برای بیرون راندن آب باقیمانده نیز موثر است. اشکال این روش عمدتاً هزینه خرید و نصب تجهیزات است.

خشک کن های چرخشی

در حالی که روشهای قبل عمدتاً برای خطوط تولید پیوسته کاربرد دارند، این روش روش برای فرایندهای تولید به صورت بچ مناسب است. این روش خشک کردن به ساختار فوم وابسته نیست اما سرعت آن از سایر روش ها کمتر است. اشکال دیگر این روش این است که چنانچه محصولات کامل پخت نشده باشند، ممکن است به یکدیگر بچسبند. البته در مواردی که ممکن باشد می‌توان از پودر هایی نظیر پودر تالک برای جلوگیری از چسبیدن فوم‌ها به هم بهره جست. لازم به ذکر است که در کلیه روشهای ذکر شده، حرارت دهی پیش از حد نیاز ممکن است منجر به زرد شدگی رنگ محصول گردد [۸].

۲-۱۱- فیلم نیمه تراوای پلی یورتان

مقدار معمول نرخ تبخیر پانسمان فوم پلی یورتان، ۳۰۰۰ (گرم در مترمربع در روز) است. در بیشتر موارد این مقدار از سرعت تراوش یک زخم بیشتر است. به عنوان مثال، یک زخم معمولی 25 cm^2 ممکن است ۲ گرم در روز (۸۰۰ گرم در مترمربع در روز) اگرودا ایجاد کند. اگر پانسمان سریعتر از آن تبخیر کند، خطر خشک شدن زخم وجود دارد. بنابراین کنترل نرخ تبخیر بالاتر از آنچه که توسط فوم جاذب فراهم می‌شود، ضروری است. به طور معمول، این کار با لمینت کردن یک فیلم در سطح خارجی پانسمان انجام می‌شود. برای استفاده از فیلم دلایلی غیر از تبخیر وجود دارد. قرار دادن یک فیلم روی پانسمان، زخم را از ارتباط باکتریایی با جو جدا می‌کند. همچنین تبادل CO_2 و اکسیژن را از طریق دیگر فراهم می‌کند [۸].



شکل ۲-۱۷. زخم پوش فوم پلی یورتان با لایه فیلم پلی یورتان.

فیلم پلی یورتان، به طور معمول در محصولات پزشکی به عنوان فیلم پشتیبان فوم‌های آب‌دوست، پانسمان‌های هیدروکلوئیدی و پوشش‌های زخم ثانویه پوشش داده شده با چسب، مورد استفاده قرار می‌گیرد. این فیلم‌های قابل تنفس^۱، تاثیر قابل توجهی در روند بهبودی دارند.

از آنجا که ماهیت فیلم‌های پلی یورتان باعث می‌شود، ضمن جلوگیری از عبور مایعات، بخار آب از طریق آن منتقل شود، بهترین انتخاب برای فیلم پشتیبان فوم پلی یورتان مورد استفاده برای درمان زخم‌های حاد و مزمن است. آنها با عبوردهی هوا، سبب تنفس زخم شده که مانع از عفونت زخم یا از بین رفتن چسب و افزایش زمان سایش می‌شوند.

فیلم پلی یورتان باید دارای ویژگی‌های زیر باشد:

- قابلیت تنفس ویژه (جلوگیری از عبور مایعات و قابلیت عبوردهی گاز)

- لمس نرم و سازگاری بالا

- مانع باکتری و آب

- ضریب اصطکاک کم [۹،۱۰]

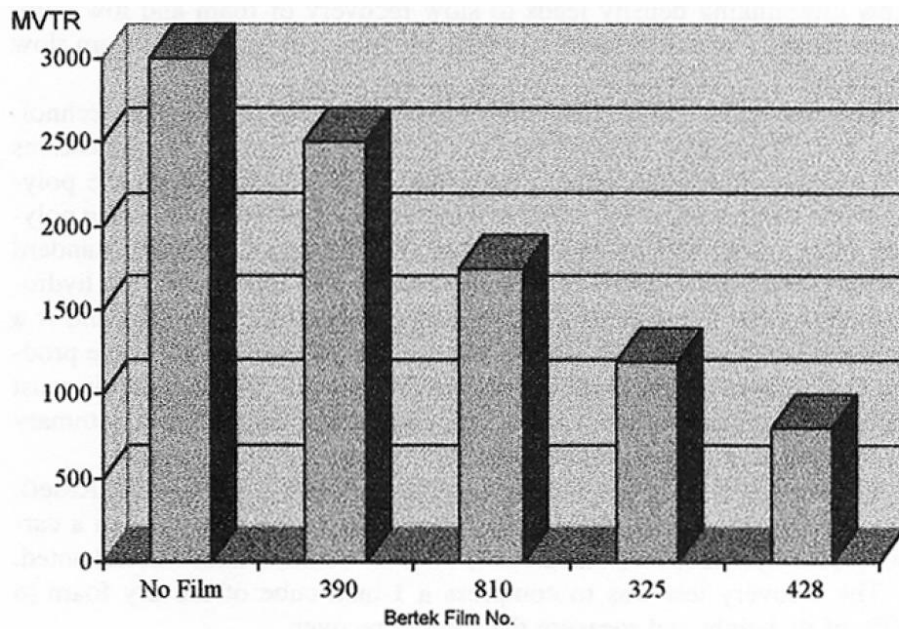
¹ breathable

۱-۱۱-۲- مشخصات کاتالوگی برندهای تجاری

تعداد زیادی از تولیدکنندگان فیلم وجود دارند. به عنوان مثال Vermont، St. Albans، Bertek و ... دارای تعدادی فیلم است که سطوح مختلف نفوذ پذیری را دارند. در شکل ۱۹-۲ نرخ تبخیر برخی از محصولات نشان داده شده است.



شکل ۱۸-۲. نمونه زخم پوش فومی همراه با لایه فیلم پلی یورتان



شکل ۱۹-۲. نرخ تبخیر فیلم/فوم.

¹ permeability

جدول ۲-۲. ویژگی های فیلم پلی یورتان برند inspire

۳۰	ضخامت (μm)
شفاف	رنگ
۱۵	نیروی رهایش فیلم کشی ^۱ (N/25mm/PU release)
فیلم	نوع ریخته گری پلی یورتان
بله	مانع باکتری
۶۰۰	MVTR ($\text{g}/\text{m}^2/24\text{hrs}$)
۲۷/۵	استحکام کششی ($\text{N}/25\text{mm}^2$)
۴۷۵	تغییر طول (%)
بله	مناسب برای استریل سازی توسط گاما
بله	مناسب برای استریل سازی توسط اتیلن اکساید
۱۹	چسبندگی به استیل (N/25mm)
۰/۳	ضریب اصطکاک در برابر سطح تفلون

۲-۱۱-۲- مشخصات فیلم نیمه تراوای تهیه شده

فیلم تهیه شده از چین با برند CHEERAIN از جنس پلی یورتان بوده و دارای یک سطح آغشته به چسب پایه اکریلاتی جهت متصل نمودن فیلم به سطح فوم می باشد. این فیلم دارای مشخصات زیر می باشد [۱۱]:

جدول ۲-۳. مشخصات فیلم پلی یورتان برند cheerain

MVTR ($\text{g}/\text{m}^2/24\text{hrs}$)	ابعاد رول	ضخامت فیلم
۱۰۰۰	۱۰ cm × ۱۰ m	۰,۰۳ mm

^۱ casting liner release force

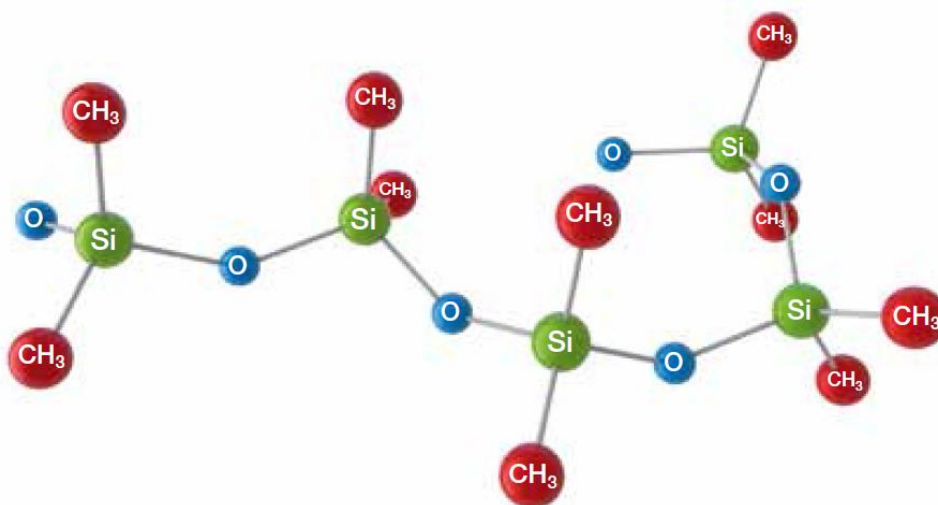
۳-۱۱-۲- نحوه مونتاژ فیلم پلی یورتان بر روی فوم

چسباندن فیلم به فوم را نباید به راحتی تصور کرد. هنگامی که پانسمان خیس می شود، پیوند چسب از بین می رود. لمینیت حرارتی نیز می توان انجام داد. لمینیت شعله به دلایلی به نظر نمی رسد برای پلی یورتان های آب دوست مناسب باشد. بهترین نتایج شامل استفاده از چسب و گرما است. ظاهراً پیوند چسب و پیوند فیزیکی لازم است. به هر حال باید توجه داشته داشت که قرار دادن چسب در ساخت (حتی یک چسب اکریلیک) باعث کاهش قابل توجه MVTR می شود.

در روش دیگر، فیلم و فوم می توانند در طی فرآیند فومینگ به هم متصل شوند. در این روش، یک فیلم پوشش داده شده با چسب توسط امولسیون پیش پلیمر پوشانده شده و به طور معمول پردازش می شود. در این حالت یک پیوند کووالانسی بسیار با دوام ایجاد می شود. در صورت استفاده از این روش، فیلم باید قبل از استفاده از فوم کشیده شود. در غیر این صورت، هنگام خشک شدن، فوم کوچک می شود و باعث چین و چروک شدید فیلم می شود، که از نظر زیبایی غیر قابل قبول است [۸].

۲-۱۲- لایه غیر چسبنده سیلیکونی

پلی سیلوکسان ها و از جمله سیلیکون، ماکرومولکول (پلیمرها) هایی متشکل از یک زنجیره سیلیکون-اکسیژن به همراه یک بخش آلی که به اتم سیلیکون متصل است بوده که اساس حدود ۳۰۰۰ نوع محصول سیلیکونی را تشکیل می دهند (شکل ۲-۲۰).



شکل ۲-۲۰. بخشی از زنجیره پلی دی متیل سیلوکسان.

خواص لاستیک سیلیکونی بسته به گروه‌های آلی و ساختار شیمیایی به شدت تغییر می‌کند. گروه‌های آلی ممکن است متیل، وینیل،

فنیل یا سایر گروه‌ها باشند. مطابق با استاندارد DIN EN ISO 1043-1 سیلیکون‌ها به صورت زیر دسته‌بندی می‌شوند:

MQ: پلی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) پلیمری را نشان می‌دهد که دو گروه متیل به زنجیره سیلوکسان متصل هستند.

VMQ: پلی‌متیل‌سیلوکسانی که در آن تعدادی گروه‌های متیل توسط گروه‌های وینیل جایگزین شده‌اند.

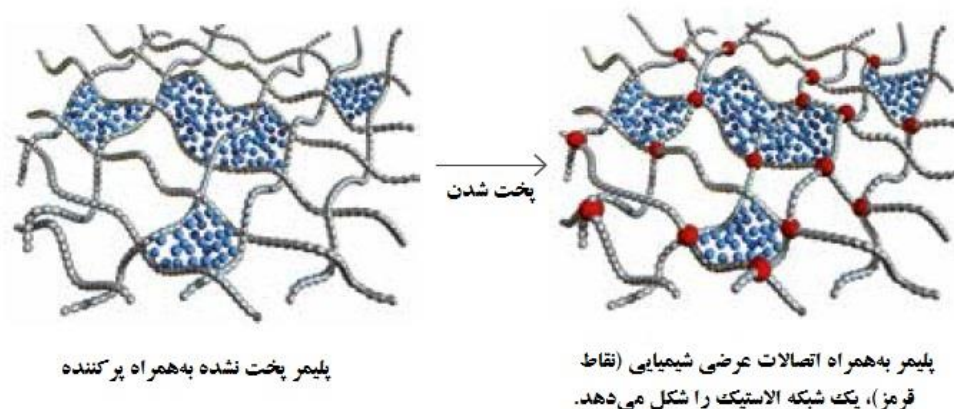
PVMQ: VMQ ای است که در آن تعدادی از گروه‌های متیل توسط گروه‌های فنیل جایگزین شده است.

FVMQ: VMQ ای است که در آن گروه‌های متیل توسط جایگزین‌های آلی جایگزین شده است.

۱-۱۲-۲- اجزای سیلیکونی

علاوه بر پلی‌سیلوکسان‌های با طول زنجیره متفاوت، لاستیک سیلیکونی پخت نشده عموماً شامل چند ماده افزودنی است از جمله

اتصال‌دهنده‌های عرضی^۱، پرکننده‌ها، افزودنی‌ها، و رنگ‌دانه‌ها.



شکل ۲-۲۱. پلیمر پخت نشده به همراه پرکننده در مقایسه با لاستیک پخت شده.

^۱ - Cross-linker

اتصال دهنده‌های عرضی

اتصال دهنده‌های عرضی برای تبدیل لاستیک پخت نشده به یک محصول پخت شده و پایدار به لحاظ مکانیکی لازم می‌باشند. بسته به کلاس لاستیک سیلیکونی، پراکسیدها، سیلان‌ها یا پلی‌سیلوکسان‌های حاوی SiH به‌منظور ایجاد اتصال عرضی مورد نیاز هستند که اصطلاحاً پخت یا وولکانیزاسیون می‌گویند.

پرکننده‌ها

پرکننده‌ها برای تقویت شبکه الاستیک سیلیکون لازم هستند. ماهیت، ترکیب، و مقدار پرکننده تأثیر مهمی بر خواص لاستیک پخت شده و نشده می‌گذارد.

پرکننده‌های تقویت کننده: اکثر پرکننده‌های تقویت کننده مورد استفاده، سیلیکای گرما داده شده با مساحت سطح BET بسیار بالا (بالا تر از $100 \text{ m}^2/\text{g}$) می‌باشند.

پرکننده‌های غیر تقویت کننده: این مواد فقط به‌عنوان پرکننده عمل می‌کنند. به‌طور مثال کوارتز، پودر کربنات کلسیم بسیار ریز، تالک یا دیاتومیت، مقاومت به لاستیک پخت شده در محیط‌های مختلف را افزایش می‌دهند.

افزودنی‌ها

در مقایسه با سایر الاستومرها به‌دلیل اینکه خواص ضروری توسط خود پلی‌سیلوکسان تعیین می‌گردد لاستیک سیلیکونی نیازمند افزودنی کمتری می‌باشد. بنابراین یک لاستیک سیلیکونی ممکن است فقط حاوی پلیمر، اتصال دهنده عرضی، و پرکننده باشد. انتخاب افزودنی تعیین کننده خواص ماده و فرآوری آن است. افزودنی‌ها می‌توانند شامل کاتالیست‌ها، تثبیت کننده‌های گرما، ارتقادهنده‌های چسبندگی، اصلاح کننده‌های رئولوژی^۷ و رنگ‌دانه‌ها باشند. این حقیقت که برخی از این افزودنی‌ها ذاتاً رنگی هستند بایستی مدنظر قرار گیرد چرا که در رنگ نهایی ترکیب اثر می‌گذارد.

¹ - Peroxide

² - Curing

³ - Vulcanization

* فرآیندی شیمیایی که در آن لاستیک پلیمری، با افزوده شدن گوگرد، فعال کننده، و شتاب دهنده گرما داده شده و به مواد پایدار تبدیل می‌شوند.

⁴ - Pyrogenic Silica

⁵ - Heat stabilizer

⁶ - Adhesion promoter

⁷ - Rheology modifier

سیلیکون‌های RTV با ویسکوزیته پایین را می‌توان با روش‌های پوشش‌دهی معمولی مانند اسپری، چاقویی، غوطه‌وری،^۱ بررسی یا غلطک انتقالی^۲ پوشش داد [۱۲].

ژل‌های سیلیکونی و فوم‌های سیلیکونی انواع خاصی از سیلیکون‌های RTV-2 پخت افزایشی هستند، یعنی با افزودن دو جزء سیلیکون به بک‌دیگر ولکانیزه شده و گیرش می‌یابند. ژل‌های سیلیکونی با دانسیته اتصال عرضی پایین مشخصه‌یابی شده و محصولات ولکانیزه شده‌ی بسیار نرمی (کمتر از محدوده‌ی سختی شور) ایجاد می‌کنند. این مواد برای کاربردهای متفاوتی مفید هستند که از آن جمله می‌توان به مراقبت بهداشتی و مراقبت از زخم اشاره نمود. فرمولاسیون لاستیک سیلیکون RTV-2 سیستم‌های دو جزئی هستند که وقتی جزء A (که به آن لاستیک پایه یا ترکیب پایه نیز گفته می‌شود) با جزء B (که به آن ماده پخت کننده نیز گفته می‌شود) ترکیب گردد فرآیند پخت برای تشکیل الاستومر آغاز می‌شود. در مورد الاستومرهای RTV-2 پخت چگالشی، جزء A حاوی پلیمر و در صورت نیاز افزودنی‌ها و پرکننده‌هاست. جزء B حاوی اتصال دهنده‌ی عرضی و یک کاتالیست می‌باشد. بسته به گرید انتخابی، نسبت اختلاط A:B بین ۱:۱ و ۱۰۰:۱ متغیر است. در مورد الاستومرهای RTV-2 پخت افزایشی، یک جزء حاوی پلیمر و اتصال‌دهنده‌ی عرضی و دیگری حاوی پلیمر و کاتالیست پلاتین است (برای مثال در مورد محصول SILPURAN® 2122 A/B ساخت شرکت Waker که دارای کاربرد زخم‌پوش‌های آتروماتیک و ترمیم بافت اسکار می‌باشد، کاتالیست پلاتین در جزء A قرار دارد). بسته به محصول مورد نظر نسبت اختلاط اجزای لاستیک سیلیکون RTV-2 پخت افزایشی معمولاً ۱:۱، ۹:۱ یا ۱۰:۱ وزنی می‌باشد [۱۲].

۱-۱۲-۲- آغازگر (پرایمر)^۴

پرایمرها مایعاتی هستند که ممکن است قبل از استفاده از سیلیکون بر روی یک بستر اعمال شوند. یکی از دلایل استفاده از این مواد عبارتست از:

ارتقاء واکنش شیمیایی بین چسب سیلیکونی و زیرلایه و یا تنظیم انرژی آزاد سطحی با تهیه سطحی که بسیار راحت‌تر از زیرلایه تر می‌شود. یک آغازگر مانند یک ماده اتصال دهنده نظیر سیلان‌ها ($X_3Si - R$) عمل می‌کند که X به طور معمول یک گروه کلر یا آلکوکسی است و R می‌تواند آمینو، اپوکسی و غیره باشد [۱۳]. باید توجه داشت که لایه آغازگر ضخیم سبب کاهش چسبندگی

¹ - Knife coating

² - Dip coating

³ - Brush coating or transfer roller coating

^۴- primer

می‌شود. به منظور کاهش ضخامت لایه آغازگر، توصیه می‌شود که دقیقاً قبل از استفاده، آغازگر با یک حلال غیر قطبی با نسبت ۱:۱ یا ۱:۲ رقیق گردد (آغازگر: حلال). جهت اعمال پرایمر، زیرلایه باید تمیز و عاری از هرگونه آلودگی باشد و سطوح صاف بایستی تا حدی زبر گردد. آغازگر رقیق شده با روش‌هایی نظیر پاشش، غوطه‌ور کردن و یا قلم موزدن قابل اعمال است. باید توجه داشت که هیچ‌گونه حبابی در لایه پرایمر اعمال شده بوجود نیاید. قسمتی که پرایمر بر روی آن اعمال شده است باید به مدت حداقل ۱۵ دقیقه در هوا خشک شود. سطوح پیش عملیات شده در مکانی تمیز و عاری از هرگونه غبار برای حداقل یک تا حداکثر ۱۲ ساعت نگهداری می‌شوند تا اتصال عرضی پرایمر انجام شود. جهت کاهش زمان، می‌توان پرایمر را به مدت ۱۵ تا ۴۰ دقیقه در دمای ۱۰۰ تا ۱۵۰°C پخت نمود [۱۲].

۲-۱۳- استانداردهای مورد استفاده در انجام آزمون‌های فیزیکی و مکانیکی

۱-۱۳-۲- دانسیته

این روش آزمون، تعیین دانسیته فوم را با محاسبه جرم و حجم نمونه انجام می‌دهد. مقدار دانسیته مربوط به ناحیه‌ای است که نمونه از آن بریده شده است. این مقدار لزوماً مربوط به دانسیته کل رول یا پد نیست. یک نمونه با حجم کمتر از ۱۰ CC باید از بخشی عاری از حفره و نقص و تا حد امکان نزدیک به بخشی که از نمونه آزمایش کشش و پارگی گرفته می‌شود، برش داده شود. در صورت عدم امکان این ابعاد، از ابعاد کوچکتر استفاده شود.

روش انجام

جرم نمونه را بر حسب گرم تعیین کنید (با دقت دو رقم اعشار).

ابعاد نمونه را بر حسب سانتی متر تعیین و حجم محاسبه شود. در اندازه گیری ابعاد نمونه باید دقت شود. به هیچ وجه نباید فشار بیشتری از ۷۰ Pa هنگام اندازه گیری روی نمونه اعمال شود.

دانسیته بر حسب پوند بر فوت مکعب به صورت زیر محاسبه شود:

$$m/v = \text{دانسیته}$$

دانسیته باید با دقت ۰/۱ بر حسب پوند بر فوت مکعب تعیین شود [۸].

۲-۱۳-۲- آزمون جذب آگزودا توسط فوم طبق استاندارد

فرایند انجام آزمون طبق استاندارد BS EN 1376-1 : Primary wound dressing test methods به شرح می‌باشد:

- ۱- نمونه مورد آزمون با ابعاد $5 \times 5 \text{ cm}^2$ با دقت تا ۴ رقم اعشار وزن شود (در حالت خشک)
- ۲- وزن معادل ۴۰ برابر وزن نمونه محلول تست آماده شود. ($\pm 0.5 \text{ g}$) و بر روی نمونه افزوده شود (داخل پتری دیش)
- ۳- محلول بند ۲ تا دمای $37 \pm 1^\circ \text{C}$ گرم شود.
- ۴- ظرف توام با محلول و نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در انکوباتور 37°C قرار داده شود. ($\pm 1^\circ \text{C}$)
- ۵- نمونه توسط پنسی از یک گوشه یا ضلع آن به مدت ۳۰ ثانیه آویزان نگه داشته شود. (جهت آب کشی)
- ۶- وزن نمونه سنجیده شود.
- ۷- با ۹ نمونه دیگر مراحل فوق تکرار شود.
- ۸- متوسط عدد نهایی ۱۰ آزمایش محاسبه و به عنوان ظرفیت جذب نمونه حساب شود (برحسب $\text{g}/100 \text{ cm}^2$ یا g/g)

۲-۱۳-۳- ظرفیت انتقال سیال (جذب به همراه میزان انتقال بخار رطوبت، مایع در تماس)

اهمیت: این آزمایش با هدف ارزیابی ظرفیت انتقال سیال پانسمان‌های زخم ضد آب به طور معمول برای بیش از ۲۴ ساعت هنگامی که جذب آگزودا و مدیریت محیط زخم مهم است مورد استفاده قرار می‌گیرد.

تجهیزات:

الف- پنج استوانه تمیز و خشک، ساخته شده از مواد مقاوم در برابر خوردگی با قطر داخلی $(35/7 \pm 0.1)$ میلی‌متر (سطح مقطع ۱۰ سانتی متر مربع) دارای یک فلنج در هر انتها با ظرفیت ۲۰ میلی لیتر محلول آزمایش است. (نمونه ای از استوانه‌ی مناسب در شکل ۲-۲۲ آورده شده است). در یک انتهای استوانه یک صفحه حلقوی با مساحت دهانه ۱۰ سانتی متر مربع قرار دارد. برای جلوگیری از نفوذ در لبه‌های پانسمان، ممکن است از نوار آب بندی غیرقابل نفوذ یا درزگیر در این منطقه استفاده شود. در انتهای دیگر استوانه یک صفحه فلزی توپر با قطر کامل فلنج قرار دارد. همچنین برای اطمینان از درزگیری مؤثر در برابر فلنج، یک ارینگ توصیه می‌شود. صفحات در هر دو انتها به فلنج‌ها متصل می‌شوند.

^۱- Fluid handling capacity

ب- محلول آزمایش A: محلول آزمایش A، متشکل از محلول کلرید سدیم و کلرید کلسیم حاوی ۱۴۲ میلی مول مولکول یون سدیم و ۲/۵ میلی مول مولکول یون های کلسیم به عنوان نمک کلرید. این محلول یک ترکیب یونی قابل مقایسه با سرم انسانی یا آگزودات زخم دارد. این ماده با حل کردن ۸/۲۹۸ گرم کلرید سدیم و ۰/۳۶۸ گرم کلرید کلسیم دی هیدرات در آب دیونیزه شده و تا ۱ لیتر در یک فلاسک حجمی تهیه می شود.

پ- یک پیپت کالیبره شده.

ح- کوره یا دستگاه انکوباتور، دارای یک فن گردشی و قادر به حفظ درجه حرارت (37 ± 1) سانتیگراد دارای طراحی برای توزیع هوا به طور مساوی در کوره یا دستگاه انکوباتور به منظور حفظ رطوبت نسبی کمتر از ۲۰٪ RH در طول آزمون.

ج- رطوبت سنج، قادر به تشخیص اینکه حد مجاز RH از ۲۰٪ بالاتر رفته یا خیر.

چ- ترازو با دقت ۴ رقم اعشار

روش انجام

الف- برای جلوگیری از نشست، یک نمونه دایره ای از پانسمان مناسب را برای بستن در دستگاه تست، برش دهید. در صورت لزوم، آستر محصول را برداشته و سپس آن را به فلنج فوقانی استوانه متصل نمایید به نحوی که سطح در تماس با زخم به سمت داخل استوانه باشد.

ب- حلقه نگهدارنده فوقانی را روی سطح بیرونی پانسمان قرار دهید و در جای خود ببندید.

پ- استوانه را به همراه پایه و گیره ها وزن کنید (W1). استوانه را معکوس کرده و با استفاده از یک پیپت مناسب، تقریباً ۲۰ میلی لیتر محلول آزمایش اضافه کنید. صفحه توپر تحتانی را در موقعیت قرار داده و دوباره وزن کنید (W2). این روش را چهار بار تکرار کنید تا در مجموع پنج نمونه آماده شود.

ح- استوانه مونتاژ شده را در انکوباتور قرار دهید.

ج- پس از ۲۴ ساعت، استوانه ها را از دستگاه انکوباتور خارج کنید، بگذارید ۳۰ دقیقه در دمای اتاق به حالت تعادل درآید و دوباره وزن کنید (W3).

چ- صفحه توپر پایینی را از هر استوانه جدا کنید، هرگونه مایع اضافی را به آرامی ریخته و استوانه را برای (2 ± 15) دقیقه در حلت معکوس بگذارید تا تخلیه شود.

د- استوانه و تمام اجزای مرتبط با آن، از جمله پانسما را دوباره وزن کنید (W4).

مراحل فوق الذکر را با استفاده از نمونه های جدید برای مدت زمان تماس ۴۸ ساعت تکرار کنید.

محاسبه نتایج

الف- جرم بخار رطوبت از دست رفته در پانسما (W2-W3) و جرم مایع جذب شده توسط فوم (W4-W1) را برای مدت ۲۴ ساعت و ۴۸ ساعت محاسبه کنید.

ب- بخارهای از دست رفته در پانسما و مایعات جذب شده توسط پانسما را ثبت کنید. علاوه بر این، مجموع مقدار دو اندازه گیری یعنی ظرفیت انتقال سیال پانسما در ۲۴ و ۴۸ ساعت را ثبت کنید.

پ- اگر سطح رطوبت داخل کوره / دستگاه انکوباتور بیش از ۲۰٪ RH در طول دوره آزمون افزایش یابد، نامعتبر است.

گزارش آزمون

این گزارش حداقل شامل اطلاعات زیر است:

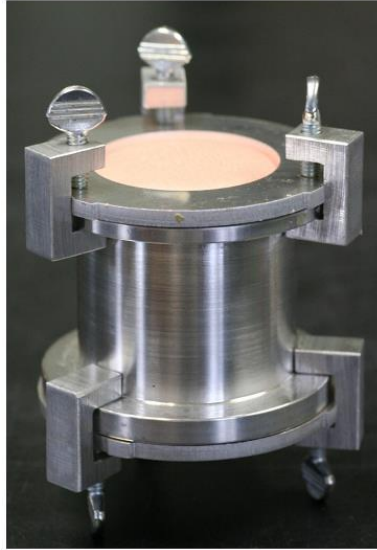
الف) نوع پانسما ها

ب) هرگونه انحراف از روش آزمون

ج) نتایج تکی و متوسط

د) تاریخ برگزاری آزمون

ه) هویت شخصی که آزمایش را انجام داده است.



شکل ۲-۲۲. نمونه ای از استوانه مناسب جهت آزمون

۴-۱۳-۲- نگه‌داشت سیال

فرایند انجام آزمون بدین شرح می‌باشد:

۱- جهت آزمون نگه‌داشت سیال از فشار ۴۰ mmHg استفاده می‌شود.

$$40 \text{ mmHg} = 5332/9 \text{ Pa} = 5332/9 \text{ N/m}^2 = 101/97 \text{ g} \times 5332/9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 = 54/38 \text{ g/cm}^2$$

۲- برای سطح $5 \times 5 \text{ cm}^2$ و وزن $1/359 \text{ kg}$ مورد نیاز می‌باشد.

۳- زمان فشردن: ۲۰ ثانیه

۴- جهت آزمون سه بار اندازه‌گیری نگه‌داشت انجام شود و متوسط آنها گزارش گردد.

فصل سوم

مواد و روش ها

۳-۱- مواد اولیه، فرمولاسیون‌ها و نحوه تولید فوم پلی‌یورتان

مواد مورد استفاده جهت ساخت فوم پلی‌یورتان عبارتند از: پلی‌ال صنعتی، ایزوسیانات (که در برخی از فرمولاسیون‌ها از نوع TDI و در برخی فرمولاسیون‌ها از نوع MDI آن استفاده گردید)، آب مقطر، کاتالیست قلع، کاتالیست آمین، سورفکتانت سیلیکونی، پارافین، گلیسرین استفاده گردید. تمامی مواد مورد استفاده از نوع گرید صنعتی و عمدتاً ساخت ایران و کشور چین بوده‌اند.

اساساً این طرح تا حد بسیار زیادی وابسته به مواد اولیه بوده که از تنوع بالایی نیز برخوردار می‌باشند و هرگونه تغییر در ویژگی‌های ترکیب از طریق تغییر در نوع و مقدار این مواد قابل دستیابی است و متأسفانه ماهیت مواد اولیه موجود در بازار داخلی که جهت کاربردهای صنعتی مختلف (خودرو، لوازم خانگی، عایق بندی و) مورد استفاده هستند با مواد اولیه این طرح متفاوت است و تفاوت اصلی نیز در آب‌دوستی پلی‌ال‌های مورد استفاده در زخم پوش‌ها می‌باشد در حالی که پلی‌ال‌های صنعتی آب‌گریز هستند. برای تهیه این مواد با شرکت‌های شناخته شده نظیر شرکت آمریکایی Momentive، شرکت آلمانی BASF، شرکت آلمانی Evonik و شرکت ژاپنی Sannyo chemicals مکاتبه شد که علی‌رغم ارتباطات متعدد از طرق اشخاص حقیقی و حقوقی، پاسخی از شرکت‌های فوق دریافت نشد. علت در درجه اول به مشکلات ناشی از تحریم مربوط بوده و در درجه دوم به میزان مواد درخواستی. اساساً با توجه به تعدد مواد و تنوع بالای موجود در هر زیرشاخه از این مواد، امکان تهیه این مواد در مقیاس آزمایشگاهی با توجه به بسته بندی‌ها و حداقل سفارشات این مواد از تولید کنندگان که عموماً در بشکه‌های ۲۲۰ کیلوگرمی تولید می‌شوند وجود ندارد. لذا در این طرح تلاش گردیده است تا به نوعی با استفاده از مواد در دسترس و قابل تهیه از داخل کشور به یک فرمولاسیون بومی دست پیدا کنیم که فعالیت‌های مربوطه در این راستا در ادامه اشاره خواهد شد.

مواد مورد استفاده جهت ساخت فوم پلی‌یورتان عبارتند از:

پلی‌ال صنعتی (چین)، پلی‌اتیلن گلایکول با وزن مولکولی ۴۰۰، ۱۰۰۰، ۶۰۰۰ (ایران- شرکت کیمیاگران امروز) ایزوسیانات که در برخی از فرمولاسیون‌ها از نوع TDI (80/20) ایرانی- پتروشیمی کارون) و در برخی فرمولاسیون‌ها از نوع MDI آن استفاده گردید، آب مقطر، کاتالیست پایه قلع (چین)، کاتالیست بر پایه آمین‌های نوع سوم (چین)، سورفکتانت سیلیکونی (چین)، پارافین مایع

(ایران- شرکت مجللی)، گلیسرین استفاده گردید. تمامی مواد مورد استفاده از نوع گرید صنعتی و عمدتاً ساخت ایران و کشور چین بوده‌اند.

در ابتدا محصول در مقیاس آزمایشگاهی تحت سنتز قرار گرفته و پس از اطمینان از دست‌یابی به فرمولاسیون بهینه، مراحل و تغییرات لازم فرمولاسیون جهت گذار از مقیاس آزمایشگاهی به نیمه صنعتی انجام گردید.

در هر مرحله مواد اولیه با دقت دو رقم اعشار توزین شده و پس از مخلوط کردن تمامی مواد (به جز ایزوسیانات) با استفاده از هم‌زن پروانه‌ای با دور ۲۰۰۰ rpm، در مرحله آخر ایزوسیانات (جزء B) به محلول فوق (جزء A) اضافه گردیده و پس از هم‌زدن به مدت کافی محلول نهایی داخل قالب پیش گرم شده (در دمای °C ۴۰) خالی گردید. مدت زمان هم‌زدن جزء A محدودیت زمانی نداشته اما در مورد مخلوط دو جزء A و B زمان هم‌زدن بصورت چشمی (به محض شیری شدن رنگ مخلوط) تعیین شده است. پس از انجام واکنش درون قالب و ایجاد فوم، قالب‌های حاوی فوم پس از یکساعت نگهداری در دمای اتاق، به داخل کوره با دمای °C ۸۵ انتقال یافته و پس از ۲۴ ساعت پخت در دمای مذکور از کوره خارج گردیده، و پس از برش زدن مورد بررسی و آزمایش قرار گرفتند.

۲-۳- سنتز پری- پلیمر

اساساً برای تولید زخم پوش‌های فومی، به منظور حذف یا به حداقل رساندن مقادیر کاتالیست‌های مورد نیاز واکنش فوم‌سازی، از روش پری- پلیمر نمودن پلی‌ال و ایزوسیانات مورد استفاده بهره‌گیری می‌شود. در ادامه عملیات سنتز پری-پلیمر طبق پروسه‌های برگرفته از پتنت‌های منتخب [۱۴-۱۶] شرح داده شده است.

جهت تهیه پری-پلیمر یورتان، نیاز به ایزوسیانات، پلی‌ال و یک آغازگر است. تجهیزات مورد نیاز شامل یک راکتور شیشه‌ای دوجداره با چهار ورودی، موتور و همزن پره‌ای (ترجیحاً نوع لنگ یا u شکل)، گاز ازت خلوص بالا با گرید ۵ یا ۶، سیستم سیرکولاسیون آب گرم جهت تأمین دمای ثابت حدود ۶۰ الی ۷۰ درجه سلسیوس، دماسنج جیوه‌ای و قیف با قابلیت کنترل ریزش قطرات است. به منظور حفظ ایزوسیانات از رطوبت محیط و نیز جلوگیری از اکسیداسیون پلی‌ال، از جریان ثابت و ملایم گاز خنثی ازت با خلوص بالا استفاده می‌شود. دمای عملیات هم‌زنی نیز حین فرایند بایستی در محدوده ۶۰ الی ۷۰ درجه ثابت نگه‌داشته شود تا از واکنش‌های جانبی ناخواسته جلوگیری شود. این واکنش‌ها می‌توانند منجر به افزایش ویسکوزیته پری پلیمر و کاهش درصد NCO آن و تغییر خواص

نهایی گردند. از آنجا که کاتالیست در طی ذخیره پری- پلیمر می تواند ویسکوزیته را افزایش دهد لذا از کاتالیست در فرایند سنتز پری- پلیمر استفاده نمی شود.

پروسه سنتز این پری-پلیمر بدین گونه است که ابتدا ایزو سیانات در محفظه راکتور ریخته می شود و به آرامی هم زده می شود تا به دمای ۶۰ درجه سلسیوس برسد و سپس پلی ال از طریق قیف قطره ریز به آرامی به آن افزوده می شود تا حالت مایع TDI حفظ شود و گرمای ایجاد شده از واکنش تحت کنترل باشد. افزودن پلی ال بایستی طی یک ساعت صورت گرفته و سه ساعت بعدی نیز عملیات همزنی صورت بگیرد.

مواد مورد استفاده در این پژوهش شامل پلی اتیلن گلایکول با وزن مولکولی ۱۰۰۰ (تولید شرکت کیمیا گران امروز)، گلیسرین (شرکت دکتر مجلی)، تولوئن دی ایزو سیانات یا TDI 80/20 (چینی) همچنین مخلوط متیلن دی فنیل ایزوسیانات مونومری و پلیمری یا MDI و PMDI (چینی) می باشد.

از رابطه زیر می توان برای تعیین میزان ایزوسیانات مورد نیاز در سنتز برای رسیدن به پری-پلیمر با درصد NCO مشخص استفاده نمود:

$$Z = \frac{x+y}{\frac{42}{ny} - 1}$$

در رابطه فوق x وزن معادل پلی ال و y وزن معادل ایزوسیانات و $100n$ درصد ایزوسیانات نهایی مورد نظر و Z میزان ایزوسیاناتی است که باید به y افزوده شود.

جهت انجام آزمایشات پروسه ها و مقادیر پیشنهاد شده در پتنتهای مرجع [۱۴-۱۶] به شرح زیرمورد استفاده قرار گرفتند:

جدول ۳-۱. آزمایشات انجام شده جهت تولید پری-پلیمر یورتان

شماره آزمایش	فرایند مورد استفاده	توضیحات
۱	افزودن TDI به ترکیب پگ و گلیسرین	با مواجهه اولین قطرات TDI با پگ، ژلاسیون صورت گرفت و به دلیل عدم امکان همزنی مخلوط توسط پره، واکنش متوقف شد.
۲	افزودن MDI به ترکیب پگ و گلیسرین	با مواجهه اولین قطرات MDI با پگ، ژلاسیون صورت گرفت و به دلیل عدم امکان همزنی مخلوط توسط پره، واکنش متوقف شد.
۳	افزودن MDI به پگ به تنهایی	با مواجهه اولین قطرات MDI با پگ، ژلاسیون صورت گرفت و به

افزودن پگ به TDI به تنهایی	با مواجهه اولین قطرات پگ با TDI، ژلاسیون صورت گرفت و به دلیل عدم امکان همزنی مخلوط توسط پره، واکنش متوقف شد.
۴	دلیل عدم امکان همزنی مخلوط توسط پره، واکنش متوقف شد.

یکی از عوامل زیر می تواند در عدم سنتز پری-پلیمر نقش داشته باشد:

رطوبت بالای پگ تهیه شده (ساخت شرکت کیمیاگران امروز)

وجود درصد بالایی از ناخالصی هایی نظیر پتاسیم در ساختار پگ های تولید شده

مناسب نبودن شرایط راکتور برای سنتز (شکل پره، حجم محفظه راکتور، کیف قطره ریز و..)

در مجموع، فرایندهای بررسی امکان سنتز پری-پلیمر علی رغم انجام آزمایشات فوق با توجه به نکات ذکر شده موفقیت آمیز نبودند.

۳-۳-آزمون جذب و نگهداشت

نمونه مورد آزمون با ابعاد $5 \times 5 \text{ cm}^2$ با دقت تا ۳ رقم اعشار وزن در حالت خشک وزن گردید. وزن معادل ۴۰ برابر وزن نمونه، آب

مقطر با دمای 37°C بر روی نمونه در داخل بشر اضافه گردید. سپس بشر در داخل آون با دمای 37°C به مدت ۳۰ دقیقه نگهداری

شد. پس از خارج کردن از آون، نمونه توسط پنسی از یک گوشه‌ی آن به مدت ۳۰ ثانیه آویزان نگه داشته شده و سپس سریعاً توزین

گردید (وزن تر). جهت اندازه‌گیری نگهداشت، نمونه‌ها به مدت ۲۰ ثانیه تحت فشار $1/359$ کیلوگرم قرار گرفته و سپس وزن آن‌ها

اندازه‌گیری گردید (وزن تحت فشار). مقادیر جذب و نگهداشت با استفاده از فرمول‌های زیر بدست آمدند:

میزان جذب = وزن خشک / (وزن خشک - وزن تر)

میزان نگهداشت = وزن خشک / (وزن خشک - وزن تحت فشار)

در مورد هر فرمولاسیون، آزمون جذب و نگهداشت با ۱۰ تکرار انجام شده و میانگین اعداد گزارش گردید.

۳-۴-۵ دانسیته

جهت انجام این آزمون مطابق استاندارد ذکر شده در قسمت ۱-۱۳-۲- (اندازه گیری دانسیته) عمل گردید. یک نمونه با ابعاد $5 \times 5 \text{ cm}^2$ از بخشی عاری از حفره و نقص برش داده شد. جرم نمونه‌ها با استفاده از ترازوی ۴ رقم اعشار و ابعاد نمونه بر حسب سانتی متر اندازه گیری گردید. دانسیته نمونه‌ها از حاصل تقسیم جرم بر حجم محاسبه گردید.

۳-۵-ظرفیت انتقال سیال

جهت انجام این آزمون از استاندارد ذکر شده در قسمت ۳-۱۳-۲- (ظرفیت انتقال سیال) استفاده گردید. آزمون برای زمان‌های ۲۴ و ۴۸ ساعت انجام پذیرفت. جزئیات انجام این آزمون در قسمت مذکور بطور کامل تشریح شده است.

۳-۶-آنالیز ریزساختاری

میکروسکوپ الکترونی روبشی، یکی از ابزارهای تصویربرداری از ریزساختار مواد در بزرگ‌نمایی‌های بالاست که در این روش با استفاده از تابانیدن و روبش پرتو الکترونی بر روی نمونه و جمع‌آوری الکترون‌های ثانویه و بازگشتی، تصویر از نمونه تهیه می‌شود. برای مشاهده ریزساختار شامل اندازه تخلخل‌ها، باز یا بسته بودن سلول‌ها و یکنواختی توزیع تخلخل‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (MIRA3TESCAN-XMU) استفاده گردید. به دلیل عایق بودن نمونه‌ها، ابتدا نمونه‌های سنتر شده تحت خلأ با لایه‌ای از طلا پوشش داده شده و سپس تصاویر SEM از آن‌ها تهیه گردید.

۳-۷-آزمون خواص مکانیکی

یکی از خواصی که در بررسی خصوصیات داربست باید مورد مطالعه قرار گیرد، خواص مکانیکی است. روش‌های انجام این آزمون به صورت کششی و فشاری است که برای کاربردهای داربست‌های پوستی از حالت کششی آن استفاده می‌شود. در این آزمون (ASTM-D882) نمونه تحت اثر کشش تا حد گسیختگی قرار می‌گیرد و بر اساس نیروی مورد نیاز (برای تغییر شکل و در نهایت شکست ماده) منحنی تنش بر حسب کرنش رسم می‌گردد. با استفاده از اطلاعات این آزمون می‌توان مقاومت کششی نهایی داربست، درصد افزایش طول و مدول یانگ نمونه‌ها را محاسبه نمود. نرخ کرنش 10 mm/min در نظر گرفته شد و برای صحت نتایج آزمون

حداقل ۵ نمونه مورد آزمایش قرار گرفت (مطابق استاندارد حداقل تعداد مورد نیاز ۵ نمونه می باشد). نمونه ها در ابعاد cm^3

۵/۵×۲/۵×۰/۵ برش زده شده و مورد آزمایش قرار گرفتند.

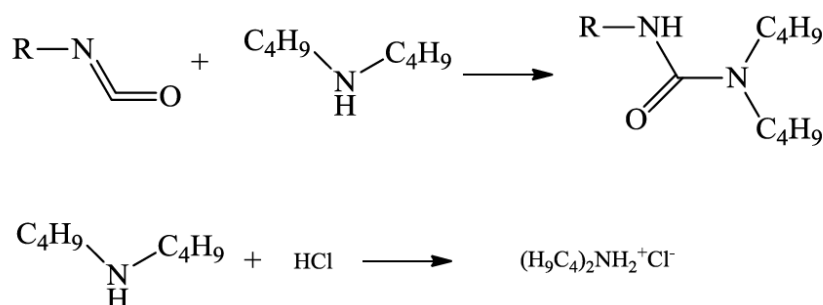
نتایج و بحث

۴-۱- آزمایش فرمولاسیون‌های متفاوت جهت تولید فوم پلی‌یورتان

با توجه به مطالب ذکر شده در قسمت مروری بر منابع، فوم پلی‌یورتان مناسب با کاربرد زخم‌پوش باید دارای خواص فیزیکی مکانیکی مناسبی از قبیل جذب و نگهداشت بالای اکزودا، نرمی و انعطاف‌پذیری، استحکام مناسب، عدم سمیت و تحریک‌زایی و ظاهر مطلوب باشد. جهت دستیابی به چنین محصولی، فرمولاسیون‌های مختلفی مورد آزمایش قرار گرفت که در ادامه مورد بحث و بررسی قرار خواهند گرفت. همان‌گونه که در قسمت مروری بر مطالب ذکر گردید، بطور کلی مواد مورد استفاده در فرمولاسیون بایستی حتما شامل سه جزء پلی‌ال، ایزوسیانات (به عنوان اجزای واکنش دهنده و تشکیل دهنده پلی‌یورتان) و آب (به عنوان عامل فوم ساز) باشد. همچنین در فرمولاسیون از افزودنی‌هایی نظیر کاتالیزورها (جهت تسریع واکنش‌های ژلاسیون و فوم شدن)، سورفکتانت (جهت کاهش کشش سطحی و جلوگیری از ایجاد سلول‌های درشت در نتیجه بهم چسبیدن حباب‌ها)، مواد جاذب، بازکننده‌ی سلول‌ها، اتصال‌دهنده‌های عرضی و تثبیت‌کننده‌های رنگ جهت بهبود خواص فوم و دستیابی به فوم بهینه استفاده می‌شود.

۴-۲- تیتراسیون جهت اندازه‌گیری میزان NCO

اندازه‌گیری میزان گروه ایزوسیانات (NCO-) در مواد اولیه جهت تولید پلی‌یورتان برای بررسی دینامیک واکنش و تعیین روند واکنش قابل توجه است. به همین علت، میزان NCO شاخص بسیار مهمی در تولید پلی‌یورتان می‌باشد. روش‌های تعیین میزان NCO به روش آنالیز شیمیایی و ابزاری تقسیم می‌شوند. روش آنالیز ابزاری دقت بسیار بالایی دارد اما هزینه‌بر است. روش آنالیز شیمیایی ساده‌تر و اقتصادی است اما دقت این روش در مقایسه با روش آنالیز ابزاری کمتر است. با این حال، روش آنالیز شیمیایی هنوز هم به طور گسترده در آزمایش‌های واقعی استفاده می‌شود. روش آنالیز شیمیایی که برای تعیین NCO استفاده می‌شود، روش تولوئن-دی بوتیل آمین نامیده می‌شود. این فرآیند بدین شرح است: دی بوتیل آمین ابتدا در تولوئن حل می‌شود. سپس با NCO- واکنش خواهد داد. پس از آن، مقدار اضافی دی بوتیل آمین توسط محلول استاندارد HCl تیتراژ می‌شود. سپس NCO- با توجه به روند فوق محاسبه می‌شود. مکانیزم واکنش به شرح زیر است:



شکل ۴-۱. مکانیزم واکنش گروه ایزوسیانات با دی بوتیل آمین در تیتراسیون جهت تعیین میزان NCO

جهت تعیین میزان NCO مواد ایزوسیانات (MDI و TDI) و پری پلیمر پلی یورتان از استاندارد ASTM D5155 استفاده شد. در این استاندارد ماده مورد نظر با دی بوتیل آمین اضافی واکنش داده و اوره ایجاد می شود. دی بوتیل آمین اضافی توسط محلول استاندارد HCl تیترو می شود. از بروموکرزول سبز به عنوان شناساگر استفاده گردید. هنگام رسیدن به نقطه پایان تیتراسیون، رنگ محلول از سبز به زرد تغییر می کند. در روش دیگر این استاندارد، از PH متر جهت تشخیص نقطه پایانی تیتراسیون استفاده می شود. نتایج به دست آمده در جدول زیر نشان داده شده است:

جدول ۴-۱. مقادیر NCO اندازه گیری شده با استفاده از تیتراسیون

نوع ماده	درصد NCO	استاندارد مورد استفاده
TDI 80/20	۵۱/۳۱	ASTM D5155- method A
MDI	۳۲/۸۰	ASTM D5155- method B
پری-پلیمر	۵/۴۱	ASTM D5155- method A
HDI	۴۵/۲	ASTM D2572-97

۴-۳- ترکیبات بر پایه پلی ال صنعتی و TDI

با استفاده از محدوده‌ی فرمولاسیون ذکر شده برای تولید فوم‌های انعطاف پذیر و نیمه انعطاف پذیر در مرجع [۱۷] اقدام به طراحی

آزمایشات گردید. محدوده‌ی ترکیبی فرمولاسیون در مرجع مذکور به شرح زیر می باشد:

جدول ۴-۲. محدوده‌ی ترکیبی برای فوم‌های انعطاف‌پذیر و فوم‌های بسیار ریز.

اجزاء بر اساس وزن		
جزء	فوم‌های انعطاف‌پذیر	فوم‌های بسیار ریز (superfine)
پلی‌ال	۱۰۰	۱۰۰
آب	۱/۵ - ۷/۵	۴
عامل باد کردن کمکی	۰-۳۵	-
پرکننده‌ی معدنی	۰-۴۰۰	-
کاتالیست آمینی	۰/۱ - ۱/۰	۲/۵
کاتالیست قلع	۰ - ۰/۵	۰/۲۵
سورفکتانت سیلیکونی	۰ - ۲/۵	۲
ایزوسیانات	۲۵ - ۶۰	۵۰/۲
افزودنی‌ها	متغیر	

مشاهده می‌گردد که در مورد ترکیب فوم‌های بسیار ریز، تمامی نسبت‌ها در محدوده ترکیب فوم‌های انعطاف‌پذیر قرار دارد به‌جز میزان کاتالیست آمینی که ۲/۵ برابر بیشتر از سقف مورد استفاده در ترکیب فوم‌های انعطاف‌پذیر است. فوم‌های انعطاف‌پذیر فوق ریز دارای لمس نرم و لطیف، ویژگی‌های عالی پارچه‌ای و ظاهری مخملی هستند. با افزایش میزان تولید گاز در اوایل واکنش فوم‌سازی، می‌توان به راحتی این فوم‌ها را ایجاد کرد. این کار با استفاده از کاتالیزور آمین بسیار زیاد انجام می‌شود. با افزایش میزان کاتالیزور آمینی، میزان سورفکتانت سیلیکونی نیز افزایش می‌یابد تا ثبات فوم تضمین شود [۱۷].

در گام نخست برای تهیه فوم از پلی‌ال صنعتی به تنهایی به عنوان جز پلی‌ال و تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI) به عنوان جزء ایزوسیاناتی استفاده گردید. ترکیب فرمولاسیون‌های مورد استفاده بر این مبنا در جدول ۴-۳ گزارش شده‌اند.

جدول ۳-۴. ترکیب فرمولاسیون‌های مورد استفاده برای تولید فوم بر پایه پلی‌ال صنعتی و TDI.

مواد (بر حسب گرم)							فرمولاسیون
روغن پارافین	سیلیکون	کاتالیست آمین	کاتالیست قلع	آب	تولون دی‌ایزوسیانات (TDI)	پلی‌ال	
-	۲	۲,۵	۰,۲۵	۴	۵۰,۷۷	۱۰۰	۱*
۱	۲	۲,۵	۰,۲۵	۴	۵۰,۷۷	۱۰۰	۲*
۱,۵	۲	۲,۵	۰,۲۵	۴	۵۰,۷۷	۱۰۰	۳*
-	۲	۲	۰,۲۵	۴	۵۴	۱۰۰	۴*
-	۲,۵۰	۱,۶۳	۰,۲	۲,۵۷	۳۷,۱۴	۱۰۰	۵*
-	۲,۵۰	۰,۲۷	۰,۲	۲,۵۷	۳۷,۱۴	۱۰۰	۶*
-	۲	۰,۲۷	۰,۲	۲,۵۷	۳۷,۱۴	۱۰۰	۷*
-	۰,۷۲	۰,۲۷	-	۲,۲۰	۳۳,۰۴	۱۰۰	۸*
-	۰,۸۳	۰,۲۷	۰,۲	۲,۵۷	۳۷,۱۴	۱۰۰	۹*

: برای فرمولاسیون‌هایی که با علامت () مشخص شده‌اند علاوه بر مرجع [۱۷]، از مرجع [۴] نیز بطور همزمان برای استخراج ترکیبات استفاده

شده است.

نتایج:

ترکیب ۱: پس از ریختن ترکیب در قالب، فوم دچار انقباض و اعوجاج شدید گردید. انقباض شدید می‌تواند در اثر کم بودن

کاتالیست قلع (که سبب انجام سریعتر واکنش پلی‌ال-ایزوسیانات می‌شود)، زیاد بودن مقدار ایزوسیانات و آب و یا کاتالیست این

واکنش یعنی کاتالیست آمینی (که سبب ایجاد دی‌اکسید کربن و در نتیجه تخلخل) می‌گردد، و یا بسته بودن سلول‌ها باشد.

ترکیب ۲ و ۳: برای برطرف نمودن مشکل انقباض در فرمولاسیون قبلی به ترکیب ۱ روغن پارافین اضافه شد تا شاید بتواند با باز نمودن

سلول‌ها، از انقباض شدید فوم جلوگیری نماید. میزان انقباض در نمونه‌ها کاهش یافت اما سطح نمونه‌ها حفره‌دار گردید.

ترکیب ۴: در این ترکیب کاتالیست آمین به میزان ۰/۵ pphp کاهش یافت اما همچنان میزان انقباض فوم شدید بود.

ترکیب ۵: در این ترکیب کاهش میزان TDI، آب، کاتالیست آمین بطور هم‌زمان مورد آزمایش قرار گرفت. انقباض بطور متقارن اما

شدید در نمونه رخ داد.

ترکیب ۶: در این نمونه کاتالیست آمین تا حد یک ششم فرمولاسیون قبلی کاهش یافت. انقباض کاهش یافت اما سطح نمونه‌ها دارای حفره گردید.

ترکیب ۷: میزان سیلیکون در این ترکیب کاهش یافت تا از پایداری حباب‌های ایجاد شده در سطح جلوگیری شود اما در این نمونه‌ها نیز سطح فوم حفره‌دار گردید.

ترکیب ۸: در این ترکیب باز هم میزان TDI، آب، کاتالیست و آمین کاهش یافت. اگرچه از میزان انقباض کاسته شد اما حفرات بزرگ در انتهای قالب و همچنین ترک‌هایی در وسط فوم مشاهده گردید.

ترکیب ۹: فوم با میزان انقباض بسیار کم و عاری از عیوبی همچون ترک و حفره بدست آمد. لذا آزمایشات دیگری در ادامه بر روی آن صورت گرفت.

اولاً نمونه‌های فوم تولید شده با این فرمولاسیون در دماهای مختلف پخت شدند. دوماً اثر پیش گرم‌سازی قالب و مواد اولیه بر فوم نهایی مورد بررسی قرار گرفت. سوماً از نمونه‌های بدست آمده تست جذب و نگهداشت به عمل آمد. نتایج نشان داد که:

- با افزایش زمان عملیات حرارتی در دماهای بالا (مثلاً دمای 100°C و بالاتر) رنگ فوم از سفید به رنگ زرد تغییر می‌یابد. در دماهای پایین‌تر اگرچه زمان بیشتری برای پخت فوم مورد نیاز است اما رنگ سفید نمونه‌ها حفظ می‌شود.
- پیش گرم کردن مواد و قالب (در دماهای نزدیک 50°C) سبب سریع‌تر شدن فرآیند فوم‌سازی و همچنین ایجاد پوسته با ضخامت کمتر در فصل مشترک سطح بیرونی فوم و جداره داخلی قالب می‌گردد.

اگرچه فوم بدست آمده دارای ظاهر و نرمی نسبتاً مناسب، انقباض بسیار کم و فاقد عیوب بود، اما نتایج تست جذب نشان داد که نمی‌توان از نمونه مذکور انتظار جذب مناسب اگزودا داشت. جهت مقایسه میزان جذب و نگهداشت فوم، در جدول ۴-۴ نتایج تست جذب برای چند برند مطرح زخم پوش خارجی ارایه شده است.

جدول ۴-۴. میزان جذب و نگهداشت برندهای مطرح خارجی.

ردیف	نام برند	نام شرکت سازنده	کشور پایه	میزان جذب آب (g/g)	میزان نگهداشت آب (g/g)
۱	Mepilex	Molnlycke health care	سوئد	۱۰/۸۹	۸/۰۹
۲	Suprasorb	Lohmann-Rauscher	آلمان	۱۲/۹۸	۱۰/۷۴
۳	Farmactive	Farmactive-Zabban	ایتالیا	۱۱/۸۴	۹/۸۷
۴	Permafoam	Hartmann	آلمان	۱۲/۱۹	۷/۷۰
۵	Askina	B.Braun	آلمان	۹/۹۰	۸/۸۶
۶	Optifoam	Medline	آمریکا	۱۴/۸۷	۱۰/۹۷

همان گونه که مشاهده می شود میزان جذب برای نمونه های خارجی در محدوده ی نسبتاً وسیعی قرار دارد (تقریباً در محدوده ی ۱۰ g/g - ۱۵) قرار دارد. در جدول ۴-۵ نتایج جذب و نگهداشت ترکیب ۹ نشان داده شده است. برای نمونه کنترل این ترکیب همانگونه که مشاهده می شود میزان جذب $4/88 \pm 0/96$ g/g محاسبه شده است که بسیار کمتر از مقادیر برندهای خارجی است. در ابتدا باز یا بسته بودن سلول ها مورد بررسی قرار گرفت. از همین رو آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی برای بررسی و مقایسه ریزساختار نمونه های خارجی و نمونه تولیدی (ترکیب ۹) انجام گردید؛ تصاویر در شکل ۴-۲ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود ساین سلول ها در نمونه های خارجی کوچکتر از نمونه تولیدی می باشد. همچنین در تمامی برندهای خارجی، تقریباً تمامی سلول ها باز هستند اما در مورد ترکیب ۹ اکثر سلول ها بسته هستند. جهت باز کردن سلول ها از دو روش غلطک زنی^۱ و استفاده از عملیات قلیایی [۱۸] (غوطه وری نمونه ها در محلول هیپوکلریت سدیم NaClO) استفاده گردید. مقادیر جذب آب و نگهداشت در مورد نمونه های غلطک زنی شده با کد RC و نمونه هایی که تحت عملیات قلیایی قرار گرفتند با کد S-T-t h در شکل ۴-۲ و جدول ۴-۵ ارایه شده اند (S) کد ترکیب، T و t به ترتیب بیانگر دمای عملیات و زمان غوطه وری نمونه ها در محلول هیپوکلریت سدیم و h نشان دهنده ساعت می باشد).

^۱- Roller crushed

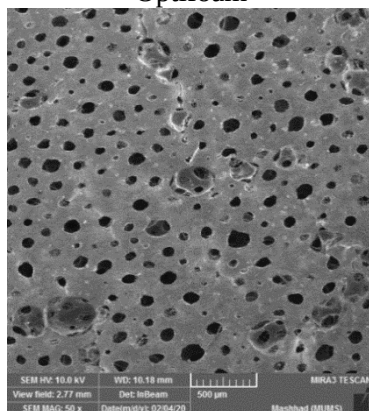
جدول ۴-۵. میزان جذب و نگهداشت ترکیب ۹.

نمونه	میانگین جذب (g/g)	انحراف معیار ($\pm$)	میانگین نگهداشت (g/g)	انحراف معیار ($\pm$)
9	۴,۸۸	۰,۹۶	۴,۴۲	۰,۶۴
9-RC	۵,۳۰	۱,۲۶	۴,۶۴	۰,۹۳
9-25-0.5 h	۶,۱۲	۱,۱۲	۵,۵۸	۰,۸۷
9-25-1 h	۶,۴۲	۰,۸۸	۵,۳۳	۱,۲۷
9-25-1.5 h	۶,۱۹	۰,۱۹	۵,۶۳	۰,۱۴
9-25-2 h	۵,۴۱	۱,۰۵	۴,۹۶	۱,۰۳
9-25-7 h	۸,۶۰	۰,۲۹	۷,۵۶	۰,۲۵
9-25-24 h	۸,۹۰	۰,۶۴	۸,۳۶	۰,۳۹
9-60-1 h	۸,۵۵	۰,۳۶	۷,۸۱	۰,۰۶
9-60-2 h	۹,۰۶	۱,۰۰	۷,۹۳	۰,۳۲
9-70-1 h	۹,۵۶	۰,۷۸	۹,۱۲	۰,۴۱
9-70-2 h	۱۱,۰۸	۲,۷۵	۹,۸۴	۲,۰۶
9-80-1 h	۱۲,۱۴	۰,۴۸	۸,۷۰	۰,۰۹
9-80-2 h	۹,۴۸	۰,۶۵	۷,۶۷	۰,۴۳

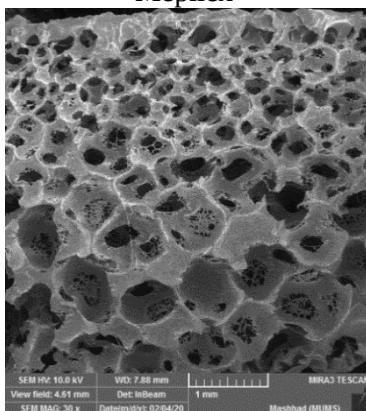
با انجام عملیات غلطک‌زنی تغییر معناداری در میزان جذب و نگهداشت بوجود نیامد. این موضوع در تطابق با تصویر ریزساختاری این نمونه می‌باشد؛ همانگونه که در تصویر SEM این نمونه مشاهده می‌شود پس از عملیات غلطک‌زنی تغییری در باز شدن سلول‌ها ایجاد نشده است. با این حال در مورد نمونه‌هایی که تحت عملیات قلیایی قرار گرفته‌اند، مشاهده می‌گردد که میزان جذب و نگهداشت افزایش معناداری نشان می‌دهند. در مقایسه پارامترهای تأثیرگذار بر فرآیند عملیات قلیایی (دما و زمان) می‌توان اینگونه بیان کرد که دما تأثیر بیشتری در میزان افزایش جذب و نگهداشت نمونه دارد. در جدول ۴-۵ مشاهده می‌گردد که بیشترین میزان جذب مربوط به عملیات قلیایی در دماهای ۸۰ °C و ۷۰ °C می‌باشد. با این حال عملیات قلیایی در دماهای بالا و یا حتی در دمای اتاق با زمان‌های طولانی سبب زرد و قهوه‌ای شدن و ظاهر نامناسب نمونه‌ها می‌گردد. علاوه بر این در نگهداری نمونه‌ها در دمای بالا برای زمان‌های بیش از ۲ ساعت سبب تخریب شدید نمونه‌ها و افت بسیار زیاد خواص مکانیکی می‌گردد. بنابراین عملیات قلیایی در دماهای بالا و یا

در دمای اتاق به مدت طولانی اگرچه می‌تواند میزان جذب و نگهداشت محصول را افزایش دهد اما بدلیل معایب مذکور پذیرفتنی نیست. بنابراین با توجه به میزان جذب پایین ترکیب ۹ در ادامه فرمولاسیون‌های دیگری مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت.

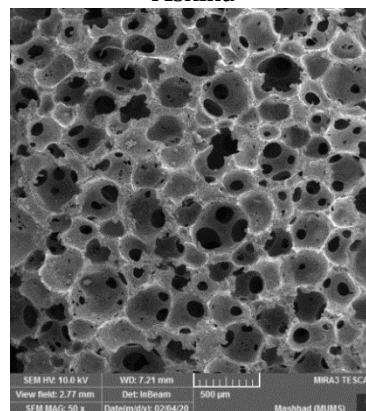
Optifoam



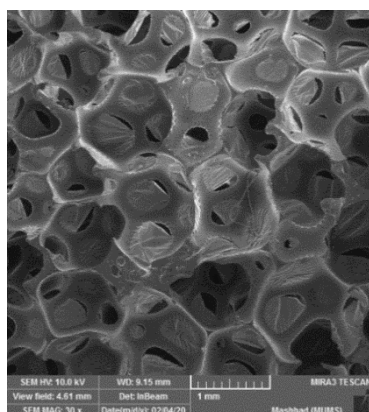
Mepilex*



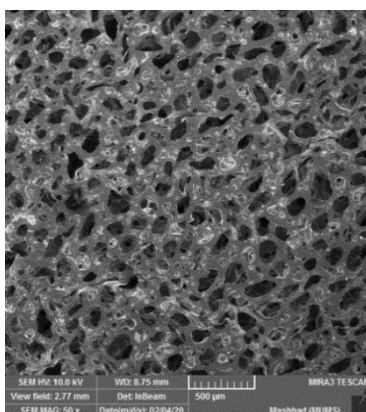
Askina



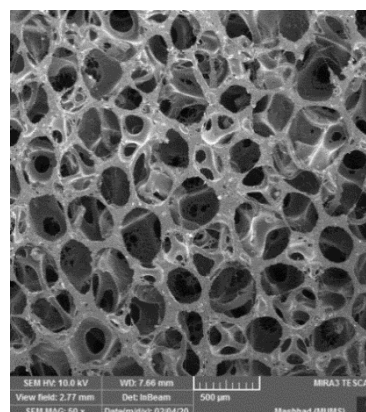
ترکیب ۹ - کنترل



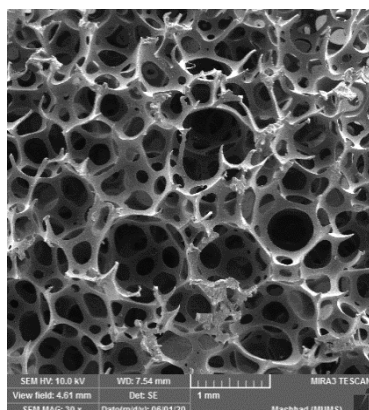
Farmactive



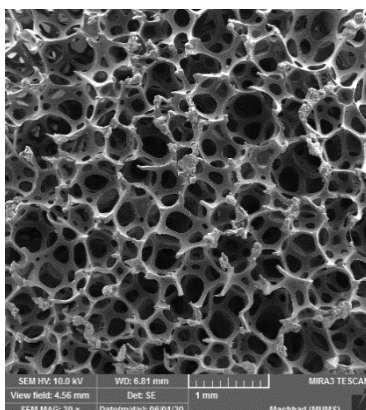
Permafoam



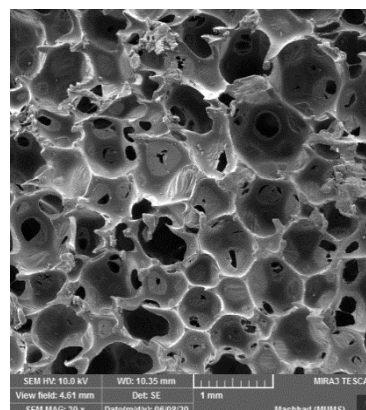
ترکیب ۹ - 24 h - 25



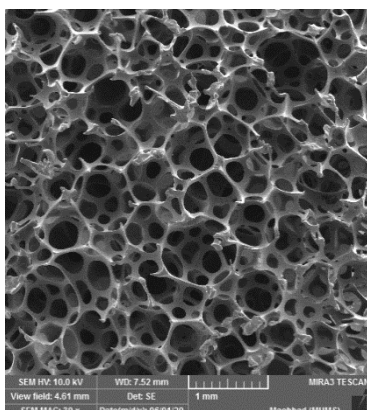
ترکیب ۹ - 7 h - 25



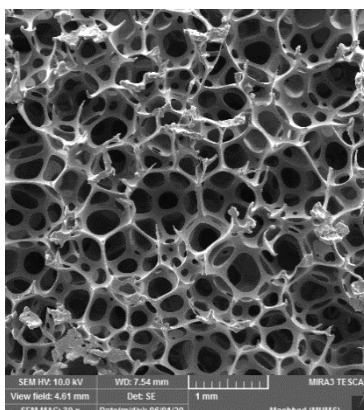
ترکیب ۹ - RC



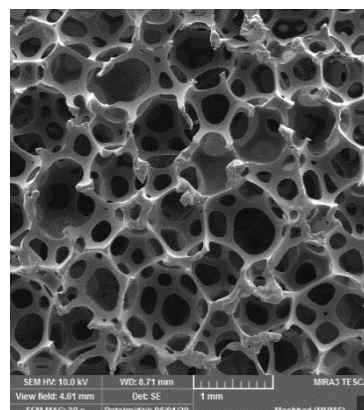
ترکیب ۹ - 1 h - 70



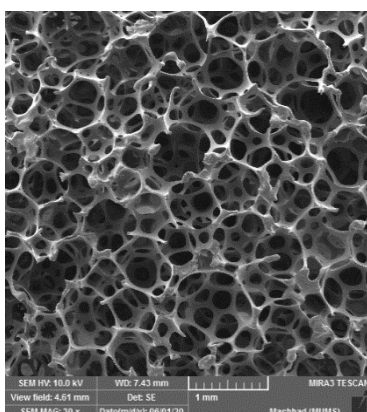
ترکیب ۹ - 2 h - 60



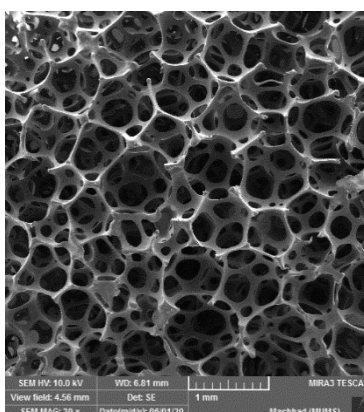
ترکیب ۹ - 1 h - 60



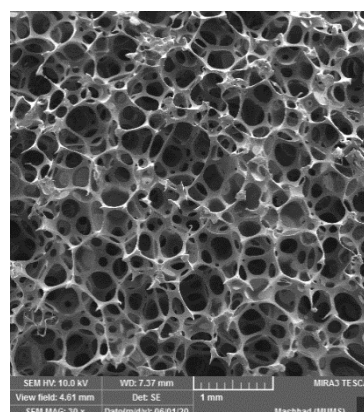
ترکیب ۹ - 2 h - 60



ترکیب ۹ - 1 h - 60



ترکیب ۹ - 2 h - 60



شکل ۴-۲. تصاویر ریزساختاری SEM زخم پوش های فومی خارجی و نمونه های تولیدی بر پایه ترکیب ۹. (*) برند Mepilex دارای یک لایه سیلیکون بر سطح فوم جهت ایجاد خاصیت عدم چسبندگی به محل زخم می باشد. از همین رو بر خلاف سایر نمونه ها جهت ارزیابی ریزساختار سلول ها، تصویر SEM از مقطع عرضی این نمونه گرفته شد.

ادامه ترکیبات بر پایه پلی ال صنعتی و TDI در جدول ۴-۶ ارائه شده است.

ترکیب ۱۰: در این ترکیب شاهد انقباض نمونه بودیم.

ترکیب ۱۱: نمونه دچار انقباض بسیار شدید گردید. ارتفاع بالا آمدن فوم نسبتاً کم بود که بدلیل میزان کمتر ایزوسیانات می باشد. در این نمونه حضور روغن پارافین هم به جلوگیری از انقباض کمکی نکرد لذا در نمونه های بعدی مقدار آن کاهش یافت. پخت و ژله ای شدن نمونه نسبت به نمونه قبلی سریع بود و حباب هایی نیز بر سطح فوم وجود داشت که در امتداد حفرات بوجود آمده در عمق بودند.

ترکیب ۱۲: میزان جمع شدگی کاهش یافت اما باز هم چشمگیر بود. همچنین پخت و ژله ای شدن نسبتاً سریع رخ داد.

ترکیب ۱۳ تا ۱۵: ارتفاع بالا آمدن فوم کم بود.

جدول ۴-۶. ترکیب فرمولاسیون‌های مورد استفاده برای تولید فوم بر پایه پلی‌ال صنعتی و TDI (ادامه جدول ۳-۴).

مواد (بر حسب گرم)							فرمولاسیون
روغن پارافین	سیلیکون	کاتالیست آمین	کاتالیست قلع	آب	تولون دی‌ایزوسیانات (TDI)	پلی‌ال	
-	۰,۷۹	۰,۳۵	۰,۲	۲,۴۵	۲۸,۴۶	۱۰۰	۱۰*
۳	۲	۱,۷۹	۰,۲۵	۴	۲۶,۹۵	۱۰۰	۱۱
۳	۲	۱,۷۹	۰,۱۸	۴	۲۹,۱۱	۱۰۰	۱۲
۲	۲	۱,۷۹	۰,۱۸	۴	۲۹,۱۱	۱۰۰	۱۳
۲	۲	۱,۲۵	۰,۱۳	۴	۲۹,۱۱	۱۰۰	۱۴
۲,۵۰	۲	۱,۲۵	۰,۱۳	۴	۲۹,۱۱	۱۰۰	۱۵

: برای فرمولاسیون‌هایی که با علامت () مشخص شده‌اند علاوه بر مرجع [۱۷]، از مرجع [۴] نیز بطور همزمان برای استخراج ترکیبات استفاده شده است.

۴-۴- ترکیبات بر پایه پلی‌ال صنعتی و تلفیقی از MDI و TDI

همان‌گونه که در فصل دوم اشاره گردید، برای ساخت محصولات پلی‌یورتان (از جمله فوم پلی‌یورتان سخت و نرم)، دی‌ایزوسانات‌های مختلفی قابل استفاده است. بطور کلی ایزوسیانات‌ها به دو دسته معطر (آروماتیک) و چربی‌دار (آلیفاتیک) تقسیم‌بندی می‌شوند.

• ایزوسیانات‌های آروماتیک: شامل TDI و MDI می‌شوند.

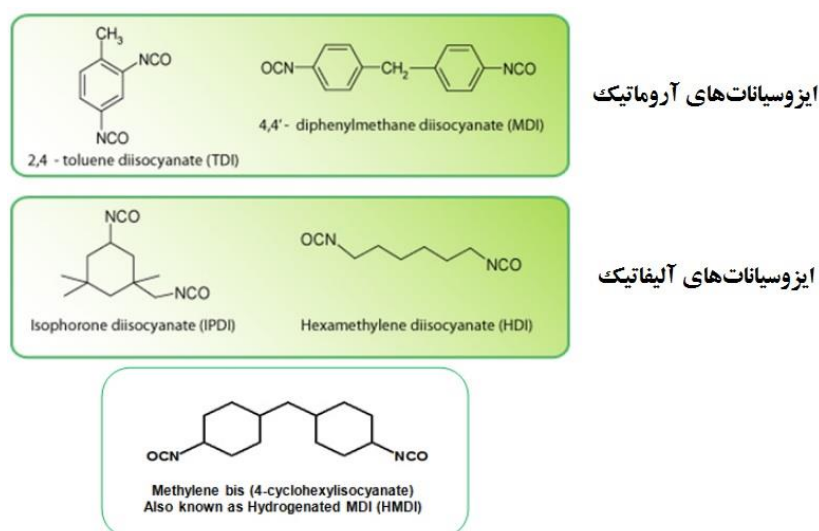
- TDI: در درجه اول در تولید فوم‌های انعطاف پذیر استفاده می‌شود.
- MDI: به دو شکل وجود دارد، MDI خالص و MDI پلیمری. از MDI خالص در تولید انواع محصولات پلی‌یورتان مانند پوشش‌ها، چسب‌ها، درزگیرها و الاستومرها مانند رنگ، چسب و مواد مقاوم در برابر هوا استفاده می‌شود. MDI پلیمری محصولی کاملاً متنوع است که برای تولید طیف گسترده‌ای از فوم‌های سخت، انعطاف پذیر، نیمه صلب و ترموست استفاده می‌شود.

• **ایزوسیانات‌های آلیفاتیک:** دی‌ایزوسیانات‌های آلیفاتیک، مانند هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (HDI)، متیلن دی‌سیکلوهگزیل دی‌

ایزوسیانات یا MDI هیدروژنه (HMDI) و ایزوفرون دی‌ایزوسیانات (IPDI)، اغلب واکنش‌های بیشتری صورت داده تا تشکیل

پلی‌ایزوسیانات دهند، که به عنوان بلوک‌های ساختاری برای ایجاد پوشش‌ها و الاستومرهای پلی‌یورتان با رنگ پایدار عمل

می‌کنند.



شکل ۳-۴. فرمول ساختاری برخی از انواع ایزوسیانات‌ها.

با توجه به مطالب ذکر شده و از آنجایی که هردونوع ایزوسیانات آروماتیک مذکور در تولید فوم‌های انعطاف‌پذیر مورد استفاده قرار

می‌گیرند، در این مرحله از آزمایشات از تولوئن دی‌ایزوسیانات و متیلن دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات بصورت تلفیقی استفاده گردید بدین

صورت که نسبت به ترکیبات مورد استفاده در بخش قبل، مقداری از ایزوسیانات TDI با ایزوسیانات MDI جایگزین شد. با توجه به

اینکه یکی از بهترین فرمولاسیون‌ها از نظر عاری بودن از عیوب، ترکیب ۹ بود، لذا در این بخش از آزمایشات ترکیب ۹ ملاک قرار

گرفت و در اولین گام با حفظ میزان اجزاء، نسبت ۵۰:۵۰ برای ترکیبات ایزوسیاناتی انتخاب گردید (ترکیب ۱۶).

¹ - hexamethylene diisocyanate (HDI)

جدول ۴-۷. ترکیب فرمولاسیون‌های مورد استفاده در تولید فوم پلی یورتان برپایه پلی‌ال صنعتی و تلفیقی از MDI و TDI.

مواد (بر حسب گرم)							فرمولاسیون
سیلیکون	کاتالیست آمین	کاتالیست قلع	آب	متیلن دی‌فیل دی‌ایزوسیانات (MDI)	تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI)	پلی‌ال	
۰,۸۳	۰,۲۷	۰,۲۰	۲,۵۷	۱۸,۵۷	۱۸,۵۷	۱۰۰	۱۶*
۰,۸۳	۰,۳۳	۰,۲۰	۲,۵۷	۱۲,۳۳	۲۴,۸۰	۱۰۰	۱۷*
۰,۸۳	۰,۲۷	۰,۲۰	۳,۳۳	۹,۳۱	۲۷,۸۵	۱۰۰	۱۸*
۰,۷۹	۰,۲۷	۰,۲۰	۳,۱۸	۵,۷۵	۱۸,۹۷	۱۰۰	۱۹*
۰,۸۳	۰,۲۷	۰,۲۰	۳,۳۳	۳,۷۱	۳۳,۴۳	۱۰۰	۲۰*

: برای فرمولاسیون‌هایی که با علامت () مشخص شده‌اند علاوه بر مرجع [۱۷]، از مرجع [۴] نیز بطور همزمان برای استخراج ترکیبات استفاده شده است.

ترکیب ۱۶ و ۱۷: نمونه دچار انقباض گردید.

ترکیب ۱۸: نمونه دچار انقباض شدید گردید.

ترکیب ۱۹: نمونه در حال فوم شدن بطور کامل فرو ریخت.

ترکیب ۲۰: نمونه انقباض نداشت اما سطح نمونه دارای حباب‌های هوا بود. در میان تمامی آزمایشات تلفیقی MDI و TDI، این ترکیب بدلیل کمترین میزان MDI، نزدیک‌ترین فرمولاسیون به ترکیب ۹ (بدون MDI) قلمداد می‌شود.

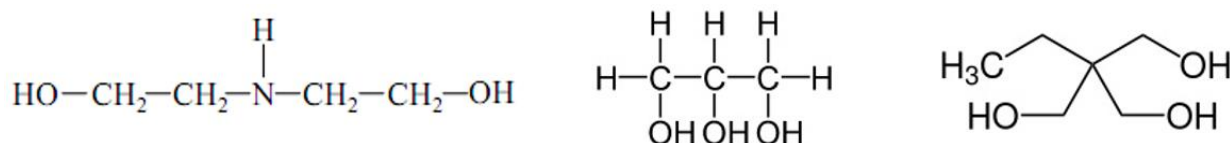
با توجه به آزمایشاتی که در زمینه استفاده هم‌زمان از دو ایزوسیانات انجام شد، ملاحظه گردید که در مقادیر MDI کمتر از ۵۰٪ مجموع ایزوسیانات نه تنها بهبودی در کیفیت محصول ایجاد نمی‌شود بلکه افت می‌یابد. بنابر این آزمایشات مربوط به استفاده از دو ایزوسیانات بصورت ترکیبی متوقف گردید اما در مرحله بعد، استفاده از ایزوسیانات MDI بصورت تک جزء ایزوسیانات مورد آزمایش قرار گرفت.

۴-۵- ترکیبات بر پایه پلی ال صنعتی و MDI

متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات (MDI) پلیمری نسبت به تولوئن وزن مولکولی بالاتر و زنجیره پلیمری طولی تری دارد. در نتیجه انتظار می رود که در مقایسه با TDI طول زنجیره های پلی یورتان تشکیل شده بزرگتر بوده و احتمال تشکیل حفرات کمتر باشد. ترکیبات مورد استفاده بر پایه پلی ال صنعتی و MDI در جدول ۴-۸ ارایه شده است.

ترکیب ۲۱: فوم نسبتاً سالم با میزان انقباض بسیار کم بدست آمد، اما سلول ها در این نمونه نسبتاً درشت بودند (براحتی با چشم قابل تشخیص بودند)، لذا در مرحله بعدی برای تثبیت سلول ها و جلوگیری از افزایش سایز آن ها سورفکتانت تقریباً به میزان ۱ pphp افزایش یافت.

ترکیب ۲۲: نمونه عاری از عیوب و با انقباض بسیار محدود بدست آمد (مشابه ترکیب ۲۱). در تمایز با ترکیب ۲۱ سایز سلول ها کاهش یافت و در ابعاد میکرونی قابل قبول (مشابه ترکیب ۹) بدست آمد. نمونه های حاصل در مقایسه با برندهای خارجی، دارای استحکام و کرنش به مراتب کمتری بودند. لذا در ترکیبات بعدی تلاش گردید تا با افزودن عوامل شبکه ای کننده، بین زنجیره های پلی یورتان اتصالات عرضی ایجاد شده تا در نهایت استحکام نهایی فوم بهبود یابد. عوامل شبکه ای کننده در حقیقت پلی ال های با طول زنجیر کوتاه و وزن مولکولی پایین هستند که دارای گروه های عاملی هیدروکسیل یا آمین با عاملیت بزرگتر از ۳ بوده که در بهبود خواص نهایی و همچنین کمک به فرایند پخت فوم تأثیر گذارند. گاهی به منظور اجتناب از تثبیت بیش از حد پنبه های سلولی در ریز ساختار از سورفکتانت های با پتانسیل فعالیت پایین تر استفاده می شود اما در عوض از عامل شبکه ای کننده برای کمک به تثبیت فوم بهره برده می شود. از معروف ترین عوامل شبکه ای کننده می توان به گلیسرین، تری متیلول پروپان، دی اتانول آمین و هگزامتیلن دی آمین اشاره نمود که در شکل زیر ساختار شیمیایی برخی از آنها نشان داده شده است.



شکل ۴-۴. فرمول ساختاری برخی از انواع ایزوسیانات ها.

^۱- cross-linker

^۲- over stabilisation

جدول ۴-۸ ترکیب فرمولاسیون‌های مورد استفاده در تولید فوم پلی یورتان برپایه پلی ال صنعتی و MDI.

مواد (بر حسب گرم)								
فرمولاسیون	پلی ال	متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات (MDI)	آب	کاتالیست قلع	کاتالیست آمین	سیلیکون	گلیسرین	روغن پارافین
۲۱	۱۰۰	۸۴,۰۹	۴,۷۷	۰,۳۸	۰,۴۸	۱,۴۳	-	-
۲۲	۱۰۰	۸۴,۰۹	۴,۷۷	۰,۳۸	۰,۴۸	۲,۴	-	-
۲۳	۱۰۰	۸۴,۰۹	۴,۷۷	۰,۳۸	۰,۴۸	۲,۴	۳,۸۴	-
۲۴	۱۰۰	۸۴,۰۹	۴,۷۷	۰,۳۸	۰,۴۸	۲,۴	۰,۹۱	-
۲۵	۱۰۰	۸۴,۰۹	۴,۷۷	۰,۳۸	۰,۴۸	۲,۴	۰,۱۹	-
۲۶	۱۰۰	۸۴,۰۹	۴,۷۷	۰,۳۸	۰,۴۸	۲,۴	۰,۹۱	۰,۴۵
۲۷	۱۰۰	۸۴,۰۹	۴,۷۷	۰,۳۸	۰,۴۸	۲,۴	۰,۹۱	۰,۹۱
۲۸	۱۰۰	۸۴,۰۹	۴,۷۷	۰,۳۸	۰,۴۸	۲,۴	۲	۱,۵
۲۹	۱۰۰	۸۴,۰۹	۴,۷۷	۰,۳۸	۰,۴۸	۲,۴	۲	۲
۳۰	۱۰۰	۸۴,۰۹	۴,۷۷	۰,۳۸	۰,۴۸	۲,۴	۲	۳
۳۱	۱۰۰	۸۴,۰۹	۴,۷۷	۰,۳۸	۰,۴۸	۲,۴	۵	۷,۷۳
۳۲	۱۰۰	۹۶,۹۶	۴	۰,۲۵	۰,۲۵	۲	-	۱
۳۲	۱۰۰	۸۴,۰۹	۴,۷۷	۰,۳۸	۰,۴۸	۱,۹۱	-	-

ترکیب ۲۳: نمونه دچار جمع شدگی و انقباض گردید.

ترکیب ۲۴: نمونه دچار انقباض گردید.

ترکیب ۲۵: میزان انقباض نمونه بشدت کاهش یافت. اما در مقایسه با نمونه عاری از گلیسرین استحکام تغییری نیافت. با مقایسه

ترکیب‌های فوق مشاهده می‌شود که افزایش گلیسرین سبب انقباض و جمع شدگی فوم شده، از طرفی در مقادیر کم اثری بر بهبود

خواص مکانیکی فوم ندارد. لذا در ترکیبات بعدی تلاش گردید تا با افزودن مقدار پارافین و گلیسرین، استحکام مکانیکی نمونه‌ها را

افزایش داده و در عین حال از انقباض آن جلوگیری نمود.

ترکیب ۲۶: مشابه ترکیب ۲۵، انقباض پس از فوم شدن بسیار کم بود.

ترکیب ۲۷: مشابه ترکیب ۲۵، انقباض پس از فوم شدن بسیار کم بود.

ترکیب ۲۸: نمونه پس از فوم شدن دچار انقباض گردید.

ترکیب ۲۹: نمونه پس از فوم شدن دچار انقباض گردید.

ترکیب ۳۰: نمونه پس از فوم شدن دچار انقباض گردید.

ترکیب ۳۱: میزان انقباض نمونه بسیار شدید و بیشتر از سایر نمونه‌های جدول ۴-۸ بود.

ترکیب ۳۲: در این ترکیب سعی شد تا با کاهش هم‌زمان آب و کاتالیست آمین، میزان گازهای تولیدی که منجر به بالا آمدن فوم می‌شود کاهش یافته و همچنین با کاهش میزان کاتالیست قلع، زمان ژله‌ای شدن افزایش یابد تا بتوان با فراهم آوردن شرایط مطلوب خروج گازها، از انقباض پس از فوم شدن جلوگیری نمود. با این حال نمونه پس از فوم شدن دچار انقباض گردید.

ترکیب ۳۳: نمونه‌ای عاری از انقباض بدست آمد.

با توجه به آزمایشات انجام شده می‌توان این گونه نتیجه‌گیری کرد که استفاده از گلیسرین در فرمولاسیون در مقادیر کمتر از ۵ pphp تأثیری بر بهبود استحکام مکانیکی فوم نداشته و با افزایش میزان گلیسرین نیز مشکل انقباض فوم‌ها و نیز کاهش میزان آب‌دوستی فوم‌ها ملاحظه شد و لذا گلیسرین از فرمولاسیون منتخب حذف گردید.

میزان جذب و نگهداشت برخی از ترکیبات برپایه پلی‌ال صنعتی و MDI در جدول ۴-۹ آورده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود برای ۴ ترکیب ذکر شده در جدول ۴-۹، میزان جذب کم بوده و حتی از مقدار کنترل نمونه ترکیب ۹ (میزان جذب = ± 0.96) نیز کمتر می‌باشد.

جدول ۴-۹. میزان جذب و نگهداشت ترکیبات بر پایه پلی‌ال صنعتی و MDI.

نمونه	میانگین جذب (g/g)	انحراف معیار ($\pm$)	میانگین نگهداشت (g/g)	انحراف معیار ($\pm$)
ترکیب ۲۲	۳,۱۷	۱,۱۵	۲,۶۷	۱,۰۳
ترکیب ۲۶	۲,۸۰	۱,۲۹	۲,۴۷	۱,۱۷
ترکیب ۲۷	۳,۱۷	۰,۳۱	۲,۸۰	۰,۲۳
ترکیب ۳۳	۲,۸۶	۰,۳۰	۲,۴۵	۰,۲۸

همچنین اثر عملیات قلیایی بر این نوع از فوم‌های پلی‌یورتان مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در جدول ۴-۱۰ ارائه شده است. در این مورد نیز مشاهده می‌شود که میزان جذب افزایش می‌یابد (مخصوصاً در دماهای بالا)، اما بر روی این نوع فوم پلی‌یورتان نیز عملیات قلیایی سبب تیره رنگ شدن و ظاهر نامطلوب فوم گردید.

جدول ۴-۱۰. میزان جذب و نگهداشت نمونه‌های ترکیب ۲۵ که در دماها و زمان‌های مختلف تحت عملیات قلیایی قرار گرفته‌اند.

نمونه	میانگین جذب (g/g)	انحراف معیار ($\pm$)	میانگین نگهداشت (g/g)	انحراف معیار ($\pm$)
25-25-24h	۸,۹۹	۰,۸۸	۸,۳۹	۰,۷۵
25-70-1 h	۵,۴۰	۰,۷۴	۴,۸۵	۰,۶۴

با توجه به مطالبی که تا بدین جا ذکر گردید، می‌توان این گونه نتیجه گرفت که تغییرات نوع ایزوسیانات تأثیر چندانی بر جذب و نگهداشت اگزودا نخواهد داشت. همچنین عملیات قلیایی اگر چه سبب افزایش میزان جذب می‌گردد اما بدلیل تضعیف خواص مکانیکی و ایجاد ظاهر نامطلوب، کاربردی نخواهد بود.

با توجه به مطالب مذکور در گام بعدی سعی شد تا با پوشش‌دهی فوم با مواد آب‌دوست و یا افزودن مواد با قابلیت جذب آب بالا در ترکیب فوم، مشکل جذب و نگهداشت فوم برطرف گردد.

۴-۶- افزایش آب‌دوستی فوم از طریق پوشش‌دهی و افزودن مواد جاذب

۴-۶-۱- پوشش‌دهی فوم با مواد آب‌دوست

یکی از روش‌های آب‌دوست کردن فوم پلی‌یورتان، پیوند زدن مونومر آب‌دوست به سطح فوم از طریق پلیمریزاسیون پیوندی^۱ است. قابل ذکر است که با این روش، سطح فوم با ماده آب‌دوست پوشش می‌یابد و در نتیجه انتظار می‌رود میزان جذب محصول افزایش یابد.

گروهی از این مونومرها شامل اکریلیک اسید، هیدروکسی اتیل اکریلات، اکریلامید، دی‌متیل آمینو اتیل متاکریلات یا ترکیبی از آن هاست که بوسیله پلیمریزاسیون پیوندی، روی سطح فوم نشانداده شده و سبب آب‌دوستی فوم می‌شوند.

¹ Graft polymerization

در این مرحله از آزمایشات، مونومر اکریلیک اسید بوسیله پلیمریزاسیون پیوندی در حضور بنزویل پراکسید و دی متیل آنیلین به عنوان آغازگر پلیمریزاسیون روی سطح فوم پلی یورتان پوشش داده شدند. در این واکنش، از سدیم بی سولفیت به عنوان جاذب اکسیژن و همچنین پلی اکسی اتیل پلی پروپیلن اکساید^۱ (Pluronic L35) به عنوان عامل ترکنده و آب نیز به عنوان حلال استفاده شده است. عامل ترکنده سبب یکنواختی پیوند مونومر به سطح فوم می شود.

روش انجام این پلیمریزاسیون بدین صورت است که فوم آبگریز در حمام حاوی مونومر و آغازگر غوطه ور می شود. جهت آماده سازی حمام برای پلیمریزاسیون، مواد مورد استفاده باید به سه قسمت جداگانه تقسیم شوند. مونومر اکریلیک اسید به دو قسمت مساوی تقسیم شده و هر کدام از آغازگرهای بنزویل پراکسید و دی متیل آنیلین به یکی از این قسمت ها افزوده می شود. سدیم بی سولفیت و عامل ترکنده نیز جداگانه در آب حل می شوند. سپس دو قسمت مونومر به فاز آبی سیستم افزوده می شوند و ترجیح بر این است ابتدا قسمتی که حاوی بنزویل پراکسید است به فاز آبی اضافه شود.

پس از آماده سازی حمام، فوم پلی یورتان درون حمام غوطه ور شده و حمام حاوی فوم درون دستگاه شیکر در دمای محیط به مدت ۱۷ ساعت قرار می گیرد. سپس نمونه فوم از حمام خارج شده و شسته می شود تا هموپلیمرهای باقی مانده روی سطح خارج شوند. نمونه پس از خشک شدن وزن شده و با توجه به وزن اولیه آن، میزان گروه های اسیدی ایجاد شده روی سطح مشخص می شوند. نسبت مواد استفاده شده به شرح زیر است:

جدول ۴-۱۱. مواد مورد استفاده برای ایجاد پوشش آب دوست بر روی سطح فوم.

ماده	اکریلیک اسید	بنزویل پراکسید	دی متیل آنیلین	سدیم بی سولفیت	Pluronic L35	آب
نسبت وزن ماده						
استفاده شده به وزن	۱,۵*	۰,۰۳	۰,۰۳	۰,۲۲	۰,۱۱	۲۲,۳۱
فوم						

پوشش دهی بر روی فوم ترکیب ۳۳ انجام گردید. میزان جذب و نگهداشت برای فوم ترکیب ۳۳ به عنوان کنترل و فوم پوشش داده شده (نمونه ۳۴) در جدول ۴-۱۲ آورده شده است. با در نظر گرفتن انحراف معیار، ملاحظه می شود که اگرچه روش پوشش دهی با

^۱ Polyoxyethylated polypropylene oxide (Pluronic L35)

پلیمری‌اسیون پیوندی سبب افزایش میزان جذب و نگهداشت فوم شده است اما میزان این افزایش چشم گیر نیست. لذا در مرحله بعدی جهت آب‌دوست کردن فوم از مواد جاذب استفاده گردید.

جدول ۴-۱۲. میزان جذب و نگهداشت ترکیبات ۳۳ (به عنوان کنترل) و ۳۴ (نمونه فوم ۳۳ که با مواد آب‌دوست پوشش داده شده است).

نمونه	میانگین جذب (g/g)	انحراف معیار (±)	میانگین نگهداشت (g/g)	انحراف معیار (±)
ترکیب ۳۳	۲,۸۶	۰,۳۰	۲,۴۵	۰,۲۸
ترکیب ۳۴				
(فوم پوشش داده شده)	۳,۵۲	۰,۲۳	۳,۱۸	۰,۲۵

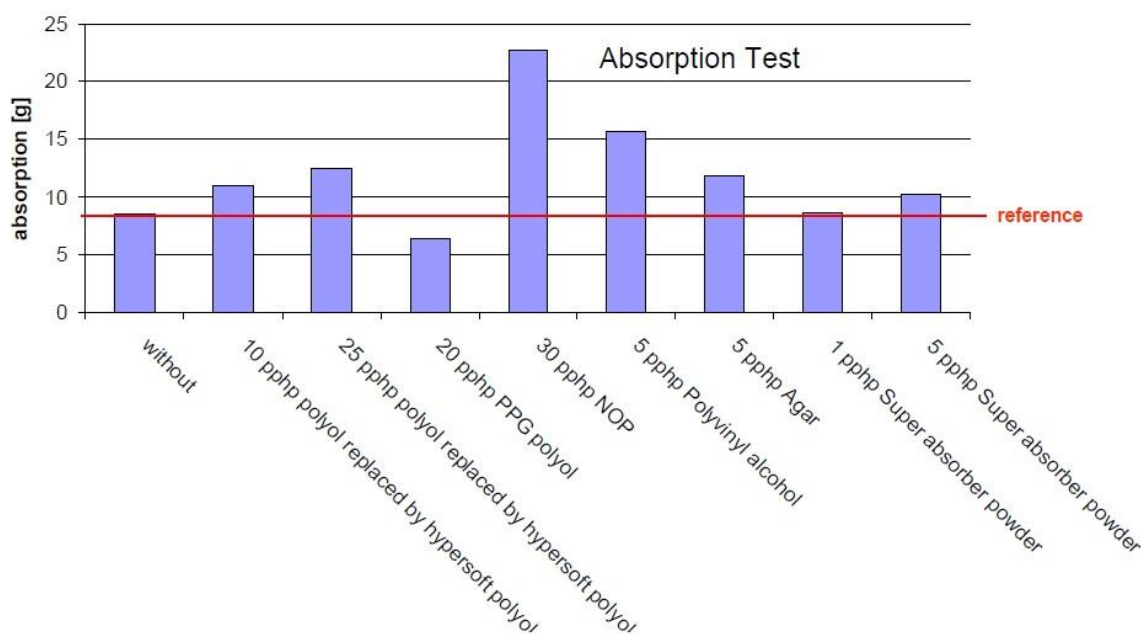
۲-۶-۴ استفاده از مواد جاذب آب

میزان بر همکنش بین فوم و مایع (آب) از دو طریق قابل تغییر است:

- ۱- از طریق اصلاح ماتریس پلیمری (ایجاد تغییرات در قطبیت، وارد کردن گروه های یونی، دانسیته شبکه پلیمری و ...)
- ۲- افزودن عوامل فعال کننده ی سطحی (سورفکتانت ها) و افزودنی های جاذب مختلف (پلی ساکاریدها ، پلی وینیل الکل، سدیم پلی اکریلات و ...)

اگرچه تغییر قطبیت ماتریس پلیمری از طریق تغییر فرمولاسیون (نظیر استفاده از پلی ال خاص و ...) ممکن می باشد اما ممکن است مشکل تورم و تغییر ابعاد فوم پس از جذب آب پیش بیاید. سورفکتانت های سیلیکونی خاص برای افزایش قابلیت ترشوندگی فوم بدون ایجاد تورم وجود دارند نظیر ORTEGOL HPH1 و ORTEGOL HPH2 که از محصولات شرکت آلمانی EVONIK می باشند اما به دلیل تحریم امکان تهیه آنها در این پروژه میسر نگردید. لذا از افزودنی های جاذب برای این منظور استفاده شد. در این رهیافت، مواد جاذب آب به صورت پودر و یا حل شده در آب به فرمولاسیون ترکیب فوم (قبل از اینکه فرآیند فوم شدن آغاز گردد) اضافه و در داخل آن به خوبی پخش می گردد. انتظار می رود وجود این مواد جاذب در فوم (که بعضاً سوپر جاذب هم هستند) به آب دوستی و جذب آب بالاتر فوم کمک نماید.

در شکل ۴-۵ میزان تغییرات قابلیت جذب آب فوم در قبال افزودن مقادیر مختلفی از افزودنی های مختلف نشان داده شده است.



شکل ۴-۵. تأثیر میزان و نوع افزودنی بر جذب آب فوم پلی یورتان.

- **سدیم پلی اکریلات (PAAS):** قابلیت جذب آب عالی، زیست سازگاری و فراوانی و در دسترس بودن با قیمت پایین از جمله مزایای مواد پلیمری سوپر جاذب هستند. یکی از مهمترین و پر استفاده ترین این مواد سدیم پلی اکریلات است. ایجاد اتصالات عرضی در شبکه پلیمری هیدروژل ها منجر به دستیابی به خصوصیات نظیر خواص مکانیکی خوب و قابلیت جذب و نگهداشت بالای این مواد می شود. در تحقیقی که توسط Jie Ma و همکارانش انجام شد [۲۰] ملاحظه گردید که با افزودن ذرات میکرونی سدیم پلی اکریلات به میزان ۵,۵ درصد وزنی در ترکیب بیشترین میزان افزایش در جذب و نگهداشت آب حاصل گردید. این میزان پس از ۹۶ ساعت ۸۹٪ درصد جذب و ۴۰,۸٪ نگهداشت جهت یک فوم پلی یورتان صلب (rigid) گزارش گردید.

- **پلی وینیل الکل (PVA):** پلی وینیل الکل به دلیل ماهیت آب دوستی، خود به تنهایی به عنوان ماده پایه سازنده برخی فوم ها نظیر برندهای تجاری fera blue و Coldex مورد استفاده قرار می گیرد اما به دلیل برخورداری از دمای انتقال شیشه ای بالا (۸۰ °C درجه) در حالت عادی و در دمای محیط صلب و خشک بوده و برای استفاده مرطوب می گردد [۲۱]. از

طرفی همان گونه که در شکل ۴-۶ ملاحظه می شود یکی از بیشترین افزایش ها در میزان جذب آب در اثر افزودن PVA به ترکیب حاصل گشته است.

در جدول ۴-۱۳ فرمولاسیون ترکیبات حاوی مواد جاذب آب بر پایه ترکیب ۳۳ ارایه شده است.

ترکیب ۳۵: در این فرمولاسیون اختلاط مواد به دو صورت انجام شد. ابتدا پلی وینیل الکل به جزء A اضافه شده و پس از هم زنی به مدت حدوداً ۱/۵ ساعت در دمای 80°C بر روی هم زن مغناطیسی، به مدت ۵ دقیقه با پره با دور بالا در دمای اتاق هم زنی شده و در نهایت جزء B به آن اضافه شد. نمونه ای که در این فرآیند تولید بدست آمد فومی با تراکم بالا بود که قابلیت برش زدن نداشت. در روش دیگر پلی وینیل الکل به جزء A ای که فاقد آب بود اضافه شد و پس از هم زدن در دمای 80°C به مدت ۱/۵ ساعت، آب اضافه شده و هم زنی به مدت ۱۰ ثانیه ادامه یافت تا در نهایت با افزودن ایزوسیانات (جزء B) فرآیند تولید فوم پلی یورتان آغاز شود. تفاوت این روش با روش قبلی در مدت زمانی است که آب در دسترس PVA قرار می گیرد. در روش اول بنظر می رسد مقداری از آب در هنگام هم زنی، جذب PVA شده که این سبب واکنش کمتر آب با ایزوسیانات، و در نتیجه عدم فومینگ مناسب و ساختار متراکم فوم شده است. اگرچه فوم حاصل از روش دوم فومینگ مناسب و تراکم کمتری داشت اما در فوم عیوب و حفرات بوجود آمد. با توجه به موارد مذکور استفاده از PVA بصورت پودری برای افزایش میزان جذب و نگهداشت در این مرحله متوقف گردید.

ترکیب ۳۶: فوم سالم و بدون عیب حاصل گردید.

ترکیب ۳۷: فوم سالم و بدون عیب حاصل گردید.

ترکیب ۳۸: فوم سالم و بدون عیب حاصل گردید.

در جدول ۴-۱۴ نتایج آزمون جذب و نگهداشت این مواد جمع آوری شده است. همان گونه که مشاهده می گردد افزایش میزان PAAS سبب افزایش میزان جذب و نگهداشت می گردد اما میزان انحراف نیز بشدت افزایش یافته است. در هنگام انجام آزمایشات مشاهده گردید که ذرات PAAS به هنگام مجاورت با آب، بشدت متورم شده و از فوم جدا می شوند. حتی برخی از این ذرات در داخل محیط آزمایش رهاش می یافتند و انحراف معیار بالای این نمونه ها به همین جهت می باشد. بدلیل رهاش ذرات PAAS در محل زخم، استفاده از این مواد جاذب از نظر کاربردی مطلوب نیست. به نظر می رسد استفاده از این ذرات تنها در صورتی کاربردی خواهد بود که اتصال شیمیایی مناسبی بین ذرات و جداره های سلولی فوم بوجود آید.

جدول ۴-۱۳. فرمولاسیون مورد استفاده جهت بررسی اثر مواد جاذب بر میزان جذب و نگهداشت فوم ترکیب ۳۳.

مواد (بر حسب گرم)								
فرمولاسیون	پلی ال	متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات (MDI)	آب	کاتالیست قلع	کاتالیست آمین	سیلیکون	PVA	PAAS
۳۵	۱۰۰	۸۴,۰۹	۴,۷۷	۰,۳۸	۰,۴۸	۱,۹۱	۵	-
۳۶	۱۰۰	۸۴,۰۹	۴,۷۷	۰,۳۸	۰,۴۸	۱,۹۱	-	۳,۷۵
۳۷	۱۰۰	۸۴,۰۹	۴,۷۷	۰,۳۸	۰,۴۸	۱,۹۱	-	۵
۳۸	۱۰۰	۸۴,۰۹	۴,۷۷	۰,۳۸	۰,۴۸	۱,۹۱	-	۱۰

جدول ۴-۱۴. میزان جذب و نگهداشت نمونه‌های ترکیب ۳۳ حاوی مواد افزودنی جاذب.

نمونه	میانگین جذب (g/g)	انحراف معیار (±)	میانگین نگهداشت (g/g)	انحراف معیار (±)
۳۶	۵,۱۴	۱,۵۸	۴,۷۴	۱,۳۹
۳۷	۶,۳۱	۰,۵۰	۵,۷۱	۰,۳۷
۳۸	۷,۳۳	۱,۹۷	۶,۷۶	۱,۸۳

۴-۷- افزودنی‌ها جهت باز کردن سلول‌ها در هنگام فرآیند فوم‌شدن

باز بودن سلول‌ها یکی از عوامل تأثیرگذار بر خواص فوم نظیر میزان جذب و نگهداشت، میزان انقباض فوم در هنگام فرآیند و ... می‌باشد. افزودنی‌های مورد استفاده بدین منظور عبارتند از: افزودنی‌های بر پایه سیلیکون، اسیدهای چرب با زنجیره بلند، موم‌ها، پلی اتر پلی‌ال‌های با غلظت بالای اتیلن اکسید و روغن‌های پارافین [۴]. در طرح حاضر با توجه به محدودیت‌های موجود در تهیه این مواد از روغن پارافین و دکستروز برای باز کردن ساختار سلولی حین فومینگ استفاده شد.

اثر پارافین پیش از این در نمونه‌های مختلفی نظیر ترکیبات ۲۶-۳۱ مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج بدست آمده مشخص گردید که پارافین تا حدی بر میزان باز کردن سلول‌ها تأثیرگذار است اما باید توجه نمود که مقادیر پارافین بیش از مقدار بهینه (در

حوالی ۲ تا ۴ pphp بسته به نوع ترکیب مورد استفاده) سبب انقباض شدید فوم می‌گردد. همچنین باید این نکته را مدنظر داشت که باز کردن سلول‌ها به تنهایی تنها عامل تأثیرگذار بر میزان انقباض نهایی فوم نمی‌باشد.

یکی دیگر از موادی که امکان استفاده از آن جهت بررسی تأثیرگذاری بر بازنمودن سلول‌ها و خواص فوم در طرح حاضر فراهم گردید دکستروز است. در مطالعه ای که توسط Hinrich Wise و همکارانش به انجام رسید [۲۲]، ملاحظه شد که استفاده از خانواده پلی‌ساکاریدها (مونو ساکاریدها، دی ساکاریدها، الیگو ساکاریدها و پلی ساکاریدها) در مقادیر ۰/۵ الی ۴ درصد وزنی در ترکیب می‌تواند منجر به باز شدن پنجره سلول‌ها و ایجاد یک ساختار تخلخل باز گردد. یکی از مونوساکاریدهای توصیه شده در پژوهش مذکور دکستروز می‌باشد. لذا اثر آن بر دو نوع ترکیب شامل ترکیبات برپایه TDI (ترکیب ۱۰) و ترکیبات بر پایه MDI (۲۱) مورد بررسی قرار گرفت اما تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر خواص هیچ یک از فرمولاسیون‌ها نداشت.

بنابراین با توجه به نتایج بهتر پارافین نسبت به دکستروز، در ادامه آزمایشات، پارافین به عنوان بازکننده‌ی سلول در برخی از فرمولاسیون‌هایی که انقباض پدید می‌آید مورد استفاده قرار خواهد گرفت.

۴-۸- جایگزینی پلی‌ال آب‌دوست به جای پلی‌ال صنعتی

با توجه به آزمایشاتی که تا کنون انجام گردید مشاهده گردید که فوم با ظاهر و ریزساختار مناسب قابل تولید بوده اما میزان جذب و نگهداشت آن (به عنوان کاربردی‌ترین خاصیت محصول) نسبت به نمونه‌های خارجی کمتر می‌باشد. در این مرحله از آزمایشات اثر جایگزینی پلی‌الی‌آبدوست (پلی اتیلن گلایکول یا به اختصار PEG) بجای پلی‌ال صنعتی بر میزان خاصیت مذکور مورد بررسی قرار گرفت. هر دو نوع ایزوسیانات TDI و MDI با پلی‌ال PEG آزمایش شدند. ترکیبات مربوط به هر یک از آزمایشات در جدول ۴-۱۵ نشان داده شده است.

در مورد این سری از آزمایشات باید به این نکته توجه داشت که گلیسرین مورد استفاده در این ترکیبات نه به منظور ایجاد اتصال عرضی (که در آزمایش‌های پیشین اثر آن بررسی گردید) بلکه به عنوان آغاز گر واکنش پلی‌اتیلن گلایکول می‌باشد. همچنین در جدول مقادیر آب در برخی فرمولاسیون‌ها بسیار متفاوت است. در مورد ترکیباتی که میزان آب مورد استفاده‌ی آن‌ها کمتر از pphp ۱۰ است، پلی‌اتیلن گلایکول در دمای ۵۰ °C ذوب و به ترکیب اضافه شده است اما در مابقی موارد که حجم آب مورد استفاده بالاست، پلی‌اتیلن گلایکول در آب حل شده و سپس به ترکیب افزوده شده است.

جدول ۴-۱۵. فرمولاسیون ترکیبات برپایه پلی اتیلن گلایکول و ایزوسیانات TDI یا MDI.

مواد (بر حسب گرم)									
فرمولاسیون	پلی اتیلن گلایکول		دی ایزوسیانات	آب	کاتالیست قلع	کاتالیست آمین	سیلیکون	گلیسرین	
	=۶۰۰۰	=۱۰۰۰							
	M _w	M _w							
۳۹	۱۰۰	—	۴۸	—	۷۲	۰,۴	۰,۵	۲	۳,۱۶
۴۰	۱۰۰	—	۴۸	—	۷۲	۰,۵	۰,۵	۲,۵	۳,۱۶
۴۱	۱۰۰	—	۴۸	—	۷۲	۰,۷۵	۰,۵	۲,۵	۳,۱۶
۴۲	۱۰۰	—	۴۸	—	۷۲	۱,۱۳	۰,۵	۲,۵	۳,۱۶
۴۳	—	۱۰۰	۴۸	—	۷۲	۰,۷۵	۰,۵	۲,۵	۲۰
۴۴	—	۱۰۰	۴۸	—	۵۰	۰,۸۴۶	۰,۵	۲,۵	۳۰
۴۵	—	۱۰۰	—	۴۸	۵۰	۲	۰,۶	۲,۵	—
۴۶	—	۱۰۰	—	۴۸	۵۰	۳	—	۳	—
۴۷	—	۱۰۰	۴۳,۶	—	۷,۵	۰,۵	۱	۲,۵	—
۴۸	—	۱۰۰	۴۳,۶	—	۴,۵	۱	۰,۴	۲,۵	—
۴۹	۶۰	۴۰	۴۳,۶	—	۴,۵	۰,۵	۰,۴	۲	—
۵۰	—	۱۰۰	—	۴۸	۵۰	۳	—	۲,۵	—
۵۱	—	۱۰۰	—	۷۲	۴,۵	۱	۰,۴	۲,۵	—
۵۲	—	۱۰۰	۴۸	—	۵۰	۳	—	۲,۵	—
۵۳	—	۱۰۰	۴۸	—	۲۵	۳	—	۴,۵	—
۵۴	—	۱۰۰	۷۸,۶۲	—	۷,۵	۳	۰,۴	۲,۵	—
۵۵	—	۱۰۰	—	۱۲۹,۸۲	۷,۵	۳	۰,۴	۲,۵	—
۵۶	—	۱۰۰	—	۴۸	۵۰	۳	—	۲,۵	۱
۵۷	—	۱۰۰	—	۴۸	۵۰	۴	—	۲,۵	۲
۵۸	—	۱۰۰	—	۴۸	۵۰	۴	—	۲,۵	۵
۵۹	—	۱۰۰	—	۴۸	۷۰	۴	—	۲,۵	۵
۶۰	۱۰۰	—	—	۴۸	۵۰	۴	—	۲,۵	۵
۶۱	—	۱۰۰	—	—	۶۰	۷۰	۴	—	۵

ترکیب ۳۹: نمونه در هنگام فوم شدن تا نیمه قالب بالا آمد و فرو ریخت. لذ در مرحله بعدی برای افزایش سرعت ژله‌ای شدن میزان کاتالیست قلع افزایش داده شد.

ترکیب ۴۰: فوم کاملاً بالا آمد اما در نهایت باز هم فرو ریخت.

ترکیب ۴۱: میزان کاتالیست قلع افزایش داده شد اما فوم تا حدی فرو ریخت.

ترکیب ۴۲: میزان کاتالیست قلع باز هم افزایش داده شد اما فوم فرو ریخت.

ترکیب ۴۳: در این فرمولاسیون از پلی اتیلن گلایکول با وزن مولکولی بالاتر استفاده شد زیرا در فرمولاسیون‌های قبلی اینگونه استنباط گردید که بدلیل کوتاه بودن زنجیره پلیمری پلی اتیلن گلایکول و TDI، زنجیره پلی‌یورتان‌های تشکیل شده به اندازه‌ای کوتاه است که توانایی ایجاد داربستی قوی و مستحکم را ندارند و لذا بعد از پف کردن و بالا آمدن فوم سریعاً فرو می‌ریزد. با این حال این فرمولاسیون نیز در هنگام فوم شدن فرو ریخت.

ترکیب ۴۴: نمونه دچار جوشش شد و فوم فرو ریخت.

ترکیبات ۴۵ تا ۴۹: در مورد این ترکیبات نیز فوم مناسب بدست حاصل نشد. بعضی از نمونه‌ها دچار افت شدید و برخی دچار جوشش در هنگام بالا آمدن فوم می‌شدند.

ترکیب ۵۰: فوم سالم با افت بسیار کم و عاری از عیوب بدست آمد. همچنین نمونه فوم حاصل نرم بود.

ترکیبات ۵۱ تا ۵۵: در مورد تمامی این ترکیبات نیز فوم مناسب بدلیل جوشش در هنگام بالا آمدن حاصل نشد.

ترکیبات ۵۶ و ۵۷: مشابه ترکیب ۵۰، فوم سالم با افت بسیار کم و نرم بدست آمد.

ترکیبات ۵۸ و ۵۹: نمونه‌ها دارای عیوب متعدد و حفرات بزرگ در وسط قطعه‌ها بودند.

ترکیبات ۶۰ و ۶۱: نمونه‌ها دارای حفرات ریزتر و پخش شده در تمامی سطح قطعه بودند.

با توجه فرمولاسیون‌های مورد استفاده برپایه‌ی پلی‌ال پلی اتیلن گلایکول، فرمولاسیون ۵۰ به عنوان نمونه فوم مناسب انتخاب گردید. با این حال پس از انجام تست جذب و نگهداشت مشخص گردید که با قرار گرفتن فوم در داخل آب، رهائش ذرات بسیار ریز از فوم صورت می‌پذیرد بگونه‌ای که پس از گذشت زمان نیم ساعت، آب کاملاً کدر می‌شود. این موضوع به ذرات پلی‌یورتان با زنجیره‌های بسیار کوتاه موجود در فوم نسبت داده شد که این موضوع به نوبه‌ی خود بدلیل کوتاه بودن زنجیره پلی‌ال می‌باشد. مقادیر تست جذب و

نگهداشت برای این نمونه به ترتیب $0/66 \pm 14/7$ و $0/72 \pm 5/87$ بدست آمد. اگرچه مقدار جذب بدست آمده بسیار بالا و مناسب است اما بدلیل عیب ذکر شده (رهایش ذرات در محیط مایع)، عملاً استفاده از این فرمولاسیون امکان پذیر نمی باشد.

۹-۴- ترکیبات بر پایه تلفیقی از پلی اتیلن گلیکول و پلی ال صنعتی

با توجه به اینکه میزان جذب با پلی ال آبدوست PEG افزایش قابل توجهی نشان داد اما مشکل آن رهایش ذرات در محیط مایع بود، در این قسمت از آزمایشات سعی شد تا با تلفیق دو نوع پلی ال، مشکل آبدوستی و رهایش ذرات برطرف شود بدین صورت که PEG آب دوستی فوم را ارتقا دهد و پلی ال صنعتی یکپارچگی ساختار را حفظ نماید.

با توجه به این که PEG با وزن مولکولی ۶۰۰۰ دارای زنجیره طولانی تری است و در آزمایشات پیشین نتیجه بهتری از آن حاصل گردید، از این پس در تمامی آزمایشات از PEG با همین وزن مولکولی استفاده خواهد شد. همچنین در این نمونه ها کمترین میزان آب مورد استفاده برای انحلال PEG با وزن مولکولی ۶۰۰۰ (یعنی نسبت وزنی PEG : آب = ۱۰ : ۷) مورد استفاده قرار گرفت. این گروه از آزمایشات بر پایه PEG و پلی ال و با بهره گیری از هردو نوع ایزوسیانات (بصورت مجزا) صورت پذیرفت.

۹-۴-۱- ترکیبات بر پایه پلی اتیلن گلیکول (PEG)، پلی ال صنعتی و تولوئن دی ایزوسیانات (TDI)

در جدول ۴-۱۶ فرمولاسیون ترکیبات مربوطه مشاهده می شود.

ترکیب ۶۲ و ۶۳ : نمونه ها دارای جمع شدگی و انقباض زیاد بودند.

ترکیب ۶۴ : حفرات ریزی در کناره های نمونه (نزدیک به جداره قالب) ایجاد گردید.

ترکیب ۶۵ : حفرات در مرکز نمونه به همراه انقباض زیاد مشاهده گردید.

ترکیب ۶۶ : افت زیاد همراه با انقباض

ترکیب ۶۷ : نمونه فاقد انقباض و حفرات در مرکز بود و تنها تخلخل های بسیار ریز و اندکی در کناره های نمونه ایجاد گردید. تا

بدین جا می توان نتیجه گیری کرد که ترکیبات بر پایه TDI و تلفیق دو نوع پلی ال با مقادیر $PEG \geq 20$ سبب انقباض شدید و ایجاد

عیوب می شود. البته ذکر این نکته نیز ضروری است که این ترکیب مجدداً در مقادیر ۲ برابر مورد آزمایش قرار گرفت اما فوم حاصل

دارای عیوب نسبتاً زیادی بود. بنظر می رسد با تغییر حجم مواد اولیه مورد استفاده در تهیه فوم، شرایط فوم شدن نیز تغییر می یابد.

جدول ۴-۱۶. فرمولاسیون ترکیبات برپایه پلی اتیلن گلیکول و ایزوسیانات TDI.

مواد (بر حسب گرم)								
فرمولاسیون	پلی ال	پلی اتیلن گلیکول ($M_w = 6000$)	دی ایزوسیانات تولون (TDI)	آب	کاتالیست قلع	کاتالیست آمین	سیلیکون	روغن پارافین
۶۲	۶۰	۴۰	۴۳,۶۳	۴,۵	۰,۵	۰,۴	۲	۱,۵
۶۳	۸۰	۲۰	۴۳,۶۳	۴,۵	۰,۵	۰,۴	۲	۱,۵
۶۴	۹۰	۱۰	۴۳,۶۳	۴,۵	۰,۵	۰,۴	۲	۱,۵
۶۵	۷۰	۳۰	۴۳,۶۳	۴,۵	۰,۵	۰,۴	۲	۱,۵
۶۶	۶۰	۴۰	۴۳,۶۳	۴,۵	۰,۵	۰,۴	۲	۱,۵
۶۷	۹۰	۱۰	۴۳,۶۳	۷	۰,۵	۰,۴	۲	۱,۵
۶۸	۹۵	۵	۴۳,۶۳	۳,۵	۰,۵	۰,۴	۲	۱,۵
۶۹	۹۵	۵	۴۳,۶۳	۳,۵	۰,۵	۰,۴	۲	۱
۷۰	۹۰	۱۰	۴۳,۶۳	۷	۰,۷۵	۰,۴	۲	۱,۵
۷۱	۹۰	۱۰	۷۱,۴۹	۷	۰,۷۵	۰,۴	۲	۱,۵
۷۲	۹۰	۱۰	۷۱,۴۹	۷	۰,۷۵	۰,۱	۲	۱,۵
۷۳	۹۰	۱۰	۶۲,۹۱	۷	۰,۷۵	-	۲	۲
۷۴	۹۰	۱۰	۶۲,۹۱	۷	۰,۷۵	-	۳,۷۹	۲,۵
۷۵	۷۰	۳۰	۴۳,۶۳	۲۱	۰,۵	-	۲	۲
۷۶	۷۰	۳۰	۴۳,۶۳	۲۱	۱	-	۲	۲
۷۷	۷۰	۳۰	۴۳,۶۳	۲۱	۲,۵	-	۲	۲
۷۸	۷۰	۳۰	۴۳,۶۳	۲۱	۴	-	۲,۵	۲
۷۹	۸۰	۲۰	۸۰,۳۶	۱۴	۰,۷۵	-	۲	۲
۸۰	۸۰	۲۰	۸۰,۳۶	۱۴	۴	-	۲	۲
۸۱	۸۰	۲۰	۵۷,۱۴	۱۴	۲	-	۲	۲
۸۲	۹۰	۱۰	۶۲,۹۱	۷	۵,۷۱	-	۳,۵۷	۲
۸۳	۹۰	۱۰	۶۲,۹۱	۷	۰,۷۵	-	۲	۴
۸۴	۹۰	۱۰	۶۲,۹۱	۷	۰,۷۵	-	۳,۷۹	۶
۸۵	۹۰	۱۰	۶۲,۹۱	۷	۰,۷۵	-	۵,۵۷	۱۰

ترکیب ۶۸ و ۶۹: نمونه‌ها دچار انقباض گردیدند.

ترکیب ۷۰: در هنگام فوم شدن نمونه دچار افت گردید و مرکز آن فرو ریخت.

ترکیب ۷۱: نسبت به نمونه قبلی میزان افت کاهش یافت اما مرکز نمونه دارای عیب حفرات بود.

ترکیب ۷۲: در نتیجه کاهش میزان کاتالیست آمین نسبت به نمونه ۷۱، نمونه بدون عیب بدست آمد. اما دانسیته نمونه بسیار کم بود.

ترکیب ۷۳: نمونه سالم، بدون عیب و با دانسیته مناسب تولید گردید. همچنین این فرمولاسیون در قالب بزرگتر و با مقادیر بیشتر نیز

تست گردید و فوم مناسبی تهیه شد.

ترکیب ۷۴: نمونه فوم با شرایط مشابه ترکیب ۷۳ بدست آمد و برتری از نظر دانسیته و ظاهر نسبت به نمونه ۷۳ نداشت.

ترکیب ۷۵: اگرچه ترکیب ۷۳ سبب پدید آمدن فومی با ظاهر و خواص مطلوب گردید، اما به جهت افزایش میزان جذب و نگهداشت،

افزایش میزان PEG مجدداً مورد بررسی قرار گرفت. فوم پس از بالا آمدن فرو ریخت.

ترکیب ۷۶ تا ۷۹: حتی با افزایش میزان کاتالیست قلع، باز هم فوم فرو ریخت.

ترکیب ۸۰ تا ۸۲: نمونه‌ها دارای حفره بودند و در مورد ترکیب ۸۲ افت فوم نیز پدید آمد.

مقادیر جذب و نگهداشت برخی از ترکیبات بر پایه تلفیق PEG، پلی‌ال صنعتی و TDI در جدول ۴-۱۷ آورده شده است. تفاوت

فرمولاسیون ۶۴ و ۶۷ در نوع استفاده از PEG می‌باشد بدین صورت که در فرمولاسیون اولی PEG ذوب شده و بنابراین مقدار آب

کتر می‌باشد اما در فرمولاسیون دومی PEG در آب حل شده و بنابراین میزان آب کل فرمولاسیون بیشتر شده است. مشاهده می‌گردد

که مقدار جذب و نگهداشت در نمونه دوم تغییر بسیار زیادی نسبت به نمونه PEG ذوبی دارد. با این حال استفاده از فرمولاسیون ۶۷

کنار گذاشته شد زیرا همان گونه که پیش از این ذکر گردید، فوم‌ریزی این فرمولاسیون در قالب‌های بزرگ‌تر (که بتوان نمونه با ابعاد

$10 \times 10 \text{ cm}^2$ از آن بدست آورد) با عیوب و حفرات در مرکز فوم همراه بود. در مورد ترکیب ۷۳ مقدار جذب نسبت به نمونه ۶۷

کاهش یافته اما امکان تولید نمونه در قالب‌های بزرگ‌تر و با ابعاد $10 \times 10 \text{ cm}^2$ میسر گشت. فرمول‌های ۸۳ و ۸۴ مشابه فرمولاسیون ۷۳

هستند اما نسبت به ۷۳ به ترتیب دارای ۲ و ۳ برابر پارافین می‌باشند. نتایج جذب و نگهداشت حاکی از آن است که مقادیر جذب و

نگهداشت با افزایش پارافین کاهش یافته است. همچنین فوم ۷۳ بدون عیب بود در حالی که این نمونه‌ها دارای عیوب نیز بودند. با توجه

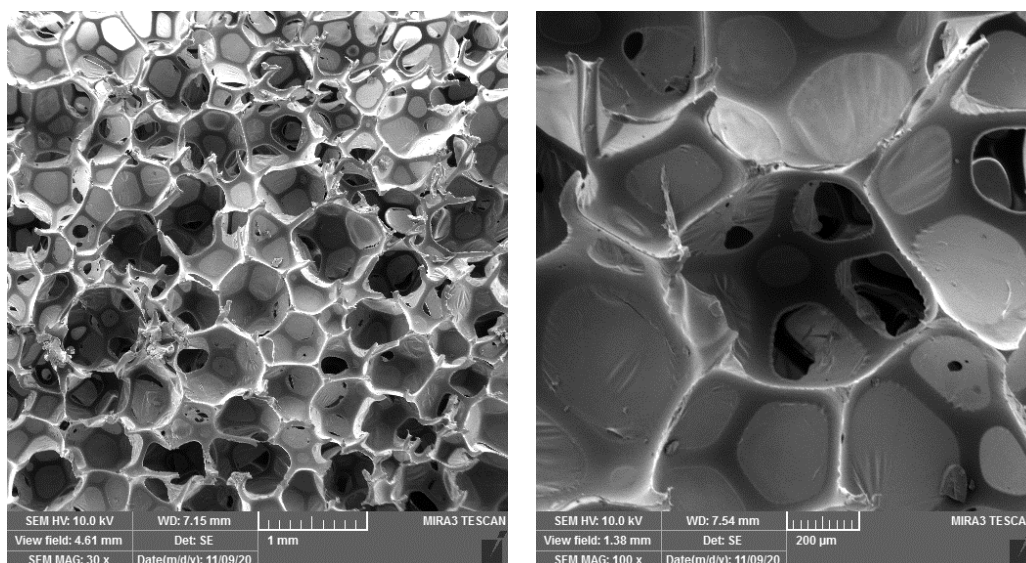
به مطالب ذکر شده ترکیب ۷۳ به عنوان نمونه بهینه در ترکیبات تلفیقی PEG، پلی‌ال و TDI انتخاب گردید.

❖ نکته حایز اهمیت در مورد ترکیبات حاوی پلی‌ال تلفیقی آب‌دوست و صنعتی، امکان تولید نمونه‌های فوم بدون رهائش ذرات در محیط مایع نسبت به نمونه‌های فاقد پلی‌ال صنعتی، و نیز افزایش مقادیر جذب و نگهداشت نسبت به نمونه‌های بدون PEG می‌باشد.

جدول ۴-۱۷. میزان جذب و نگهداشت نمونه‌های تلفیقی پلی‌اتیلن گلاکول، پلی‌ال صنعتی و تولوئن دی‌ایزوسیانات.

نمونه	میانگین جذب (g/g)	انحراف معیار ($\pm$)	میانگین نگهداشت (g/g)	انحراف معیار ($\pm$)
۶۴	۷,۷۵	۲,۱۴	۶,۶۲	۱,۲۲
۶۷	۱۲,۴۶	۲,۳۷	۵,۹۵	۱,۱۵
۷۳	۸,۶۴	۱,۹۲	۶,۸۵	۱,۸۰
۸۳	۵,۱۸	۰,۱۹	۴,۷۲	۰,۲۱
۸۴	۵,۲۹	۰,۵۰	۴,۸۶	۰,۴۴

در شکل ۴-۷ تصاویر ریزساختاری فوم با ترکیب ۷۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که در تصاویر پیداست در این ترکیبات نیز همچنان عمده سلول‌ها دارای پنجره بسته هستند با این حال میزان جذب در محدوده‌ی کاربردی قابل قبولی است.



شکل ۴-۷. تصاویر ریزساختار فوم پلی‌یورتان ترکیب ۷۳ در بزرگ‌نمایی‌های ۳۰× (سمت چپ) و ۱۰۰× (سمت راست).

دانسیتة فوم ترکیب ۷۳ برابر با $0.01 \pm 0.17 \text{ g/cm}^3$ اندازه گیری گردید. تا بدین جای طرح، تولید تمامی نمونه های فوم در قالب های در باز صورت پذیرفت. در این مرحله اثر استفاده از قالب های در بسته به جهت بالا بردن دانسیته فوم مورد بررسی قرار گرفت. در این شرایط با توجه به اینکه فوم در یک فضای محدود قرار می گیرد و امکان انبساط به هر اندازه دلخواه را ندارد، لذا فوم در هنگام فرآیند بالا آمدن تحت فشار قرار گرفته و سلول ها کوچکتر شده و فوم فشرده تر خواهد بود.



شکل ۴-۸. (سمت چپ) قالب های در بسته مختلف مورد استفاده به ترتیب از چپ به راست: قالب مستطیلی بزرگ با ضخامت نهایی، قالب مستطیلی کوچک با ابعاد نهایی، قالب بیضوی با ضخامت بیشتر از محصول نهایی.

تصاویر قالب های مورد استفاده در شکل ۴-۸ نشان داده شده است. بایستی توجه داشت که برای دستیابی به فوم با ظاهر و دانسیته مناسب باید نسبت های مختلفی از مواد اولیه مورد آزمایش قرار گیرد. همچنین برای جلوگیری از چسبیدن فوم به جداره و درب قالب که منجر به ترک خوردن و حتی تکه تکه شدن فوم در هنگام باز کردن درب قالب می شود، تمامی سطح داخلی قالب با رها ساز قالب پایه روغنی چرب گردید. در مورد قالب بزرگ مستطیلی با انجام چندین بار فوم ریزی با نسبت های متفاوت مشخص گردید دستیابی به فوم مناسب با ابعاد یکنواخت بسیار دشوار می باشد. بنابراین دو قالب با سطح مقطع کوچکتر ساخته شد و مورد استفاده قرار گرفت (یک قالب مستطیلی کوچک با ابعاد نهایی محصول و دیگری قالب بیضوی با ضخامت بسیار بیشتر از ضخامت نهایی محصول). با انجام آزمون های مختلف مشخص گردید که در قالب تک حفره ای با ابعاد نهایی محصول (قالب مستطیلی کوچک با ابعاد $10 \times 10 \text{ cm}^2$ و با

ضخامت ۵/۰ cm)، پوسته‌ای بسیار متراکم بر روی دو سطح محصول شکل می‌گیرد که فاقد تخلخل بوده و برای باز کردن آن نیاز به عملیات قلیایی با زمان‌ها و دماهای بالا می‌باشد که این فرآیند همان‌گونه که پیش از این بررسی گردید، رنگ و ظاهر فوم را کاملاً نامطلوب می‌سازد. همچنین مقدار جذب و نگهداشت در مورد این نمونه به شدت کاهش یافت (جدول ۴-۱۸). در مورد قالب بیضوی با ابعاد بزرگ‌تر اگرچه چنین پوسته‌ای بوجود نیامد اما تراکم نمونه‌ها موجب شد که باز هم میزان جذب و نگهداشت کاهش یابد.

جدول ۴-۱۸. میزان جذب و نگهداشت نمونه‌های تولید شده در قالب در بسته بر مبنای فرمولاسیون ۷۳.

نمونه	میانگین جذب (g/g)	انحراف معیار (±)	میانگین نگهداشت (g/g)	انحراف معیار (±)
ترکیب ۷۳ (کنترل)	۸,۶۴	۱,۹۲	۶,۸۵	۱,۸۰
ترکیب ۷۳ در قالب با ابعاد نهایی محصول	۱,۸۲	۰,۲۱	۱,۷۶	۰,۱۹
ترکیب ۷۳ در قالب بیضوی (بزرگ‌تر از ابعاد نهایی محصول)	۶,۳۷	۲,۴۳	۶,۱۸	۲,۴۵

یکی از مواردی که بر کارکرد زخم‌پوش‌ها اثر مثبتی دارد، عدم چسبندگی به بافت آسیب دیده می‌باشد. همان‌گونه که در فصل دوم اشاره گردید، خاصیت نجسبیدن به سطح مرطوب (زخم) سبب می‌شود تا هنگام جدا کردن زخم‌پوش، بافت در حال ترمیم مجدداً آسیب نبیند. برای ایجاد این خاصیت بطور معمول از سیلیکون گرید پزشکی استفاده می‌شود. لذا در این مرحله اثر پوشش‌دهی سطح فوم با سیلیکون بر روی میزان جذب و نگهداشت محصول مورد بررسی قرار گرفت. همچنین با توجه به مطالبی که پیش از این بدان پرداخته شد بدلیل اینکه چسبندگی سیلیکون به پلی‌یورتان ضعیف می‌باشد، یک لایه واسطه پرایمر جهت بهبود چسبندگی مورد استفاده قرار گرفت. جدول ۴-۱۹ میزان جذب و نگهداشت دو نوع فوم پوشش یافته با سیلیکون را نشان می‌دهد. در یکی از این نمونه‌ها تمام سطح فوم با پرایمر و سپس با سیلیکون پوش داده شد و در دیگری با استفاده از شابلون (شکل ۴-۹) قسمت‌هایی از سطح نمونه پوشش یافت. نتایج آزمون نشان می‌دهد که سیلیکون بشدت میزان جذب و نگهداشت فوم را کاهش داده که این به سبب آب‌گریز بودن سیلیکون می‌باشد. اگرچه هنگامی که تمامی سطح فوم با سیلیکون پوشش یابد، میزان جذب اگرودای بسیار پایین، عملاً محصول را غیرکاربردی می‌سازد، اما در مورد نمونه‌ای که بصورت طرح‌دار قسمتی از سطح فوم پوشش یافته می‌توان برای کاربردهایی که میزان

ترشحات اگزودا کم بوده و نجسبیدن زخم پوش به بستر زخم بسیار حایز اهمیت باشد (مانند بیماران پروانه‌ای) از این محصول استفاده نمود.

جدول ۴-۱۹. میزان جذب و نگهداشت نمونه‌های تلفیقی پلی‌اتیلن گلایکول، پلی‌ال صنعتی و تولوئن دی‌ایزوسیانات.

نمونه	میانگین جذب (g/g)	انحراف معیار (±)	میانگین نگهداشت (g/g)	انحراف معیار (±)
ترکیب ۷۳ (کنترل)	۸,۶۴	۱,۹۲	۶,۸۵	۱,۸۰
پوشش تمام سطح فوم با سیلیکون	۱,۵۶	۰,۱۲	۱,۳۷	۰,۱۰
پوشش فوم با سیلیکون با استفاده از شابلون	۴,۱۸	۰,۷۴	۳,۵۵	۰,۶۳



شکل ۴-۹. طرح شابلون مورد استفاده برای پوشش‌دهی سیلیکون بر روی فوم.

۲-۹-۴- ترکیبات بر پایه پلی‌اتیلن گلایکول (PEG)، پلی‌ال صنعتی و متیلن دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات (MDI)

در جدول ۴-۲۰ فرمولاسیون ترکیبات مربوطه مشاهده می‌شود.

ترکیب ۸۶: نمونه پس از بالا آمدن افت کرد.

جدول ۴-۲۰. فرمولاسیون ترکیبات برپایه پلی اتیلن گلایکول و ایزوسیانات MDI.

مواد (بر حسب گرم)									
فرمولاسیون	پلی ال	پلی اتیلن گلایکول (M _w =۶۰۰۰)	متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات (MDI)	آب	کاتالیست قلع	کاتالیست آمین	سیلیکون	روغن پارافین	گلیسرین
۸۶	۹۰	۱۰	۱۲۴,۴۶	۷	۰,۷۵	-	۲	۲	-
۸۷	۷۰	۳۰	۴۸	۲۱	۴	-	۲,۵	-	-
۸۸	۷۰	۳۰	۴۸	۲۱	۴	-	۲,۵	۲	-
۸۹	۳۰	۷۰	۴۸	۴۹	۴	-	۲,۵	۲	-
۹۰	۵۰	۵۰	۴۸	۳۵	۴	-	۲,۵	۲	-
۹۱	۵۰	۵۰	۶۰	۳۵	۴	-	۲,۵	۲	-
۹۲	۷۰	۳۰	۴۸	۲۱	۴	-	۲,۵	۴	-
۹۳	۷۰	۳۰	۴۸	۲۱	۴	-	۱,۵	۴	-
۹۴	۷۰	۳۰	۴۸	۲۱	۴	-	۲	۴	-
۹۵	۷۰	۳۰	۴۸	۴,۵	۴	-	۲	۴	-
۹۶	۷۰	۳۰	۴۸	۲۱	۱	-	۲	۴	-
۹۷	۷۰	۳۰	۴۸	۲۱	۰,۵	-	۲	۴	-
۹۸	۸۰	۲۰	۴۸	۱۴	۰,۵	-	۲	۳	-
۹۹	۸۰	۲۰	۴۸	۱۴	۰,۵	-	۲	۴	-
۱۰۰	۸۰	۲۰	۴۸	۲۱	۰,۵	-	۲	۴	-
۱۰۱	۸۰	۲۰	۴۸	۲۱	۰,۷۵	-	۲	۴	-
۱۰۲	۸۰	۲۰	۴۸	۲۱	۱	-	۲	۴	-
۱۰۳	۸۰	۲۰	۴۸	۲۱	۰,۵	-	۲	۴	۵
۱۰۴	۸۰	۲۰	۴۸	۲۳,۱	۰,۵	-	۲	۴	۵
۱۰۵	۸۰	۲۰	۴۸	۲۳,۱	۰,۵	-	۲	۴	۲,۵

ترکیب ۸۷: نمونه کاملاً جمع شد.

ترکیب ۸۸: نمونه دارای جمع شدگی و انقباض بود.

ترکیب ۸۹: نمونه کمی خشک و دارای تخلخل های بزرگ بود.

ترکیب ۹۰ و ۹۱: نمونه‌ها خشک و زبر بودند.

ترکیب ۹۲: نمونه دارای کمی انقباض بود.

ترکیب ۹۳: انقباض نمونه برطرف شد اما نمونه دارای سلول‌های درشتی بود.

ترکیب ۹۴:

ترکیب ۹۵: نمونه دارای انقباض بود.

ترکیب ۹۶ و ۹۷: سطح نمونه‌ها دارای حفرات گردید.

ترکیب ۹۸: سطح نمونه دارای حفرات (البته کمتر از دو ترکیب قبلی) بود و نیز متقبض گردید.

ترکیب ۹۹: نمونه جمع شد.

ترکیب ۱۰۰: نمونه بدون عیب و با انقباض ناچیز حاصل گردید. همچنین نمونه از نظر نرمی و انعطاف‌پذیری بهتر از نمونه‌های قبلی بود.

ترکیب ۱۰۱ و ۱۰۲: ظاهر نمونه‌ها نسبت به نمونه ۱۰۰ تفاوتی نداشت.

ترکیب ۱۰۳ و ۱۰۴: نمونه‌ها دچار انقباض شد.

ترکیب ۱۰۵: سطح نمونه دارای عیب گردید.

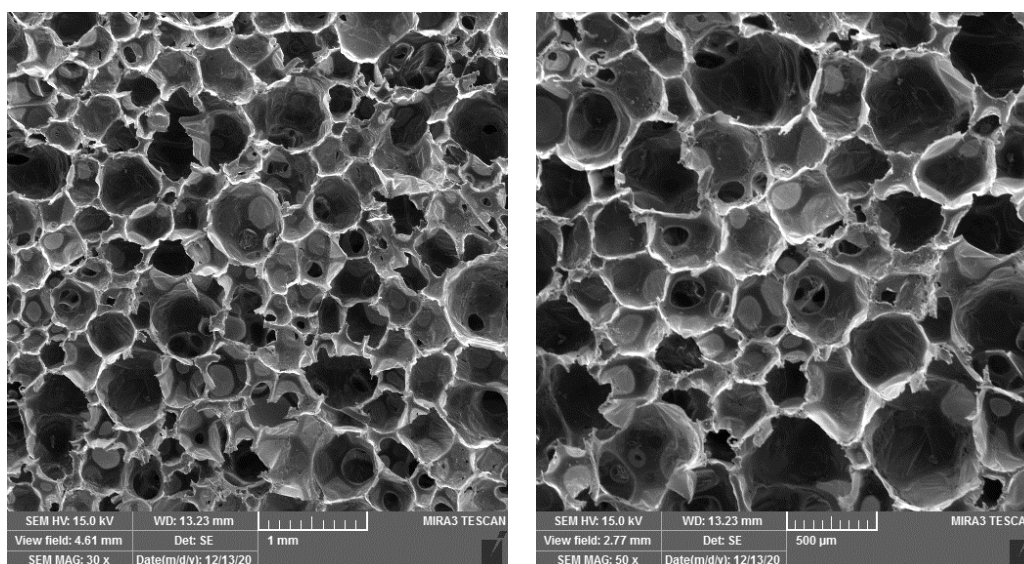
در بین نمونه‌های بر پایه PEG، پلی‌ال‌صنعتی و MDI، ترکیب ۱۰۰ تا ۱۰۲ به عنوان بهترین نمونه‌ها از نظر ظاهر بدون عیب و با کمترین میزان انقباض انتخاب شدند، لذا بدلیل استفاده از کاتالیست قلع کمتر، ترکیب ۱۰۰ به عنوان نمونه بهینه این سری از آزمایشات برگزیده شد. میزان جذب و نگهداشت برخی از نمونه‌های این سری از ترکیبات در جدول ۴-۲۱ نشان داده شده است. بیشترین میزان جذب و نگهداشت متعلق به ترکیب ۹۲ می‌باشد اما با توجه به انقباض فوم، میزان قلع بالا و در نهایت پراکندگی آماری زیاد در میزان جذب و نگهداشت این نمونه، ترجیح استفاده با ترکیب ۱۰۰ می‌باشد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود میزان جذب ترکیب ۱۰۰ عددی قابل قبل و نزدیک به نمونه‌های برند خارجی می‌باشد. همچنین با انجام آزمون، دانسیته فوم ترکیب ۱۰۰ عدد $0.002 \pm 0.043 \text{ g/cm}^3$ را نشان داد که بسیار بهتر از نمونه ترکیب ۷۳ می‌باشد.

جدول ۴-۲۱. میزان جذب و نگهداشت نمونه‌های تلفیقی پلی‌اتیلن گلایکول، پلی‌ال صنعتی و متیلن دی‌فیل دی‌ایزوسیانات.

نمونه	میانگین جذب (g/g)	انحراف معیار (±)	میانگین نگهداشت (g/g)	انحراف معیار (±)
۹۲	۱۲,۲۴	۳,۱۵	۹,۰۱	۲,۳۴
۹۸	۸,۰۴	۱,۱۱	۵,۸۲	۰,۸۱
۱۰۰	۹,۳۵	۱,۰۷	۶,۸۲	۰,۸۲
۱۰۵	۸,۵۹	۱,۸۲	۴,۸۶	۰,۷۰

تصاویر ریزساختاری ترکیب ۱۰۰ در شکل زیر نشان داده شده است. همان‌گونه که در تصاویر پیداست عمده‌ی سلول‌ها باز هستند و

این موضوع به جذب آب بهتر این نمونه نسبت ترکیب ۷۹ کمک کرده است.

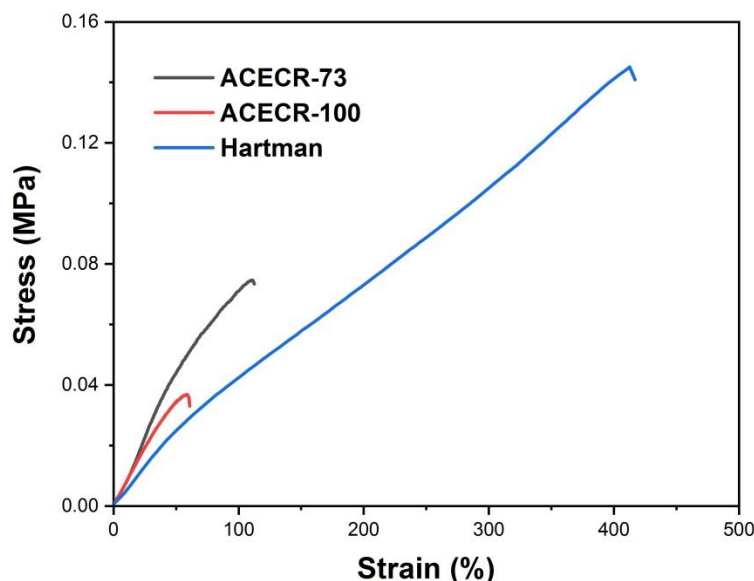


شکل ۴-۱۰. تصاویر ریزساختار فوم پلی‌یورتان ترکیب ۱۰۰.

همچنین ظرفیت انتقال سیال برای ترکیب ۱۰۰ در ۲۴ و ۴۸ ساعت اندازه‌گیری گردید که اعداد آن به ترتیب عبارتند از: $24h$ و $48h$.

7000 و 8250 g/m^2 .

در شکل ۴-۱۱ نمودار استحکام بر حسب میزان کرنش برای نمونه برند مطرح Hartman، ترکیب ۷۳ (با کد ACECR-7) و ترکیب ۱۰۰ (با کد ACECR-100) نشان داده شده است. مقادیر استحکام و میزان کرنش هر یک از نمونه‌ها نیز در جدول ارائه شده است.



شکل ۴-۱۱. نمودار خواص مکانیکی نمونه‌های Hartman، ترکیب ۷۳ (با کد ACECR-7) و ترکیب ۱۰۰ (با کد ACECR-100).

جدول ۴-۲۲. میزان استحکام و کرنش در نقطه شکست نمونه‌های Hartman، ترکیب ۱۰۰ و ۷۳.

نمونه	استحکام (MPa)	کرنش در نقطه شکست (%)
Hartman	۰,۱۴۶	۴۱۲
ACECR-73	۰,۰۷۵	۱۱۰
ACECR-100	۰,۰۳۷	۶۰

لازم به ذکر است که برند Hartman یکی از برندهایی است که دارای بیشترین میزان استحکام و کرنش برای زخم‌پوش‌های فوم پلی‌یورتان می‌باشد. با توجه به این که عملاً در هنگام کاربرد زخم‌پوش‌های فومی نیاز به اعمال تنش و یا میزان کرنش بالا نمی‌باشد، مقادیر بدست آمده برای فوم‌های تولیدی مناسب بوده و در محدوده‌ی کاربردی قابل قبول می‌باشد. مشاهده می‌گردد در بین دو نوع فوم تولیدی (ترکیب ۷۳ و ترکیب ۱۰۰)، ترکیب ۷۳ خواص مکانیکی بالاتری داراست اما باید توجه داشت که ترکیب ۱۰۰ دارای مزیت‌هایی همچون میزان جذب بالاتر، یکنواختی بیشتر محصول، عدم استفاده از کاتالیست آمین و میزان کاتالیست قلع کمتر می‌باشد.

با توجه به موارد ذکر شده و این نکته که هردو ترکیب تولیدی از نظر خواص مکانیکی قابل قبول هستند، ترکیب ۱۰۰ به عنوان ترکیب منتخب برگزیده شد.

۱۰-۴- فرمولاسیون های تکمیلی

در این پروژه از مواد اولیه و فرمولاسیون های دیگری نیز جهت بررسی تأثیرگذاری بر فوم پلی یورتان مورد آزمایش قرار گرفت که در ادامه به آن ها اشاره می شود.

۱۰-۴-۱- افزودن PVA بصورت محلول به فرمولاسیون

پیش از این PVA بصورت پودری جهت افزایش میزان جذب آب فوم مورد آزمایش قرار گرفته بود (ترکیب ۳۵) اما بدلیل عدم پراکندگی یکنواخت و همچنین رهايش ذرات PVA از فوم در هنگام غوطه وری در سیال، عملاً از نظر کاربردی نامطلوب بود. در این قسمت، اثر افزودن PVA محلول در آب به ترکیب ۱۰۰ مورد بررسی قرار گرفت. ترکیبات مورد استفاده در جدول ۴-۲۳ ارایه شده است. در این ترکیبات برای استفاده از حد قابل قبولی از PVA بر مبنای اطلاعات ارایه شده در مورد تأثیر میزان و نوع افزودنی بر میزان جذب فوم پلی یورتان (شکل ۴-۵)، مقدار ۵ pphp در نظر گرفته شد. با توجه به اینکه بیشترین حد حلالیت PVA در آب ۱۰٪ w/v می باشد، میزان آب استفاده شده در فرمولا افزایش یافت.

ترکیب ۱۰۶: فوم شدن فرمولاسیون اتفاق نیفتاد.

ترکیب ۱۰۷ تا ۱۰۹: فوم بالا آمد اما فرو ریخت.

جدول ۴-۲۳. فرمولاسیون ترکیب ۱۰۰ به همراه افزودنی PVA محلول در آب.

مواد (بر حسب گرم)									
فرمولاسیون	پلی ال	پلی اتیلن گلايکول ($M_w=6000$)	متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات (MDI)	آب	کاتالیست قلع	کاتالیست آمین	سیلیکون	روغن پارافین	PVA
۱۰۶	۸۰	۲۰	۴۸	۶۴	۰٫۵	-	۲	۴	۵
۱۰۷	۸۰	۲۰	۱۰۶٫۲۵	۶۴	۰٫۵	-	۲	۴	۵

۱۰۸	۸۰	۲۰	۱۰۶,۲۵	۶۴	۱	-	۲	۴	۵
۱۰۹	۸۰	۲۰	۱۰۶,۲۵	۶۴	۱,۵	-	۲	۴	۵

۴-۱۰-۲- استفاده از سورفکتانت L62

با توجه به اینکه سورفکتانت L62 دارای گروه‌های پروپیلن گلایکول (PPG) و اتیلن اکساید (EO) در دو سر خود می‌باشد که یکی آب‌دوست و دیگری آب‌گریز می‌باشد، اثر استفاده از این سورفکتانت بر امتزاج‌پذیری پلی‌ال صنعتی و پلی‌اتیلن گلایکول و در نتیجه خواص فوم مورد بررسی قرار گرفت. لازم به ذکر است که بعد از مکاتبات طولانی امکان خریداری و استفاده از سورفکتانت L62 حاصل گردید. در جدول ۴-۲۴ فرمولاسیون‌های همراه با سورفکتانت L62 نشان داده شده است. هدف استفاده از L62 بالا بردن مقدار PEG در فرمولاسیون بدون ایجاد عیب در فوم می‌باشد.

جدول ۴-۲۴. فرمولاسیون فوم پلی‌یورتان با استفاده از سورفکتانت L62.

مواد (بر حسب گرم)									
فرمولاسیون	پلی‌ال	پلی‌اتیلن گلایکول ($M_w=6000$)	متیلن دی‌فیل دی‌ایزوسیانات (MDI)	آب	کاتالیست قلع	کاتالیست آمین	سیلیکون	سورفکتانت L62	روغن پارافین
۱۱۰	۷۰	۳۰	۴۸	۲۱	۰,۵	-	-	۲	۴
۱۱۱	۷۰	۳۰	۴۸	۲۱	۰,۵	-	-	۵	۴
۱۱۲	۷۰	۳۰	۴۸	۲۱	۰,۵	-	-	۱۰	۴
۱۱۳	۷۰	۳۰	۴۸	۲۱	۰,۵	-	۲	۲	۴
۱۱۴	۳۰	۷۰	۴۸	۴۹	۲	-	-	۲	۲
۱۱۵	۷۰	۳۰	۴۸	۲۷,۲۵	۰,۵	-	۲	۲	۴
۱۱۶	۷۰	۳۰	۴۸	۴۹	۲	-	-	۵	۲
۱۱۷	۷۰	۳۰	۴۸	۴۹	۲	-	۴	۵	۲

ترکیب ۱۱۰ تا ۱۱۲: نمونه‌ها از ابتدای شروع فوم شدن فرو ریختند.

ترکیب ۱۱۳: نمونه انقباض زیادی داشت.

ترکیب ۱۱۴: نمونه کمی بالا آمد اما فرو ریخت.

ترکیب ۱۱۵: سطح نمونه دارای عیوب بود.

ترکیب ۱۱۶: نمونه فوم نشد و جوشید.

ترکیب ۱۱۷: نمونه دارای عیوب بود.

برخلاف تصور سورفکتانت L62 کمکی در بهبود امتزاج پذیری مواد اولیه و امکان افزایش مقدار PEG نداشت. حتی زمان های مختلفی برای همزدن سورفکتانت با PEG و پلی ال صنعتی در نظر گرفته شد اما عامل زمان هم تأثیری بر نتیجه فرآیند نداشت.

۳-۱۰-۴- استفاده از پلی ال گرفت شده با آکریلونیتریل

به منظور افزایش خواص مکانیکی محصول، از پلی ال گرفت شده با آکریلونیتریل در فرمولاسیون فوم استفاده شد. در جدول ۴-۲۵ فرمولاسیون های مربوطه ارائه شده است. در برخی ترکیبات استفاده هم زمان از پلی ال صنعتی و پلی ال گرفت شده مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۴-۲۵. فرمولاسیون فوم پلی یورتان با بهره گیری از پلی ال گرفت شده با آکریلونیتریل.

مواد (بر حسب گرم)									
فرمولاسیون	پلی ال گرفت شده	پلی ال صنعتی	پلی اتیلن گلاکول (۶۰۰۰) (M _w)	متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات (MDI)	آب	کاتالیست قلع	کاتالیست آمین	سیلیکون	روغن پارافین
۱۱۸	۸۰	-	۲۰	۴۸	۱۴	۰,۵	-	۲	۴
۱۱۹	۸۰	-	۲۰	۴۰	۱۴	۰,۵	-	۲	۴
۱۲۰	۴۰	۴۰	۲۰	۴۰	۱۴	۰,۵	-	۲	۴
۱۲۱	۲۴	۵۶	۲۰	۴۰	۲۱	۰,۵	-	۲	۴
۱۲۲	۸	۷۲	۲۰	۴۳,۷۵	۲۱	۰,۵	-	۲	۴

ترکیب ۱۱۸ و ۱۱۹: نمونه ها بسیار خشک و سطح آن ها بسیار خشن بود.

ترکیب ۱۲۰: حفرات بویژه در وسط نمونه ها ایجاد گردید.

ترکیب ۱۲۱ و ۱۲۲: انقباض بسیار کم و نمونه‌ها عاری از عیوب.

دلیل استفاده از پلی‌ال گرفت شده ارتقای خواص مکانیکی محصول بود اما با انجام آزمایشات مشخص گردید که نه استحکام و نه میزان کرنش تغییر چندانی نیافت.

۴-۱۰-۴- استفاده از هگزا متیلن دی‌ایزوسیانات (HDI)

همانگونه که پیش از این در قسمت مروری بر منابع تشریح گردید، HDI جزء ایزوسیانات‌های آلیفاتیک (خطی) می‌باشد. این نوع از ایزوسیانات اگرچه کاربرد کمتری در فوم‌های پلی‌یورتان صنعتی دارد، اما بواسطه خطی بودن و آبدوستی بیشتر نسبت به سایر ایزوسیانات‌ها می‌تواند تأثیر مثبتی بر خواص فوم داشته باشد. از همین رو آزمایشات محدودی در جهت بررسی نحوه عملکرد این ماده در تولید فوم پلی‌یورتان صورت گرفت اما مشاهده گردید که فرمولاسیون‌های مورد استفاده بهیچ وجه قابلیت فوم شدن مناسبی ندارند.

جمع بندی

با توجه به انجام آزمایشات فراوان، در نهایت فرمول ۱۰۰ به عنوان ترکیب بهینه که دربردارنده‌ی خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب، ظاهر و ریزساختار مطلوب، قابلیت تهیه نمونه‌های فاقد عیب و با ضایعات کم می‌باشد، انتخاب گردید. ترکیب این فرمولاسیون به همراه خواص آن در جدول زیر ارائه می‌گردد.

جدول ۵-۱. فرمولاسیون و خواص ترکیب بهینه فوم پلی‌یورتان.

مواد (بر حسب گرم)							
فرمولاسیون	پلی ال	پلی اتیلن گلایکول ($M_w = 6000$)	متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات (MDI)	آب	کاتالیست قلع	کاتالیست آمین	سیلیکون پارافین روغن
	۸۰	۲۰	۴۸	۲۱	۰٫۵	-	۲
دانسیته	0.002 ± 0.043						
میزان جذب (g/g)	1.07 ± 0.35						
میزان نگهداشت (g/g)	0.82 ± 0.82						
ظرفیت انتقال سیال ($g/m^2 24h$)	۷۰۰۰						
ظرفیت انتقال سیال ($g/m^2 48h$)	۸۲۵۰						
استحکام (MPa)	0.004 ± 0.037						
کرنش شکست (%)	3 ± 60						

- [1] N. Bhardwaj, D. Chouhan, B.B. Mandal, 3D functional scaffolds for skin tissue engineering, in: *Funct. 3D Tissue Eng. Scaffolds*, Elsevier, 2018: pp. 345–365. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100979-6.00014-8>.
- [2] س.ح. رضایی, مقدمه‌ای بر بیولوژی و طراحی زیست مواد جهت کاربرد در پزشکی ترمیمی, دانشگاه صنعتی امیر کبیر, ۱۳۹۳.
- [3] <https://store.globaldata.com/report/gdme0270mar--medipoint-foam-dressings-global-analysis-and-market-forecasts/>.
- [4] C. Defonseka, *Flexible Polyurethane Foams*, De Gruyter, Berlin, Boston, 2019. <https://doi.org/10.1515/9783110643183>.
- [5] M. Szycher, *Szycher handbook of polyurethane*, CRC press, 2012.
- [6] C. Rüchardt, *Basic Principles of Organic Chemistry*. Von J. D. Roberts und M. C. Caserio. W. A. Benjamin, Inc., New York-Amsterdam 1964. 1. Aufl., XXV, 1315 S., zahlr. Abb. u. Tab., Ln. \$ 15.30., *Angew. Chemie*. 77 (1965) 629–629. <https://doi.org/10.1002/ange.19650771426>.
- [7] C. Valentine, T.A. Craig, S.L. Hager, Inhibition of the Discoloration of Polyurethane Foam Caused by Ultraviolet Light, *J. Reinf. Plast. Compos.* 12 (1993) 1252–1269. <https://doi.org/10.1177/073168449301201201>.
- [8] T. Thomson, *Design and Applications of Hydrophilic Polyurethanes*, CRC Press, 2000. <https://doi.org/10.1201/9781420012897>.
- [9] MEDICAL COMPONENTS FOR WOUND CARE , OSTOMY AND MEDICAL DEVICES-

Product guide, n.d.

- [10] www.swmintl.com/markets/medical/wound-care.
- [11] www.cheeraing.com.
- [12] Wacker Chemie AG, Room temperature vulcanizing (rtv) silicones, 2018.
- [13] I. Rezaeian, P. Zahedi, A. Rezaeian, Rubber Adhesion to Different Substrates and Its Importance in Industrial Applications: A Review, *J. Adhes. Sci. Technol.* 26 (2012) 721–744. <https://doi.org/10.1163/016942411X579975>.
- [14] J.I. Nanos, A. Arbor, BIO-BASED AND HYDROPHILIC POLYURETHANE PREPOLYMER, US patent 2018/0022855, 2018.
- [15] L.L. Wood, K.C. Frisch, DENTAL AND BIOMEDICAL FOAMS AND METHOD, US patent 3903232, 1975.
- [16] J.L. Guthrie, M. Ashton, FLEXBLE POLYURETHANE BASED ON MIDI, US patent 4384051, 1983.
- [17] M. Szycher, Szycher'S handbook ofPolyurethaneS, Second edi, CRC press, London, 2013.
- [18] M.L. Heilig, United States Patent Office, ACM SIGGRAPH Comput. Graph. 28 (1994) 131–134. <https://doi.org/10.1145/178951.178972>.
- [19] R. Landers, Additives to Enhance Hydrophilicity of PU Foam Difference in Hydrophilicity, in: UTECH 2012, 2012.
- [20] J. Ma, T. Wang, Preparation and characterization of water-absorbing polyurethane foam composites with micro-sized sodium polyacrylate particles, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 46702. <https://doi.org/10.1002/app.46702>.
- [21] M. Sambasivam, R. White, K. Cutting, Exploring the role of polyurethane and polyvinyl alcohol foams in wound care, *Wound Heal. Biomater.* (2016) 251–260. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-456-7.00012-X>.
- [22] R. Osann, M.M. Fasching, Open-Cell Polyurethane Foam Without Skin Formation, Formulation for Its Preparation and Its Use as Support Material for Cell Cultures and Tissue Cultures or

Medicaments, 2008.