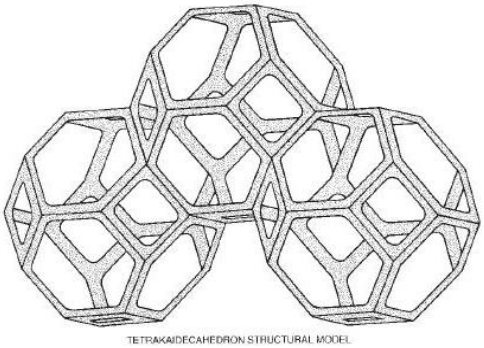
Ε Θ Ν Ι Κ Ο Μ Ε Τ Σ Ο Β Ι Ο Π Ο Λ Υ Τ Ε Χ Ν Ε Ι Ο

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

Διπλωματική Εργασία

«Πειραματική και θεωρητική μελέτη του λόγου Poisson σε θλιπτική καταπόνηση»



Της φοιτήτριας Μπογιατζή Ελισσάβετ

Επιβλέπουσα
Κοντού Ευαγγελία, Καθηγήτρια ΕΜΠ
Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών

Εικόνα Εξωφύλλου: Το μοντέλο του Λόρδου Kelvin για τη δομή των αφρών πολυουρεθάνης . Περιλαμβάνει ένα τετράπλευρο δεκατετράεδρο, το οποίο καλύπτει όλο τον χώρο και είναι το πιο κοντινό στην προσέγγιση της δομής των αφρών .

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία γίνεται μία θεωρητική και πειραματική μελέτη της μηχανικής συμπεριφοράς ενός συνόλου εύκαμπτων αφρών πολυουρεθάνης. Οι αφροί που ελέγχονται ανήκουν όλοι στην κατηγορία αφρών με υψηλή αντοχή σε εξωτερικό φορτίο (high load bearing foams) Στο θεωρητικό μέρος της εργασίας αναλύεται η διαδικασία χημικής σύνθεσης τους, η μορφολογία τους, και τα φυσικά χαρακτηριστικά τους, αλλά και ο τρόπος παραγωγής τους σε βιομηχανικό επίπεδο. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η μορφή των αφρών όπως προκύπτει από εξέταση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Επιπλέον, από πειράματα θλίψης που διεξήχθησαν στους αφρούς λήφθηκαν οι καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης, τα διαγράμματα εγκάρσιας-διαμήκους παραμόρφωσης και υπολογίστηκε πειραματικά το μέτρο ελαστικότητας, η παραμένουσα παραμόρφωση, η τάση διαρροής η αντίστοιχη παραμόρφωση διαρροής και ο λόγος Poisson κάθε δοκιμίου. Γίνεται επίσης υπολογισμός του εμβαδού βρόγχου υστέρησης από τις καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης. Τέλος, περιγράφεται μία μέθοδος υπολογισμού του λόγου Poisson από την βιβλιογραφία και γίνεται σύγκριση των πειραματικών καμπυλών εγκάρσιας-διαμήκους παραμόρφωσης με θεωριτικές που προκύπτουν από το μοντέλο των Murphy και Rogerson το οποίο αναπτύσσεται.

Abstract

In the present paper a theoretical and experimental study of the mechanical behavior of a set of flexible polyurethane foams is presented. All the foams tested belong to the category of high load bearing foams. In the first section, the process of chemical synthesis of flexible polyurethane foams is analyzed, as well as their morphology, their physical characteristics, and the mode of their industrial production. Afterwards, the structure of some foams is presented as shown by examination with scanning electronic microscope (SEM). Moreover, compression experiments of the foams were carried out, so that from the taken stress-strain curves, the elastic modules, the permanent strain, the yield stress and strain, Poisson’s ratio and the surface area of hysteresis bronchus can be evaluated. Finally, a method of calculating the Poisson’s ratio is described from the literature and the experimental lateral-longitudinal strain curves are compared with theoretical ones derived from the model of Murphy and Rogerson which has been previously developed.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στον Τομέα Μηχανικής, της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια κ. Κοντού Ευαγγελία της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του ΕΜΠ για την ανάθεση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας και την πολύτιμη καθοδήγηση και βοήθειά της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησής της.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ 8
2. ΒΑΣΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ 11
   2.1 Επισκόπηση 11
   2.2 Αντίδραση Πολυμερισμού 13
   2.3 Αντίδραση παραγωγής αερίων 14
3. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΦΡΩΝ 17
   3.1 Πολυόλη 17
   3.2 Ισοκυανικά 18
   3.3 Νερό 18
   3.4 Σιλικόνες-Επιφανειοδραστικές Ουσίες 19
   3.5 Καταλύτες 20
   3.6 Εναλλακτικοί Παράγοντες Διόγκωσης 21
   3.7 Ανόργανα και Άλλα Πρόσθετα 21
4. ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ 23
   4.1 Δομή του Αφρού 23
   4.2 Μορφολογία και ιδιότητες πολυμερούς στα δομικά στοιχειά του αφρού 26
5. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΑΦΡΩΝ 30
6. ΤΡΟΠΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΥΚΑΜΠΤΩΝ ΑΦΡΩΝ ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗΣ 33
   6.1 Ημισυνεχής παραγωγική διαδικασία (slabstock) 33
   6.2 Μέθοδος Παραγωγή σε καλούπια (Molding) 36
7. ΒΑΣΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΕΥΚΑΜΠΤΩΝ ΑΦΡΩΝ ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗΣ 37
   7.1 Συμβατικοί αφροί 37
   7.2 Αφρός υψηλής-ελαστικότητας 38
   7.3 Αφροί με υλικά πλήρωσης-πρόσθετα 38
   7.4 Αφροί με αντοχή σε υψηλά φορτία 38
8. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΠΟΙΟΤΗΤΟΣ ΑΦΡΩΝ 39
   8.1 Μέτρηση Πυκνότητας 39
   8.2 Ελαστικότητα-Αναπήδηση (Resilience) 39

8.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) 41
9. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΦΡΩΝ 43
9.1 Ερμηνεία ζωνών στην καμπύλη τάσης –παραμόρφωσης 43
9.2 Η γραμμική ελαστικότητα σύμφωνα με Gibson-Ashby 44
9.3 Η μη γραμμική ελαστικότητα και πυκνοποίηση σύμφωνα με Gibson-Ashby 46

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

10. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ 50
10.1 Εισαγωγή 50
10.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης 51
10.3 Περιγραφή πειραμάτων θλίψης 53
10.4 Επεξεργασία των μετρήσεων 55
11. ΜΕΤΡΗΣΗ ΕΜΒΑΔΟΥ ΒΡΟΓΧΟΥ ΥΣΤΕΡΗΣΗΣ 79
12. ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΩΝ MURPHY ΚΑΙ ROGERSON ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΤΑ ΠΕΙΡΑΜΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ 81
12.1 Εισαγωγή 81
12.2 Πειράματα των R.D. Widdle, A.K. Bajaj και P. Davies 81
12.3 Το μοντέλο των Murphy και Rogerson 84
12.4 Ανάλυση πειραματικών δεδομένων. 86
13. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 93
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 94

Α. Θεωρητικό Μέρος

1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Οι πολυουρεθάνες είναι χημικά πολύπλοκα πολυμερή, που συνήθως σχηματίζονται από τις αντιδράσεις υγρών υδροκυανικών συστατικών με υγρά συστατικά ρητίνης πολυολης. Παρά το γεγονός ότι όλα αυτά τα προϊόντα ονομάζονται «πολυουρεθάνες» , άλλες αναγνωρίσιμες χημικές ουσίες μπορεί επίσης να είναι παρούσες (όπως η ουρία, το αμίδιο, ο αιθέρας και ο εστέρας). Το όνομα πολυουρεθάνη προήλθε από το μονομερές της, την αιθυλική καρβαμιδική ένωση, γνωστή και ως ουρεθάνη.

Η θεμελιώδης αντίδραση πολυμερισμού προσθήκης διισοκυανικού με αλκοόλες ανακαλύφθηκε το 1937 από τον Otto Bayer καισυνεργάτες του στα εργαστήρια της γερμανικής IG Farben Industrie. Η έρευνα καθώς και τα πολυάριθμα πειράματα οδήγησαν το 1941 στην πρώτη δημιουργία εύκαμπτου αφρού πολυουρεθανης σε εργαστήριο. Η εμπορική παραγωγή άρχισε το 1954

Χρησιμοποιώντας την γερμανική τεχνολογία, πολλές εταιρείες σε όλο τον κόσμο έτρεξαν να εισάγουν πολυουρεθάνες εμπορικά για να ανταπεξέλθουν σε πολλές βιομηχανικές και καταναλωτικές ανάγκες. Οι πρώτοι αφροί βασίστηκαν κυρίως στην αντίδραση ενός αρωματικού ισοκυανικού με πολυολη πολυεστέρα. Ωστόσο, οι αφροί αυτοί αποδείχτηκαν ανίκανοι να αντέξουν κατά τη χρήση σε υψηλή θερμοκρασία και σε συνθήκες υγρασίας. Καλύτερη επίδοση επιτεύχθηκε με αφρούς που βασίζονται σε πολυόλες πολυαιθέρα. Αυτές οι πολυόλες παρήγαγαν ένα ευέλικτο αφρο που πηρεάζοταν λιγότερο από την υδρόλυση και ήταν πιο άνετος και πολύ πιοανθεκτικός. Μέχρι το 1958, οι συνδυασμοι των πολυολών πολυαιθέρα και η προσθήκη νέων καταλύτών οδηγησε σε βελτιωση των αφρων πολυουρεθανης η οποία άνοιξε το δρόμο για μεγάλη εμπορευματοποίηση.

Στις αρχές της δεκαετίας του 1960, η Dow ήταν η πρώτη που να εισήγαγε πολυόλες αιθυλενοξειδίου στους ευκαμπτους αφρούς. Η προκύπτουσα ταχύτερη αντιδραση (λόγω της παρουσίας τουπρωτογενών ομάδων υδροξυλίου), επέτρεψε τη γρήγορη δημιουργία σε υψηλής ανθεκτικότητας αφρούς. Συνεχόμενες πρόοδοι στην ανάπτυξη της πολυόλης και η πρόοδος στη βιομηχανία της πολυουρεθάνης έχουν

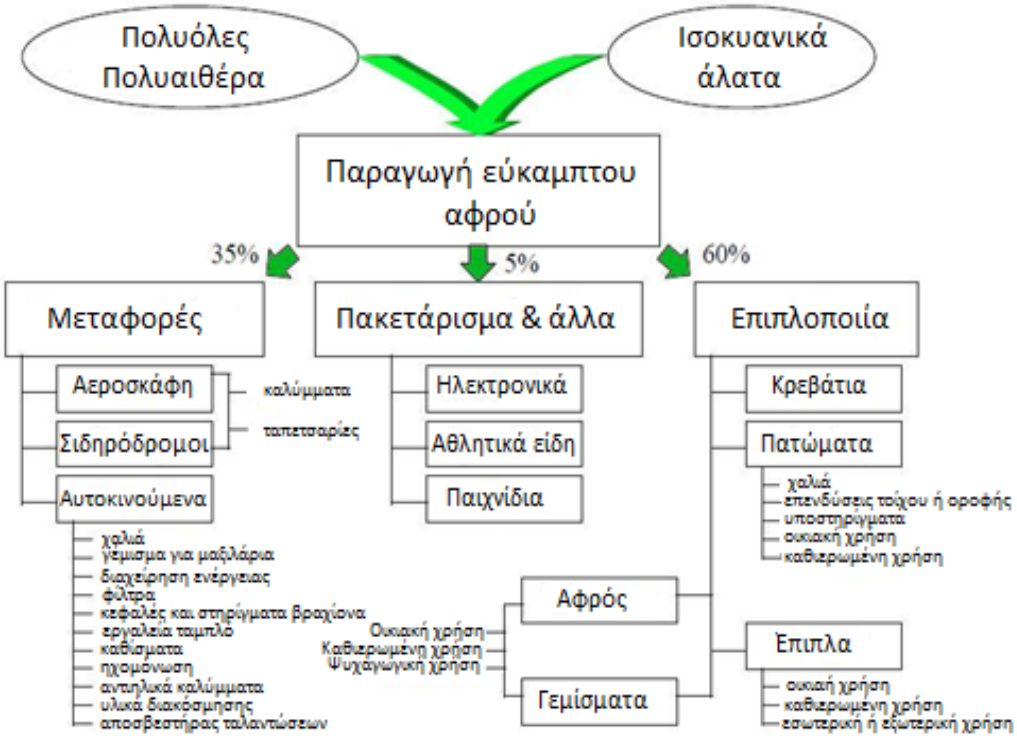
διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στηνεπέκταση των τεχνολογικών εφαρμογών και των αγορών των αφρών πολυουρεθάνης.

Εφαρμογές Αφρού πολυουρεθάνης

Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα των πολυουρεθανών είναι ότι ελέγχοντας τις μεταβλητές, όπως την λειτουργικότητα, την χημική σύσταση και το μοριακό βάρος των διαφορετικών αντιδρώντων, προσφέρεται στους παραγωγούς η δυνατότητα να δημιουργούν ευρείας κατηγορίας υλικά με σημαντικά ποικίλες ιδιότητες. Αυτή η ευελιξία έχει οδηγήσει τις πολυουρεθάνες στο να βρίσκουν χρήση σαν συνθετικά πολυμερή ως αφροί, ελαστομερή, επιστρώματα, στεγανωτικές ουσίες και ως συγκολλητικά μέσα. Τα διαφορετικά είδη της πολυουρεθάνης βρίσκουν εφαρμογή στην αυτοκινητοβιομηχανία, στη βιομηχανία επίπλων, στον κατασκευαστικό τομέα, στις θερμικές μονώσεις και στη βιομηχανία υποδημάτων.

Ένας από τους σημαντικότερους τομείς της βιομηχανίας πολυουρεθάνης είναι η παραγωγή εύκαμπτων αφρών, οι οποίοι κατασκευάζονται από την ελεγχόμενη προσθήκη ενός αερίου κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, ώστε να επιτευχθεί η διόγκωση του πολυμερούς[1]. Οι εύκαμπτοι αφροί πολυουρεθάνης σχεδιάζονται ώστε να είναι ανοικτής δομής .Κατα την ολοκλήρωση δηλαδη της διόγκωσης του πολυμερούς, οι κυψέλες του αφρού πλέον ανοίγουν και διαμορφώνουν μια δομή που αποτελείται από διασυνδεμένες πολυμερείς δοκούς, οι οποίες επιτρέπουν τη ελεύθερη κίνηση ενός αερίου μέσα από τις κυψέλες του αφρού(περισσότερες λεπτομέρειες για τη διαδικασία και τη δομή αναφέρονται στα παρακάτω κεφάλαια). Οι ιδιότητες των εύκαμπτων αφρών πολυουρεθάνης εξαρτώνται από τον ελαστομερικό χαρακτήρα (elastomeric character) του πολυμερούς από το οποίο αποτελείται ο αφρός, καθώς επίσης και από την γεωμετρία των κυψελών που έχουν σχηματισθεί. Κατά τη διάρκεια των ετών, οι αφροί πολυουρεθάνης έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον σε επιστήμονες από ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών κοινοτήτων που έχουν προσπαθήσει να παρέχουν τις καλύτερες λύσεις στον καταναλωτή, με την έρευνα

τους πάνω στην χημεία των αφρών, την φυσική, την εφαρμοσμένη μηχανική, και τις οικονομικές πτυχές αυτών των υλικών. Όπως φαίνεται και στην εικόνα που ακολουθεί (εικόνα 1.1), οι εύκαμπτοι αφροί πολυουρεθάνης χρησιμοποιούνται σε ποικίλες εφαρμογές όπως σε καθίσματα, στην βιομηχανία χαλιών, στη μόνωση αλλά και στη συσκευασία.



Εικόνα 1.1 : Βασικές χρήσεις εύκαμπτων αφρών πολυουρεθάνης

2. ΒΑΣΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

2.1 Επισκόπηση

Η βασική χημεία της ισοκυανικής ομάδας μπορεί να εντοπιστεί πίσω στο πρωτοποριακό έργο των Wurtz (1849) και Hofsman (1850). Δεκάδες αντιδράσεις είναι γνωστές, αλλά εκείνες της πιο εμπορικής σημασίας είναι αυτές που οδηγούν στο σχηματισμό των πολυμερών πολυουρεθάνης. Οι πολυουρεθάνες σχηματίζονται από την αντίδραση ενός πολυισοκυανικού με πολυυδροξύ, ή ένωση πολυόλης. Η αντίδραση του πολυισοκυανικού με το νερό είναι ένας βολικός τρόπος για την παραγωγή φυσικού αερίου χρήσιμο για την την παραγωγή μιας δομής αφρού.

Η χημεία της πολυουρεθάνης βασίζεται στις αντιδράσεις των ισοκυανικών ενώσεων με ενώσεις που περιέχουν ενεργά υδρογόνα. Οι ισοκυανικές ενώσεις περιέχουν μια ή περισσότερες από την χαρακτηριστική αντιδραστική ομάδα ισοκυανικού (-N=C=O). Η ομάδα αυτή αντιδρά πιο εύκολα και άμεσα με τα άτομα υδρογόνου που είναι προσκολλημένα σε άτομα πιο ηλεκτραρνητικά από το άτομο του άνθρακα. Ενώσεις ,τέτοιου τύπου, που βοηθούν στο σχηματισμό πολυουρεθάνης φαίνονται ενδεικτικά στον παρακάτω πίνακα της επόμενης σελίδας (Πίνακας 2.1).

Οι κανονικές αντιδράσεις των ισοκυανιούχων ενώσεων περιλαμβάνουν την προσθήκη στο διπλό δεσμό άνθρακα αζώτου. Ένα πυρηνοφιλές κέντρο ένωσης που περιέχει ενεργό υδρογόνο επιτίθεται στον ηλεκτρονιόφιλο άνθρακα. Το άτομο με το ενεργό υδρογόνο έπειτα προστίθεται στο άτομο του αζώτου. Οι ομάδες που τείνουν να διώξουν ηλεκτρόνια ,συνδέδεμένες στο ισοκυανικό μόριο, αυξάνουν την ικανότητα αντίδρασης του με πυρινόφιλες ομάδες, ενώ εκείνες που τείνουν να πάρουν ηλεκτρόνια μειώνουν την αντιδραστικότητα τους . Έτσι, στις περισσότερες αντιδράσεις, τα αρωματικά ισοκυανικά είναι περισσότερο αντιδραστικά από τα αλειφατικα ισοκυανικά. Η στερεοχημική παρεμπόδιση του ισοκυανικού και/ή το στοιχείο ενεργού υδρογόνου επηρεάζουν την αντίδραση.

Συστατικό Ενεργού Υδρογόνου	Τυπική Δομή	Ρυθμός αντίδρασης χωρίς κατάλυση (25°C)
Πρωτοταγής Αλειφατική Αμίνη	$R\text{-}NH_2$	100,000
Δευτεροταγής Αλειφατική Αμίνη	$R_2\text{-}NH$	20,000–50,000
Πρωτοταγής Αρωματική Αμίνη	$Ar\text{-}NH_2$	200–300
Πρωτοταγές Υδροξύλιο	$R\text{-}CH_2\text{-}OH$	100
Νερό	H-O-H	100
Καρβοξυλικό Οξύ	$R\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{-}OH$	40
Δευτεροταγές Υδροξύλιο	$R\text{-}\overset{\overset{\displaystyle R}{\|}}{C}H\text{-}OH$	30
Ουρία	$R\text{-}NH\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{-}NH\text{-}R$	15
Τριτοταγές Υδροξύλιο	$R\text{-}\overset{\overset{\displaystyle R}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle R}{\|}}{C}}\text{-}OH$	0.5
Ουρεθάνη	$R\text{-}NH\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}R$	0.3
Αμίδιο	$R\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{-}NH_2$	0.1

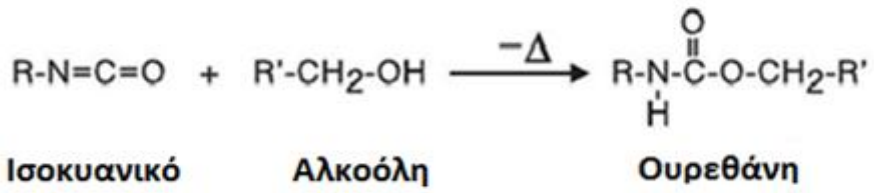
Πίνακας 2.1: Χημικές ουσίες ενεργών υδρογόνων ταξινομημένα με μειούμενη δραστικότητα ισοκυανικού

Οι δύο κυριότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο σχηματισμό εύκαμπτης αφρώδους πολυουρεθάνης είναι η αντίδραση πολυμερισμού (polymerization reaction) και η αντίδραση παραγωγής αερίων (blow reaction) και αναλύονται παρακάτω. Απαιτείται να υπάρχει λεπτή ισορροπία μεταξύ των δύο αυτών αντιδράσεων

προκειμένου να σχηματισθεί ένας ανοιχτός αφρός(open-celled) με μια σταθερή δομή και καλές ιδιότητες. Η έλλειψη της απαραίτητης ισορροπίας μπορεί να οδηγήσει στην κατάρρευση του παραγόμενου αφρού ή σε σημαντικές ατέλειες στην δομή του με αποτέλεσμα να επηρεάζονται οι τελικές ιδιότητες του υλικού.[2-7]

2.2 Αντίδραση Πολυμερισμού

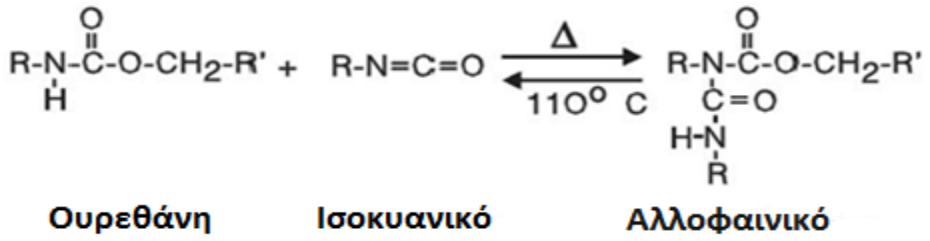
Ο πολυμερισμός περιλαμβάνει την αντίδραση ανάμεσα σε μια ισοκυανιούχα ένωση και μια αλκοόλη η οποία δίνει την ένωση της ουρεθάνης, (Εικόνα 2.1) .



Εικόνα 2.1: Αντίδραση Πολυμερισμού

Η θερμότητα της αντίδρασης είναι περίπου 24 kcal / mol ουρεθάνης. Ανάλογα με την επιλογή των αρχικών υλικών οι ομάδες R και R' μπορούν επίσης να περιέχουν μια δραστική ομάδα ισοκυανικού ή άλλες αντιδραστικές ομάδες αντίστοιχα. Όταν επεκταθεί σε πολυλειτουργικά αντιδρώντα, αυτή την αντίδραση παρέχει μία άμεση διαδρομή προς διασταυρωμένα πολυμερή.

Η αντίδραση μεταξύ μιας ομάδας(μορίου) ουρεθάνης με μια ισοκυανική ομάδα είναι δυνατή να συμβεί ώστε να προκύψει ο σχηματισμός μιας ομάδας αλλοφαινικού (Εικόνα 2.2)

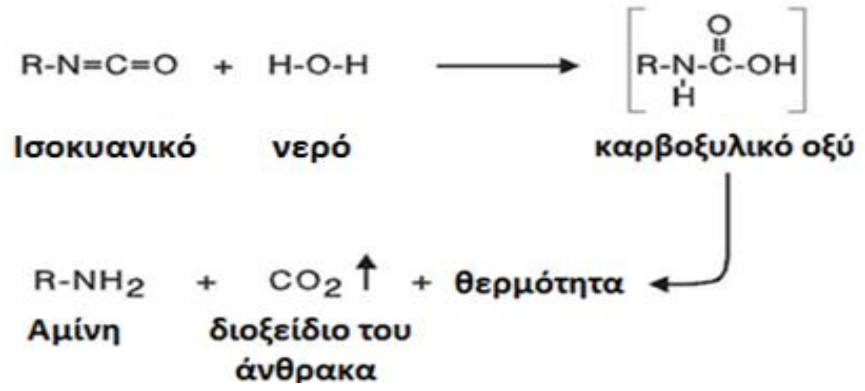


Εικόνα 2.2 : Αντίδραση δημιουργίας αλλοφαινικού δεσμού

Ο σχηματισμός της ομάδας αλλοφαινικού είναι μια αντιστρέψιμη αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες. Κατά την δημιουργία εύκαμπτων αφρών, αν ο σχηματισμός του αλλοφαινικού δεσμού πραγματοποιηθεί, δρα ως ένας επιπλέον τρόπος για να δημιουργηθούν περισσότεροι σταυροειδείς δεσμοί στο πολυμερές. Οι καταλύτες γενικά που χρησιμοποιούνται στον σχηματισμό αφρών δεν προάγουν αυτή την αντίδραση, και θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 110°C.[8-13]

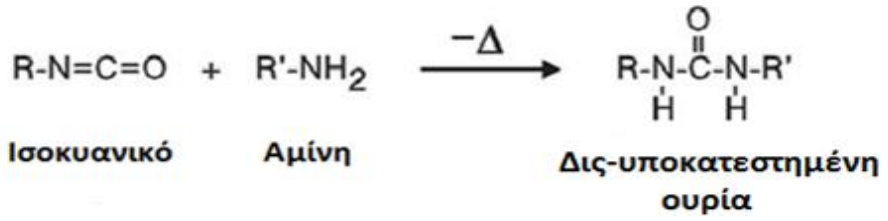
2.3 Αντίδραση παραγωγής αερίων

Ένα πολυμερές πρέπει να διογκωθεί ή ,αλλιώς, να 'φουσκώσει' με μια διαδικασία που περιλαμβάνει την δημιουργία φυσαλίδων και την εισαγωγή ενός αερίου σε αυτές, για να δημιουργηθεί αφρός. Κατάλληλη πηγή αερίου αποτελεί το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) που παράγεται από την αντίδραση μιας ομάδας ισοκυανικής ένωσης με το νερό(Εικόνα 2.3). Η συνολική απελευθέρωση θερμότητας της αντίδρασης είναι περίπου 47 kcal/mol νερου.



Εικόνα 2.3 :Αντίδραση παραγωγής CO_2

Το ενδιάμεσο προϊόν από αυτή την αντίδραση είναι ένα θερμικά ασταθές καρβοξυλικό οξύ, το οποίο αποσυντίθεται σε μια πρωτοταγή αμίνη και σε διοξείδιο του άνθρακα. Η διάχυση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) στις φυσαλίδες οι οποίες προηγουμένως έχουν δημιουργηθεί στο αντιδρών μέσο-πολυμερές, οδηγεί στην διόγκωση ή 'φούσκωμα' του μέσου για να σχηματιστεί τελικά ο αφρός. Η περαιτέρω αντίδραση της πρωτοταγούς αμίνης με μια πρόσθετη ομάδα ισοκυανικού δίνει την δις-υποκατεστημένη ουρία. (Εικόνα 2.4)



Εικόνα 2.4: Αντίδραση δημιουργίας δις-υποκατεστημένης ουρίας

Και πάλι, αν τα μόρια του ισοκυανικού και της αμίνης είναι πολυλειτουργικά, θα έχουμε ως αποτέλεσμα ένα πολυμερές διασταυρωμένου δεσμού.

Η διόγκωση του αφρού μπορεί επίσης να επιτευχθεί από τη φυσική προσθήκη ενός υγρού με χαμηλό σημείο βρασμού που δεν αντιδρά με τα υπόλοιπα συστατικά. Τα συνηθέστερα υγρά που χρησιμοποιούνται ως παράγοντες διόγκωσης είναι οι χλωροφθοράνθρακες, το χλωρίδιο του μεθυλενίου, και το τριχλωροαιθάνιο. Η εξάτμιση αυτών των υγρών, λόγω της θερμότητας που παράγεται από τις εξωθερμικές αντιδράσεις που συμβαίνουν, δημιουργούν μόρια αερίων που διαχέονται μέσα στις φυσαλίδες που έχουν δημιουργηθεί και συμβάλουν στην διόγκωση του αφρού. Σήμερα, το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται από την αντίδραση του ισοκυανικού με τα μόρια νερού η το CO_2 που παράγεται φυσικά σε υγρή μορφή αποτελεί τον κυρίαρχο παράγοντα διόγκωσης των αφρών. Το υγρό CO_2 έχει τα πλεονεκτήματα ότι είναι φτηνό, εύκολα - διαθέσιμο, και οι υπάρχουσες βιομηχανικές διαδικασίες είναι εξοικειωμένες. Έτσι, απλά συμπληρώνεται επιπλέον το CO_2 που παράγεται ήδη από την αντίδραση του νερού με το ισοκυανικό χωρίς την περαιτέρω εισαγωγή ακόμα ενός συστατικού στην συνταγή σχηματισμού του αφρού.[14-15]

3. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΦΡΩΝ

Οι κυριότερες πρώτες ύλες που βοηθούν στη δημιουργία αφρών πολυουρεθάνης αναφέρονται παρακάτω.

3.1 Πολυόλη

Η πολυόλη αποτελεί μια πηγή ομάδων υδροξυλίου ή άλλων ισοκυανικών αντιδραστικών ομάδων. Πολυόλες περιέχονται στην πλειοψηφία των αφρών πολυουρεθάνης που παράγονται σήμερα, με συγκέντρωση 100 μέρη κατά βάρος. Χωρίζονται σε πολυόλες πολυαιθερικού και πολυεστερικού τύπου.

Οι πολυόλες πολυαιθερικού τύπου είναι μακράς αλυσίδας αλκοόλες οι οποίες προκύπτουν από τον πολυμερισμό κοινών οξειδίων των υδρογονανθράκων[16]. Μπορούν γενικά να χωριστούν στις παρακάτω κατηγορίες:

• Διόλες πολυοξυπροπυλενίου.

• Τριόλες πολυοξυπροπυλενίου.

• Τετρόλες πολυοξυπροπυλενίου και μεγαλύτερης αναλογίας.

• Διόλες, τριόλες και τετρόλες που φέρουν οξείδιο του αιθυλενίου.

• Μπλοκ και τυχαίας δομής συμπολυμερή των πιο πάνω ουσιών, στα οποία η πολυόλη αποτελείται από οξείδια του αιθυλενίου και του προπυλενίου.

• Συμπολυμερή (Graft και CPPs) πολυολών τα οποία περιέχουν διεσπαρμένα στερεά πολυμερικής φάσης μέσα στην υγρή φάση της πολυόλης.

• Διασταυρωτές (Cross linkers), τα οποία είναι μικρής αλυσίδας πολυλειτουργικά μόρια και προστίθενται για να αυξήσουν την αντοχή των αφρών σε άσκηση φορτίου και την αρχική σταθερότητα των αφρών.

3.2 Ισοκυανικά

Τα ισοκυανικά περιέχονται με συγκέντρωση περίπου 25-85 μέρη κατά βάρος και παρέχουν την πηγή της δραστικής ομάδας -NCO, η οποία αντιδρά με τις πολλαπλές λειτουργικές ομάδες των πολυολών, το νερό και τις ενώσεις που δημιουργούν σταυροδεσμούς από το σύνολο των συστατικών που παράγουν αφρούς. Όλα τα ισοκυανικά που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία σήμερα περιέχουν τουλάχιστον δύο δραστικές ισοκυανικές ομάδες σε κάθε μόριο.

Περισσότερο από το 90% των εύκαμπτων αφρών πολυουρεθάνης που παράγονται βασίζονται στο ισοκυανιούχο τολουόλιο (TDI)και σε διάφορες μορφές του δι-ισοκυανικού διφαινυλομεθανίου (diphenylmethane diisocyanate, MDI). Η παγκόσμια παραγωγή TDI ξεπερνάει το 1,5 εκατομμύριο μετρικούς τόνους. Το MDI δεν χρησιμοποιείται τόσο καθώς έχει χαμηλότερη τάση ατμών από το TDI και διαφέρει σε λειτουργικότητα, δραστικότητα και στο ιξώδες του.

3.3 Νερό

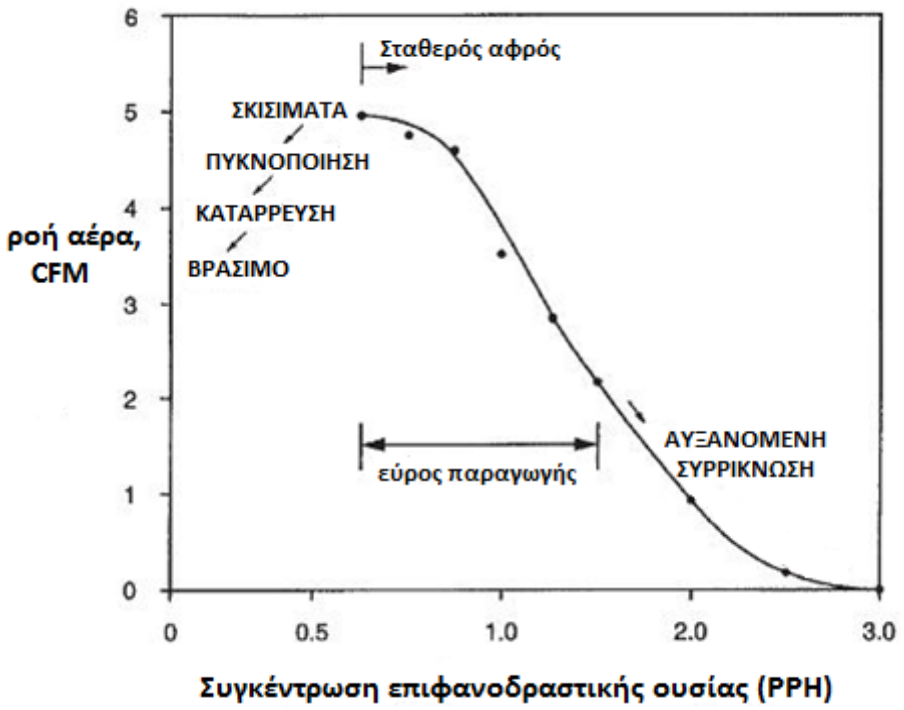
Το νερό περιέχεται με συγκέντρωση περίπου 1,5-7,5 μέρη κατά βάρος. Στις αντιδράσεις που συμβαίνουν, δρα χημικά ως παράγοντας διόγκωσης. Καθώς περιέχει ενεργά υδρογόνα με το νερό αντιδρούν οι ισοκυανικές ενώσεις για να παρέχουν μόρια αέρα CO2 και μόρια ουρίας. Το ποσοστό του νερού που χρησιμοποιείται στην παραγωγή των αφρών είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες στην κατασκευή-παραγωγή αφρών, αφού είναι κρίσιμος για τις ιδιότητες του αφρού για διαφορετικές εφαρμογές. Η ποσότητα του νερό που χρησιμοποιείται στην αναλογία παραγωγής του αφρού επηρεάζει πρωτίστως την πυκνότητα αλλά επίσης και την μορφολογία των κελιών και την σκληρότητα ενός εύκαμπτου αφρού πολυουρεθάνης. Υψηλότερη περιεκτικότητα νερού οδηγεί σε αφρούς με χαμηλότερη πυκνότητα λόγω της αυξημένης αντίδρασης παραγωγής αερίων(blow reaction). Χωρίς εναλλακτικό παράγοντα διόγκωσης, το ποσό νερού που προστίθεται στη συνταγή καθορίζει την πυκνότητα του παραγόμενου αφρού.

3.4 Σιλικόνες-Επιφανειοδραστικές Ουσίες

Σχεδόν όλοι οι εύκαμπτοι αφροί πολυουρεθάνης σχηματίζονται με την βοήθεια σιλικονούχων μη ιονικών ουσιών επιφανειακής δραστικότητας (surfactant). Η συμβολή τους στο σχηματισμό αφρών πολυουρεθάνης αναφέρεται επιγραμματικά παρακάτω:

- Βοηθούν στην γαλακτωματοποίηση - ομογενοποίηση των ασυμβίβαστων συστατικών που χρησιμοποιούνται στην δημιουργία των αφρών.
- Συμβάλουν στον σχηματισμό φυσαλίδων (εμπυρήνωση) κατά τη διάρκεια της μίξης και χαμηλώνουν την επιφανειακή τάση.
- Σταθεροποιούν τον αφρό κατά την διόγκωση του.
- Αντιδρούν στην εμφάνιση του φαινομένου αποτροπής δημιουργίας αφρού που τείνει να συμβεί κατά την επίδραση οποιωνδήποτε στερεών που προστίθεται (όπως πρόσθετα υλικά) ή από την διαμόρφωση μικροσωμάτων (όπως οι δομές ουρίας) κατά τη διάρκεια της δημιουργίας αφρού.

Η εικόνα 3.1 συνοψίζει τα βασικά αποτελέσματα που προκαλεί η διαφορετική ποσότητα της επιφανειοδραστικής ουσίας.



Εικόνα 3.1: Τυπικό διάγραμμα επιρροής επιφανειοδραστικής ουσίας σιλικόνης

Γίνεται έτσι αντιληπτό, πως η συνετή επιλογή μιας τέτοιας επιφανειοδραστικής ουσίας ή ενός συνδυασμού τέτοιων ουσιών για οποιοδήποτε εύκαμπτο αφρό πολυουρεθάνης απαιτεί τη βιβλιογραφική επισκόπηση, τις συμβουλές προμηθευτών, όπως και μιας μικρής κλίμακας δοκιμασία δημιουργίας αφρού πριν προχωρήσει κάποιος σε μεγάλης κλίμακας παραγωγή [17,18].

3.5 Καταλύτες

Ουσιαστικά όλοι οι εύκαμπτοι αφροί πολυουρεθάνης που παράγονται, γίνονται με την βοήθεια τουλάχιστον ενός καταλύτη. Μεταξύ των πολλών ενώσεων που ερευνώνται, οι αμίνες και οι οργανομεταλλικές ουσίες έχει βρεθεί ότι είναι οι πιο κατάλληλες. Οι διάφοροι συνδυασμοί καταλυτών χρησιμοποιούνται για να σχηματίσουν μια βέλτιστη ισορροπία μεταξύ των δύο κύριων αντιδράσεων που διαδραματίζονται, αντίδραση διάδοσης-σχηματισμού πολυμερικών αλυσίδων (ισοκυανικό με το υδροξύλιο) και της αντίδρασης παραγωγής αερίων (ισοκυανικό με

το νερό). Οι καταλύτες είναι επίσης σημαντικοί για τη βεβαίωση της ολοκλήρωσης της αντίδρασης ή της ωρίμανσης στον τελειωμένο παραγόμενο αφρό. Οι τριτογενείς αμίνες είναι οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι καταλύτες στην παραγωγή εύκαμπτων αφρών πολυουρεθάνης [19,20].

Γενικά, οι απαιτήσεις για την καλή καταλυτική δραστηριότητα μιας ουσίας περιλαμβάνει ότι ο καταλύτης πρέπει να είναι ισχυρά πυρηνόφιλος (nucleophile) ικανός να δρα στον άνθρακα της ομάδας του ισοκυανικού, ικανός να δημιουργήσει άμεσα ένα σύμπλεγμα αμίνης ενεργού υδρογόνου, και να είναι διαλυτός στο νερό (διαμορφώνοντας σταθερούς δεσμούς υδρογόνου με το νερό).

3.6 Εναλλακτικοί Παράγοντες Διόγκωσης

Οι ουσίες που αναφέρονται ως εναλλακτικοί παράγοντες διόγκωσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή αφρού με στόχο την επίτευξη των επιθυμητών πυκνοτήτων και της μαλακότητας του τελικού αφρού, οι οποίες δεν μπορούν να αποκτηθούν με τη συμβατική χημεία, δηλαδή την χημική αντίδραση νερού με ισοκυανιούχες ενώσεις και την δημιουργία διοξειδίου του άνθρακα [21].

Η χρήση αυτών των ουσιών είναι να απορροφούν τη θερμότητα που παράγεται από τις εξωθερμικές αντιδράσεις, ώστε να ατμοποιούνται και να παρέχουν πρόσθετα αέρια που χρησιμεύουν στην περαιτέρω διόγκωση του αφρού με μια χαμηλότερη πυκνότητα. Δεδομένου ότι οι παράγοντες αυτοί είναι ουδέτεροι, δηλαδή δεν αντιδρούν με τα άλλα συστατικά, δεν συμβάλλουν καθόλου στην δημιουργία του πολυμερούς και στο σύνολο της δομής του, με αποτέλεσμα να παράγονται αφροί μαλακότεροι από εκείνους που δημιουργούνται στην ίδια πυκνότητα χωρίς βοηθητικό παράγοντα διόγκωσης και μόνο με νερό.

3.7 Ανόργανα και Άλλα Πρόσθετα

Συχνά στις συνταγές παραγωγής αφρών πολυουρεθάνης προστίθενται πολύ λεπτά διαιρεμένα(λεπτόκοκκα, σε μορφή σκόνης - powder) αδρανή ανόργανα υλικά έτσι

ώστε να πετύχουν αύξηση της πυκνότητας αύξηση στην αντοχή εφαρμογής εξωτερικού φορτίου(load bearing) και αύξηση της απόσβεσης ήχου.

Χαρακτηριστικές ουσίες σε αυτή την κατηγορία εμπεριέχουν διάφορες ποσότητες άλατος θειικού βαρίου και άλατος ανθρακικού ασβεστίου. Οι κανονικές συγκεντρώσεις που χρησιμοποιούνται στις συνταγές παραγωγής είναι από 20 έως 150 μέρη ανά εκατό μέρη πολυόλης (pphp)[36].

Διάφορα πρόσθετα μπορούν να συνδράμουν στη δημιουργία του τελικού αφρού προσθέτοντας συγκεκριμένα επιθυμητά αποτελέσματα στον τελικό αφρό. Τα πιο σημαντικά πρόσθετα είναι: αντιοξειδωτικές ουσίες, χρώματα[22], βραδύκαυστα πρόσθετα[24], σταθεροποιητές UV ακτινοβολίας [23], αντιμικροβιακές ουσίες, πλαστικοποιητές, ουσίες που συμβάλλουν στην σταθεροποίηση της μίξης των συστατικών (compatibilizers) [25].

4. ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ

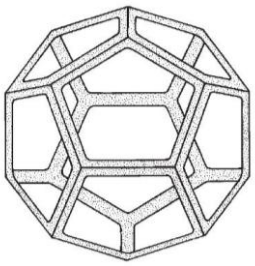
Οι αφροί είναι τρισδιάστατοι οικισμοί φυσαλίδων αερίων που διαχωρίζονται μεταξύ τους με λεπτά τμήματα του μέσου υποδοχής. Στους αφρούς ανοικτής-κυψελοειδούς δομής οι κενές περιοχές είναι τεχνουργήματα από διογκωμένες φυσαλίδες αερίου που εισάγονται στο μέσο που αντιδρά από την αρχή σχεδόν της ύπαρξής του. Τα κυτταρικά τοιχώματα και οι δοκοί του αφρού αποκαλούνται συχνά από τους χημικούς ως τα παράθυρα και τις αντηρίδες του αφρού. Εύκολα μπορεί επίσης να παρατηρηθεί ότι οι αφροί έχουν πολύ μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα όγκου και ευρέως μεταβλητή κυτταρική δομή. Οι φυσικές ιδιότητες τους είναι αποτέλεσμα τόσο της γεωμετρίας των κυττάρων όσο και των ιδιοτήτων του πολυμερούς. Οι δύο παράγοντες αυτοί επηρεάζονται από τις δυνάμεις που ασκούνται κατά τη διάρκεια της διόγκωσης του αφρού και της σταθεροποίησης του. Ιδιαίτερη σημασία έχει δοθεί ώστε να γίνει κατανοητό πώς αυτοί οι δύο παράγοντες επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες του αφρού όπως είναι η αντοχή σε εξωτερικό φορτίο, φόρτιση σε συμπίεση και χαλάρωση, στον ερπυσμό, όπως επίσης και το πώς αυτές οι ιδιότητες είναι συνάρτηση ενός εύρους θερμοκρασιών και συνθηκών υγρασίας. Καθώς εξετάζουμε τους αφρούς πολυουρεθάνης, είναι συχνά δύσκολο να χωρίσουμε τα αποτελέσματα που επιφέρουν οι αλλαγές της κυψελοειδούς δομής και της μορφολογίας της στερεάς κατάστασης του πολυμερούς στις ιδιότητες του αφρού. Για αυτόν τον λόγο, μερικοί ερευνητές εργάζονται σε συγκεκριμένες ποιότητες αφρών πολυουρεθάνης και προσπαθούν να διαπιστώσουν την επίδραση της μορφολογίας του πολυμερούς στις ιδιότητες αφρού[37].

4.1 Δομή του Αφρού

Η γνώση της δομής του αφρού πολυουρεθάνης είναι σύμφωνα με τα παραπάνω πολύ σημαντική για την κατανόηση των ιδιοτήτων του. Για να κατανοήσει όμως κανείς πλήρως τη δομή ενός αφρού θα έπρεπε να γνωρίζει το ακριβές μέγεθος, τη μορφή, και τη θέση κάθε κυψέλης[38]. Η γνώση όμως αυτών των πληροφοριών είναι

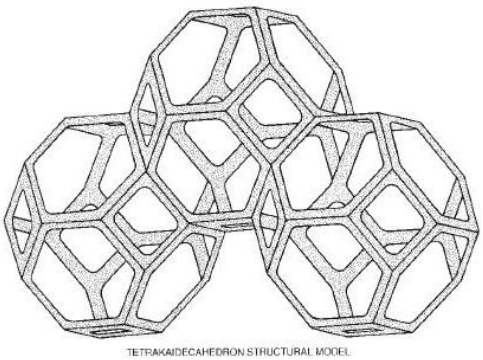
δύσκολη και γι αυτό το λόγο γίνονται ορισμένες προσεγγίσεις για τον υπολογισμό τους. Έτσι για τον ορισμό του μεγέθους κάθε κυψέλης χρησιμοποιούνται οι διάμετροι των κυψελών και οι μέσοι όγκοι τους εφόσον γνωρίζουμε ότι πάντα εμφανίζεται να υπάρχει μια κανονική κατανομή στο μέγεθος των κυψελών.

Όπως έχει ηδη αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο καθώς οι χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα, οι φυσαλίδες που δημιουργούνται μέσα στο υγρό πολυμερές μεγαλώνουν. Όταν ο όγκος που καταλαμβάνουν οι φυσαλίδες ξεπεράσει το 74%, αρχίζουν να χάνουν το σφαιρικό τους σχήμα και ξεκινούν να μετασχηματίζονται σε πολύπλευρα πολύεδρα. Τα πολύεδρα αυτά περιγράφηκαν αρχικά, κατά προσέγγιση, σαν ένα πενταγωνικό δωδεκάεδρο [42]. Στη συνέχεια όμως, διαπιστώθηκε ότι οι απλές δομές αυτού του μοντέλου αποτελούνται από δωδεκάεδρα με πέντε πλευρές σε κάθε έδρα (εικόνα 4.1). Αυτή η δομή των πολυέδρων αποδείχθηκε τελικά ότι δεν συμπληρώνει όλο τον διαθέσιμο φυσικό χώρο, όγκο του αφρού.



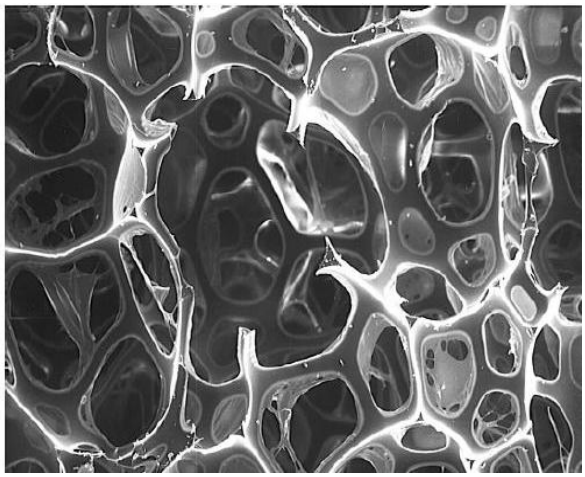
Εικόνα 4.1: Δομή πεντάγωνου δωδεκάεδρου

Μετά από έρευνες αποδείχτηκε ότι οι αφροί πολυουρεθάνης παρουσιάζουν επίσης μερικές δομές με τετράπλευρες και εξάπλευρες κυψέλες. Το μοντέλο του Λόρδου Kelvin που περιλαμβάνει ένα τετράπλευρο δεκατετράεδρο, το οποίο καλύπτει όλο τον χώρο είναι το πιο κοντινό στην προσέγγιση της δομής των αφρών πολυουρεθάνης [43,44].



Εικόνα 4.2: μοντέλο του Λόρδου Kelvin

Με τα τεχνολογικά μέσα που υπάρχουν πλέον είναι εύκολο να έχουμε πραγματική εικόνα αφρού (εικόνα 4.3) την οποία μπορούμε να συγκρίνουμε με το μοντέλο του Λόρδου Kelvin.



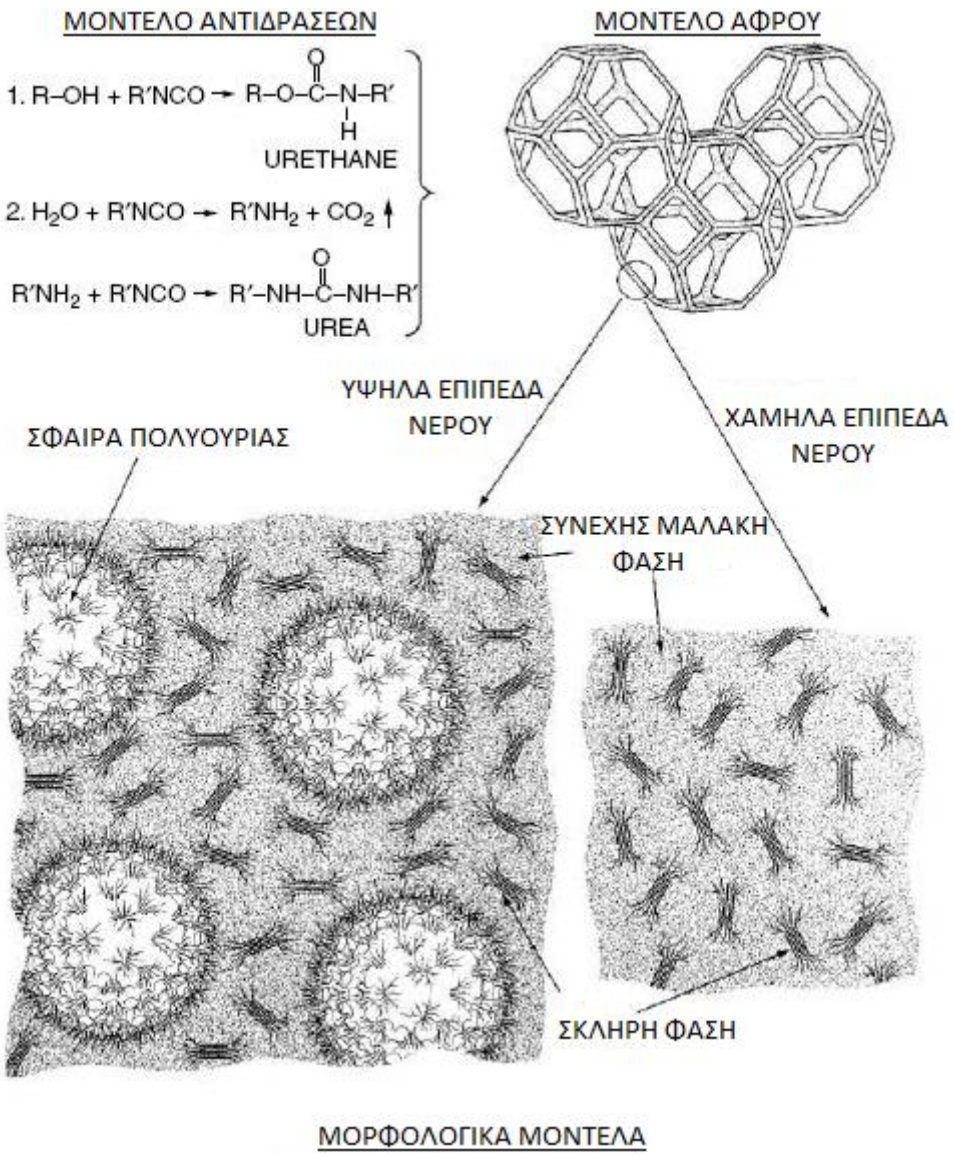
Εικόνα 4.3: Πραγματική εικόνα αφρου

Μεγάλο ρόλο στις ιδιότητες των εύκαμπτων αφρών πολυουρεθάνης παίζει επίσης ο βαθμός του πόσο ανοιχτός ή κλειστός είναι ο αφρός[1,39] .

4.2 Μορφολογία και ιδιότητες πολυμερούς στα δομικά στοιχειά του αφρού

Όπως προαναφέρθηκε, οι ιδιότητες ενός εύκαμπτου αφρού εξαρτώνται εκτός από δομή των κυττάρων του και από τις ιδιότητες του πολυμερούς στα δομικά του στοιχεία. Υπάρχουν πολυάριθμες διαθέσιμες αξιολογήσεις των επιπτώσεων της γεωμετρίας των κελιών στις ιδιότητες αφρού[27,30-32].

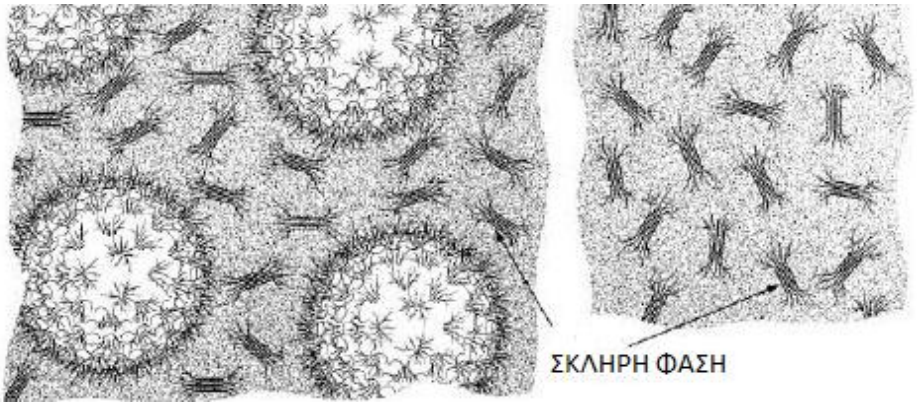
Στην εικόνα 4.4 παρουσιάζεται, πως οι αντιδράσεις οι οποίες προκύπτουν κατά τη διάρκεια της παραγωγής ενός συμβατικού αφρού πολυουρεθάνης, οδηγούν σε έναν πολυφασικό μορφολογικό σχηματισμό. Ήδη από το 1966 προτάθηκε η ύπαρξη μιας ετερογενούς μορφολογίας στις πολυουρεθάνες [26]. Έτσι, σχηματίσθηκε με τον καιρό η αντίληψη ότι τα δομικά στοιχεία του πολυμερούς αποτελούνται από διακριτές περιοχές σκληρής φάσης διανεμημένες μέσα σε μια συνεχή μαλακή πολυμερική φάση. Από πειράματα, ειναι επίσης φανερό πως η ποσότητα του νερού που χρησιμοποιείται στον σχηματισμό του αφρού μπορεί να επηρεάσει τη μορφολογία του παραγόμενου αφρού σημαντικά.



Εικόνα 4.4 : απεικόνιση της πολυφασικής δομής αφρών πολυουρεθάνης

Στα πρώτα στάδια παραγωγής ενός αφρού η αντίδραση του νερού με τις ισοκυανιούχες ομάδες γίνεται πολύ γρηγορότερα από ότι συμβαίνει η αντίδραση της πολυόλης με τις ίδιες ομάδες, εξαιτίας της χαμηλής δραστικότητας των δευτερευόντων υδροξυλίων που περιέχονται στις περισσότερες πολυόλες .Αυτή η ανομοιότητα στο ρυθμό των αντιδράσεων οδηγεί στον σχηματισμό πολυουρίας ολιγομερών. Αυτά τα ολιγομερή συνεχίζουν να μεγαλώνουν έως ότου χωριστούν από τη συνεχή υγρή φάση εξαιτίας της διαφορετικής συμμετρίας τους, της

θερμοδυναμικής τους ασυμβατότητας με την υγρή φάση και της ικανότητας τους να σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου[27-29]. Όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (εικόνα 4.5), οι περιοχές πλούσιες σε σκληρή φάση αποτελούνται από στοιχισμένες παχιές γραμμές.



Εικόνα 4.5 : απεικόνιση σκληρής φάσης από στοιχισμένες παχιές γραμμές

Αυτές οι χαρακτηριστικές μικροδομές προσκολλούνται στη μήτρα του πολυμερούς, συνδεόμενες μέσω ομοιοπολικού δεσμού με τις πολυμερικές αλυσίδες και παρουσιάζονται να εξασθενούν-ξεθωριάζουν μέσα στη συνεχή φάση.

Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, το νερό αντιδρά με την ισοκυανιούχα ένωση για να σχηματίσει μόρια ουρίας, τα οποία αρχικά βρίσκονται εντελώς διασκορπισμένα μέσα στο διάλυμα του μίγματος. Σε συγκεκριμένη συγκέντρωση ή μοριακό βάρος αυτά τα μόρια διαχωρίζονται και δημιουργούνται ως περιοχές πλούσιες σε σκληρή φάση (εικόνα 4.5 δεξί μέρος). Όταν η συγκέντρωση του νερού ξεπερνά τη διαλυτότητα του στο μίγμα που σχηματίζεται μεταξύ της πολυόλης, του ισοκυανικού και των άλλων πρόσθετων, σχηματίζονται διακριτά και σταθερά σταγονίδια νερού μέσα στο μίγμα [27]. Στη συνέχεια, αυτές οι περιοχές που έχουν υψηλή συγκέντρωση νερού, δημιουργούν τοπικά περιοχές με υψηλή συγκέντρωση σε ολιγομερή ουρίας. Μόλις προσεγγισθεί ένα συγκεκριμένο μοριακό βάρος , αυτές οι συγκεντρώσεις διαχωρίζονται σε μακροφασικά συσσωματώματα ουρίας [28] και έτσι

αναπτύσσεται μια τρίτη φάση αποτελούμενη από πλούσιες περιοχές σκληρής φάσης (οι περιοχές αυτές φαίνονται με τη μορφή σφαιρών στην εικόνα 4.5) .

Η συνεχής μαλακή πολυμορφική φάση προκύπτει όταν η αντίδραση πολυμερισμού, συνεχιστεί και μετά το σημείο που ξεκινάει η γελιοποίηση.

Τα μακροφασικά συσσωματώματα πολυ-ουρίας δεν συναντώνται σε ένα τυπικό αφρό υψηλής ελαστικότητας, όπου οι πολυόλες, που συνήθως χρησιμοποιούνται, περιέχουν πρωταρχικές ομάδες υδροξυλίων και οι χαμηλού μοριακού βάρους ουσίες δημιουργίας σταυροδεσμών ανταγωνίζονται το νερό στις αντιδράσεις που καταναλώνουν ισοκυανιούχες ενώσεις. Το νερό επιπλέον είναι εντελώς διαλυτό σε τέτοια μίγματα πολυόλης, ισοκυανικού και προσθέτων, με αποτέλεσμα τα ολιγομερή της πολυ-ουρίας να διανέμονται περισσότερο άναρχα στη συνεχή μαλακή. Συγκεκριμένα η πολυόλη αντιδρά νωρίτερα με το ισοκυανικό ώστε να προκύψουν προ-πολυμερη είδη. Αυτά τα είδη στην συνέχεια αντιδρούν με το νερό και τις ισοκυανιούχες ομάδες και αναπτύσσουν δομές σκληρής φάσης, και έπειτα συνδέονται με τη συνεχή φάση με αποτέλεσμα να εμποδίζουν την παραπέρα δημιουργία συσσωματωμάτων και τον διαχωρισμό φάσεων. Τα μόρια που βοηθούν στους σταυροδεσμούς, αντιδρούν με τα σκληρά στοιχεία για να αποκτήσουν επιπλέον μοριακό βάρος, αδιάσπαστη συμμετρία και να εμποδίσουν κάποιο δεσμό υδρογόνου μεταξύ των σκληρών στοιχείων.

Όταν η ποσότητα του νερού αυξάνεται, τα μεγέθη τόσο των περιοχών που είναι πλούσιες σε σκληρή φάση όσο και τα ιζήματα ουρίας πρέπει να αυξηθούν. Και οι δυο αυτές δομές θα συνεισφέρουν σε μια αύξηση της δυνατότητας του αφρού να αντέχει σε άσκηση εξωτερικού φορτίου. Η αποτελεσματικότητα και η διάρκεια της ιδιότητας αυτής να αντέχουν στην άσκηση αυτή, μπορεί όμως να διαφέρει μεταξύ αυτών των δυο τύπων δομών[33].

Μια επιπρόσθετη ενισχυμένη φάση μπορεί να παρουσιαστεί αν ο αφρός έχει υπολογισθεί ώστε να περιέχει πρόσθετα ξεχωριστά σωματίδια στην τελική μορφή του. Αποκλίσεις σε αυτή την πολυφασική μορφολογία μπορεί συχνά να υπάρξουν εξαιτίας της μεγάλης ποικιλίας φυσικών ιδιοτήτων που συναντώνται στους εύκαμπτους αφρούς πολυουρεθάνης.

5. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΑΦΡΩΝ

Η παρακάτω ακολουθία γεγονότων είναι μια απλή περιγραφή της διαδικασίας που συμβαίνει όταν γίνει ανάμιξη των υλικών, κατά την παραγωγή εύκαμπτων αφρών πολυουρεθάνης:

Μίξη

Σε πρώτη φάση τα υλικά αναμιγνύονται από έναν αναδευτήρα, όπου η καλή ανάδευση είναι απαραίτητη για μια καλή μίξη με στόχο την παραγωγή ομοιογενούς αφρού. Στη συνέχεια η σιλικόνη με ρόλο προσθετικό, βοηθά στην επίτευξη μιας καλής μίξης, δεδομένου ότι χαμηλώνει την τάση επιφάνειας της πολυόλης.

Εμπυρήνωση

Τα αέρια διόγκωσης που δημιουργούνται από τις αντιδράσεις διοχετεύονται στις αεροφυσαλίδες που δημιουργούνται μέσα στο υγρό και έτσι ξεκινά η εμπυρήνωση.Για να ξεκινήσει ο σχηματισμός του αφρού χρησιμοποιούνται διάφοροι τρόποι οι οποίοι εξασφαλίζουν τον ικανοποιητικό αριθμό φυσαλίδων.
Μετά από περίπου 10 δευτερόλεπτα τα αέρια διόγκωσης που δημιουργούνται (κυρίως παραγόμενο CO_2 ή κάποιος επιπλέον βοηθητικός παράγοντας διόγκωσης εάν χρησιμοποιείται) διαχέονται σε αυτές τις μικρές αεροφυσαλίδες και τις διευρύνουν δίνοντας στο μίγμα των συστατικών μια κρεμώδης εμφάνιση.Συνεπώς το διάστημα απ' το ξεκίνημα της ανάμιξης μέχρι και την μετατροπή του μίγματος σε κρέμα ονομάζεται κρεμοποίηση.

Διόγκωση

Καθώς παράγονται όλο και περισσότερα αέρια διόγκωσης, οι φυσαλίδες επεκτείνονται και ο αφρός αρχίζει να διογκώνεται. Πολύ σημαντικό ρόλο παίζει στο σημείο αυτό η ύπαρξη της σιλικόνης, αφού κρατάει σταθερό τον αριθμό των φυσαλίδων αποτρέποντας τις από τη συγχώνευση. Αξίζει να σημειωθεί ότι τώρα ο

αφρός καταλαμβάνει 30 έως 50 φορές περισσότερο όγκο από τον αρχικό όγκο του υγρού. Το πολυμερές μέρος του αφρού έχει αρχίσει να πήζει και να καταλήγει σε μια μορφή κυβικών κελιών(κυψελών), που περιέχουν τα αέρια, τα οποία έχουν λεπτά τοιχώματα και κάπως παχύτερες δοκούς(struts) κατά μήκος των άκρων των κελιών(cells).

Σπάσιμο κελιών

Η πίεση που δημιουργούν τα αέρια στο εσωτερικό των κελιών κάνει τα τοιχώματα των κελιών να μην μπορούν να τα συγκρατήσουν. Έτσι ο αφρός φθάνει σε ένα μέγιστο ύψος διόγκωσης και τα τοιχώματα σπάνε. Στο σημείο αυτό το πολυμερές έχει πλέον πήξει και ο αφρός μπορεί πια να σταθεί.

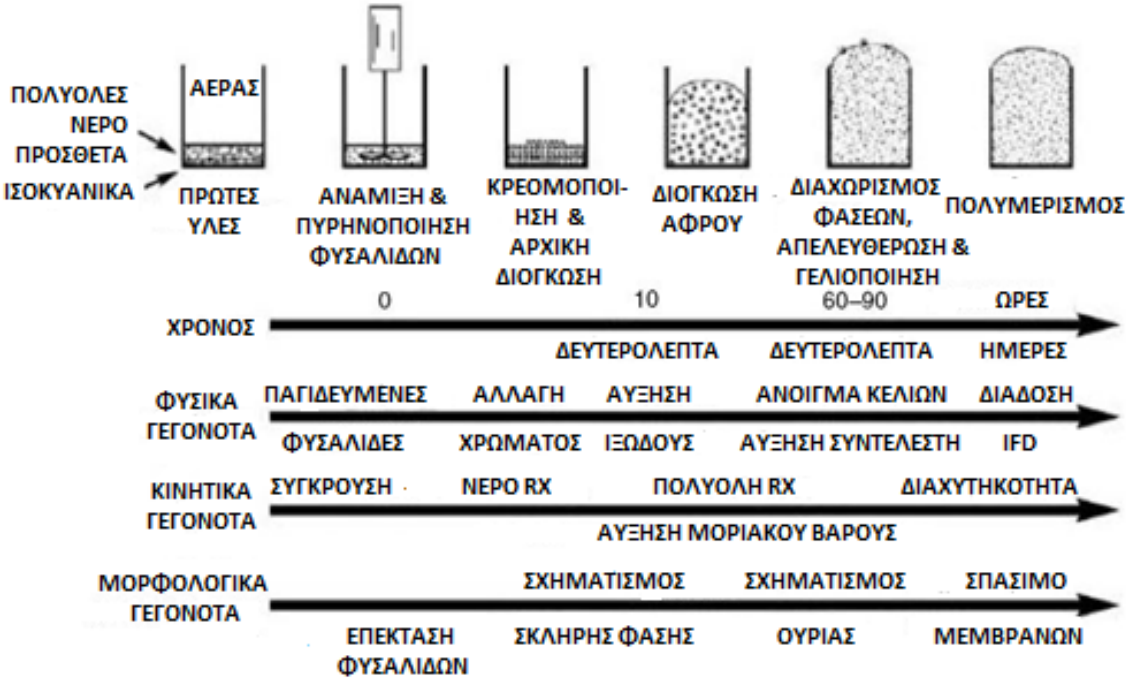
Δημιουργία πηκτώματος

Καθώς συνεχίζεται η διαδικασία του πολυμερισμού έχουμε τη δημιουργία του πηκτώματος περίπου τρία λεπτά από το ξεκίνημα της ανάμιξης.

Ωρίμανση

Κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης λαμβάνουν χώρα κάποιες αργές αντιδράσεις οι οποίες και προσδίδουν στον αφρό επιπλέον αντοχή. Ο αφρός αφήνεται να «ωριμάσει» περίπου 24 ώρες.

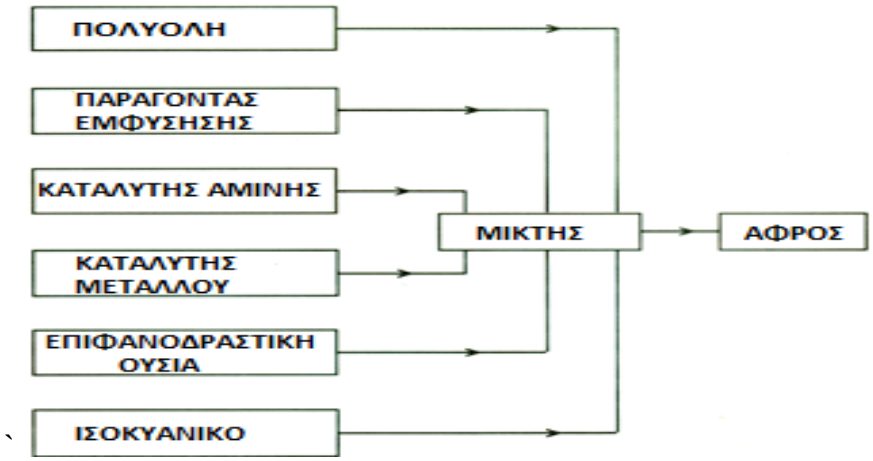
Στην παρακάτω εικόνα (εικόνα 5.1) φαίνονται οι φάσεις και τα γεγονότα που αναφέραμε προηγουμένως και λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια παραγωγής εύκαμπτου αφρού πολυουρεθάνης.



Εικόνα 5.1 : διαδικασία παραγωγής αφρού

6. ΤΡΟΠΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΥΚΑΜΠΤΩΝ ΑΦΡΩΝ ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗΣ

Οι εύκαμπτοι αφροί πολυουρεθάνης παράγονται με δύο τρόπους : είτε από μια ημισυνεχή παραγωγική διαδικασία (slabstock) είτε με μια τμηματική παραγωγική διαδικασία σε καλούπια [1]. Πλέον και οι δύο αυτές διαδικασίες ξεκινούν με την ίδια διαδικασία, , προσμετρώντας δηλαδή ξεχωριστά και χύνοντας ταυτόχρονα σε έναν θάλαμο αναμίξεως τα διαφορετικά συστατικά που χρειάζονται για την δημιουργία του αφρού. Αναπαράσταση της διαδικασίας γίνεται στην παρακάτω εικόνα (εικόνα 6,1).



Εικόνα 1 : Διαδικασία μίξης των υλικών

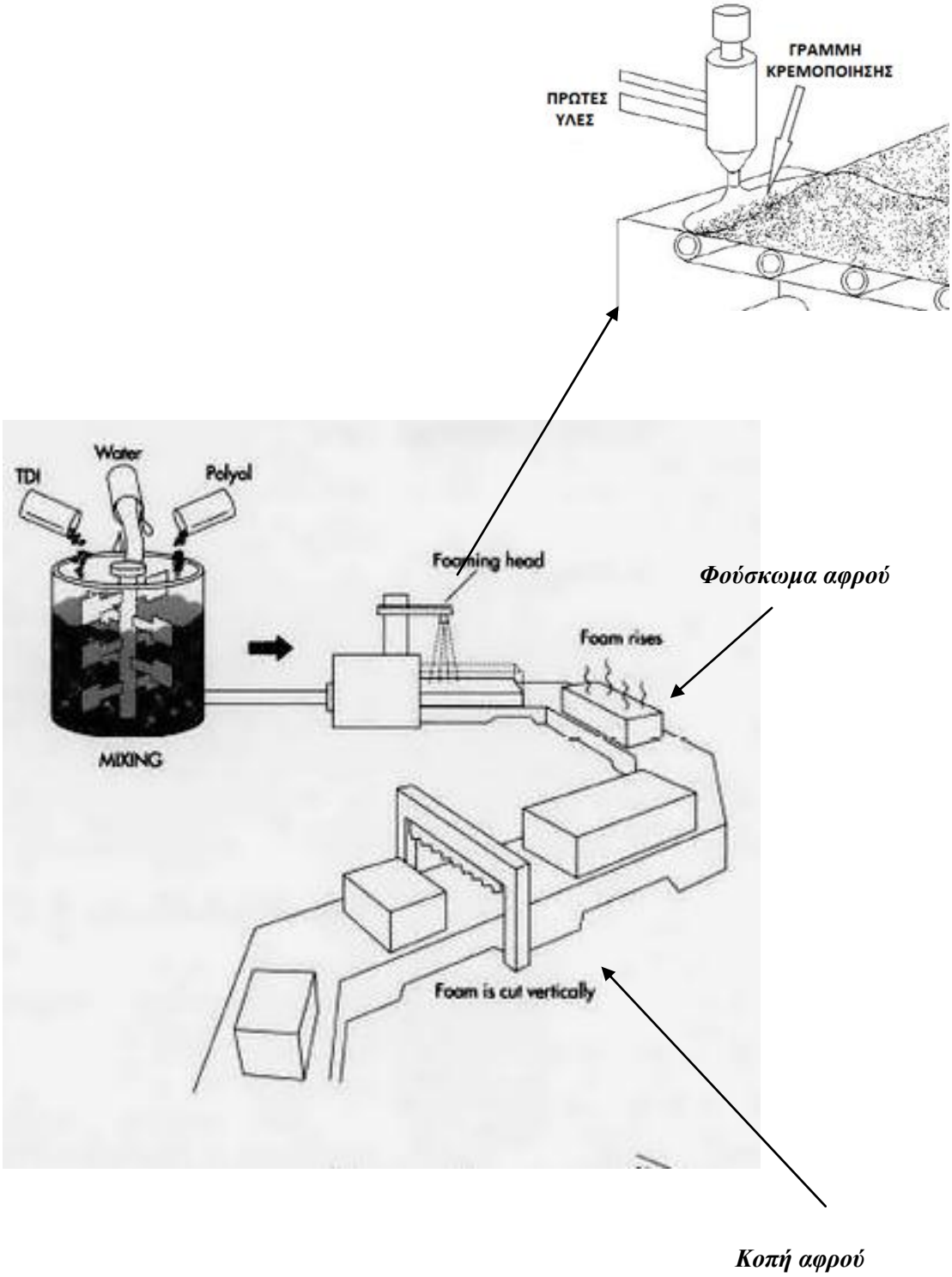
6.1 Ημισυνεχής παραγωγική διαδικασία (slabstock)

Στη συγκεκριμένη διαδικασία τα διάφορα συστατικά που οδηγούν στην δημιουργία του αφρού εκχύνονται και αναμιγνύονται σε μια εγκάρσια κεφαλή μίξης. Στη συνέχεια ψεκάζονται σε έναν κινούμενο διάδρομο, ο οποίος είναι καλυμμένος με

χαρτί. Οι αντιδράσεις δημιουργίας του αφρού που ακολουθούν έχουν ως αποτέλεσμα τον πολυμερισμό των αντιδρώντων του μίγματος. Από αυτές τις αντιδράσεις απελευθερώνεται επίσης ,όπως είδαμε, και διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο βοηθά τις φυσαλίδες που έχουν σχηματιστεί να αναπτυχθούν. Όταν οι παγιδευμένες φυσαλίδες που υπάρχουν στο αντιδρών μίγμα γίνονται αρκετά μεγάλες ώστε να μπορούν να διαχέουν το ορατό φως, παρατηρείται μια ορατή αλλαγή χρωματισμού. Η αλλαγή αυτή ονομάζεται κρεμοποίηση και παρατηρείται μερικά δευτερόλεπτα αφού χυθεί το μίγμα στον κινούμενο διάδρομο.

Στη συνέχεια, το μίγμα που αρχικά είναι υγρό και με μικρό πάχος, αρχίζει να φουσκώνει και να αποκτά ύψος. Όταν τα περισσότερα κελιά 'ανοίξουν', παρατηρείται ένα μικρό χαμήλωμα του ύψους στον παραγόμενο αφρό. Από αυτή τη στιγμή, το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να κινηθεί ελεύθερα μέσω των κελιών του αφρού, με αποτέλεσμα ο αφρός να αποκτά το τελικό ύψος. Έπειτα από μικρό χρονικό διάστημα ο αφρός είναι έτοιμος να κοπεί σε μεγάλα ορθογώνια κομμάτια και να αποθηκευθεί για τουλάχιστον 24 ώρες. Αυτό επιτρέπει στον παραγόμενο αφρό να ωριμάσει πριν από την κοπή και χρησιμοποίηση του. Η ωρίμανση του αφρού είναι απαραίτητη για να αποκτήσει το τελικό προϊόν τις ιδιότητες του.

Παρακάτω δίνεται μια τυπική απεικόνιση της διαδικασίας παραγωγής όπως περιγράφηκε.

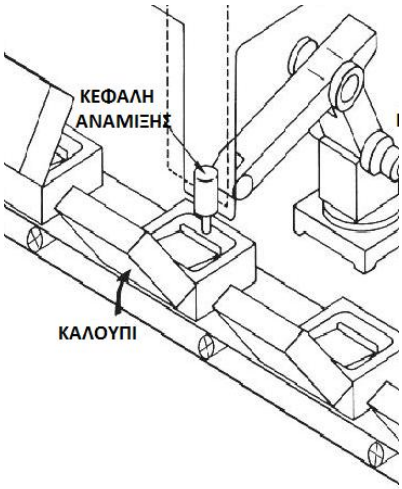


Εικόνα 6.2 :Τυπική διαδικασία Slabstock

6.2 Μέθοδος Παραγωγή σε καλούπια (Molding)

Μια άλλη διαδικασία παραγωγής εύκαμπτου αφρού πολυουρεθάνης είναι η τμηματική παραγωγή σε καλούπια. Η λογική της συγκεκριμένης μεθόδου είναι ότι εφόσον ο αφρός πολυουρεθάνης πριν πάρει την τελική του μορφή έχει υγρή μορφή μπορούμε σε αυτή τη φάση να τον βάλουμε σε καλούπια ώστε όταν διογκωθεί να έχει το σχήμα που θέλουμε. Αυτή η μέθοδος είναι ιδιαίτερα χρήσιμη, όπως γίνεται κατανοητό, όταν το προϊόν έχει μια σύνθετη μορφή, παραδείγματος χάριν τα καθίσματα αυτοκινήτων και τα προσκέφαλα των καθισμάτων.

Στην εικόνα 6.3 φαίνεται μια τυπική γραμμή παραγωγής με καλούπια.



Εικόνα 6.3: Γραμμή παραγωγής με καλούπια

7. ΒΑΣΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΕΥΚΑΜΠΤΩΝ ΑΦΡΩΝ ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗΣ

Υπάρχουν τέσσερις κύριοι τύποι εύκαμπτων αφρών πολυουρεθάνης οι οποίοι αναλύονται παρακάτω Κάθε τύπος έχει διαφορετικά χαρακτηριστικά στην μείωση-άμβλυνση των εξωτερικών φορτίων ανάλογα για τις εφαρμογές που προορίζεται ο κάθε παραγόμενος αφρός.

7.1 Συμβατικοί αφροί

Οι Συμβατικοί αφροί μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις γενικούς βαθμούς σκληρότητας όπως φαίνεται στον πίνακα 7.1. Η σκληρότητα καθορίζεται από την εκτροπή σε μια συγκεκριμένη ασκούμενη δύναμη του αφρού, η οποία μπορεί να ελεγχθεί με την αλλαγή σε ποσότητες ορισμένων συστατικών του αφρού. Οι περισσότεροι αφροί που παράγονται περιλαμβάνονται σε αυτή την κατηγορία, και το μεγαλύτερο μέρος των πληροφοριών αναφέρονται σε αυτή την κατηγορία αφρών.

ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΑΦΡΟΥ	ΕΥΡΟΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ lb/ft^3	ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ, IFD $lb/50in^2$
ΥΠΕΡ-ΜΑΛΑΚΟΣ	1.0-1.8	10-20
ΜΑΛΑΚΟΣ	1.0-1.5	20-30
ΜΕΣΟΣ	1.2-1.4	30-40
ΣΚΛΗΡΟΣ	1.2-3.0	>40

Πίνακας 7.1: Βαθμός σκληρότητας για συμβατικούς εύκαμπτους αφρούς slabstock

7.2 Αφρός υψηλής-ελαστικότητας

Οι αφροί υψηλής-ελαστικότητας αρχικά σχεδιάζονταν για να προσφέρουν ενισχυμένα χαρακτηριστικά στήριξης. Λόγω του κόστους κατασκευής τους η χρήση τους είναι περιορισμένη και συνήθως σε υψηλής ποιότητας και απόδοσης προϊόντα.

7.3 Αφροί με υλικά πλήρωσης-πρόσθετα

Αυτοί οι αφροί χρησιμοποιούν ανόργανα υλικά πληρώσεως ως πρόσθετα για να αυξήσουν την πυκνότητα αφρού και να βελτιώσουν την αντοχή τους σε εξωτερικό φορτίο. Τα χαρακτηριστικά αυτών των αφρών συχνά οδηγούν στην αντίληψη ότι είναι προϊόντα υψηλής ποιότητας. Εντούτοις, αυτή η αντιληπτή βελτίωση της ποιότητας οδηγεί συνήθως σε αισθητή μείωση του μέτρου ελαστικότητας, της επιμήκυνσης, αντοχής σε θραύση και ίσως μια μακροπρόθεσμη μείωση στην αντοχή σε κόπωση.

7.4 Αφροί με αντοχή σε υψηλά φορτία

Σε αυτούς τους αφρούς ενσωματώνεται graft πολυόλη στα συστατικάτους ώστε να επιτευχθεί αύξηση στη σκληρότητα του αφρου. Οι αφροί σε αυτή την κατηγορία συνηθέστερα χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υποστρωμάτων για τάπητες/χαλιά στη Βόρεια Αμερική. Επίσης, οι αφροί αυτοί είναι χρήσιμοι σε συνθήκες χαμηλής πίεσης (υψηλό υψόμετρο) και για ειδικές εφαρμογές όπως είναι η δημιουργία συσκευασιών.

8. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΠΟΙΟΤΗΤΟΣ ΑΦΡΩΝ

8.1 Μέτρηση Πυκνότητας

Το αποτέλεσμα της μέτρησης πυκνότητας είναι η πυκνότητα του διαφαινόμενου υλικού, του τελικού σχηματισμένου αφρού, και όχι η πυκνότητα του πραγματικού πολυμερούς.

Στη μέτρηση πυκνότητας, ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα μετριέται προσεκτικά και ζυγίζεται ακριβώς. Η πυκνότητα, που αναφέρεται κανονικά σε χιλιόγραμμα ανά κυβικό μέτρο(Kg/m^3) είναι απλά το βάρος των δειγμάτων που διαιρείται με τον όγκο του.

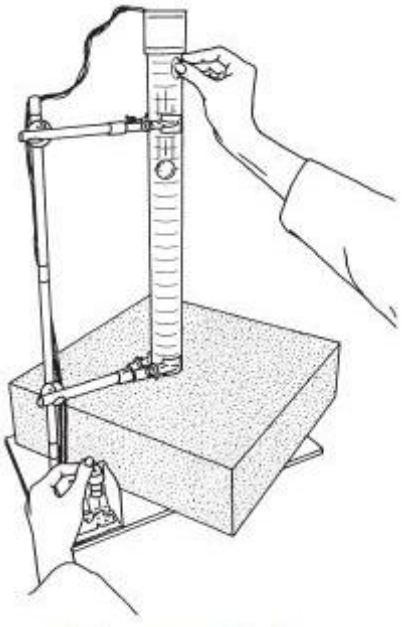
Η πυκνότητα είναι μια σημαντική ιδιότητα των αφρών κυρίως επειδή, ενώ όλες οι άλλες ιδιότητες είναι σταθερές, αυτή είναι συγγραμμική με τη συμπιεστική και εφελκυστική δύναμητου αφρού. Είναι ενδιαφέρον όμως να σημειωθεί ότι δεν είναι συγγραμμική με το μέγεθος των κυψελών που εμφανίζονται στον αφρό. Η πυκνότητα αποτελεί επίσης τον καλύτερο δείκτη για την ανθεκτικότητα και την ποιότητα του αφρού, αλλά δεν συσχετίζεται με τη σκληρότητα..

Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό γνώρισμα ενός κυψελοειδούς στερεού είναι η σχετική πυκνότητά του, ρ^*/ρ_s. όπου αυτή υπολογίζεται από το ρ^* που είναι η πυκνότητα του κυψελοειδούς υλικού και διαιρείται με την πυκνότητα του στερεού από το οποίο είναι φτιαγμένοι οι τοίχοι του κυψελοειδούς υλικού, ρ_s. Η τιμή του ρ_s για την εύκαμπτη αφρώδη πολυουρεθάνη είναι περίπου 1200 Kg/m^3[38].

8.2 Ελαστικότητα-Αναπήδηση (Resilience)

Η ελαστικότητα είναι ένα μέγεθος που μετριέται για να συμβάλει στην άνεση και την στήριξη των αφρών στις περαιτέρω χρήσεις τους. Η ελαστικότητα ενός αφρού μετριέται σε μια διαδικασία αναπήδησης σφαιρών (εικόνα 8.1). Η διαδικασία αυτή αποτελείται από τη ρίψη μιας μεταλλικής σφαίρας σε ένα δείγμα αφρού, από

προκαθορισμένο ύψος και μετριέται οπτικά το ύψος της αναπήδησης στην χαρακτηριστική διαδικασία δοκιμής[34].



Εικόνα 8.1 : Μετρήσεις resilience

Η τιμή της ελαστικότητας μετριέται επί τοις 100 ποσοστό της αναπήδησης ως προς το αρχικό ύψος ρίψης, όπως δίνεται από την εξίσωση 1.[35]

$$\mathrm{R} = \frac{h_{reb}}{h_d} x100\% \qquad \textbf{(1)}$$

Οι αφροί πολυουρεθάνης με υψηλή ελαστικότητα (ανθεκτικότητα) δίνουν την αίσθηση του ζωντανού αφρού, αφού έχουν ‘άμεση αντίδραση’. Οι αφροί πολυουρεθάνης με χαμηλή ελαστικότητα (ανθεκτικότητα) δίνουν την αίσθηση του νεκρού και του πολτώδους (mushy). Και τα δύο είδη αφρών έχουν τον ρόλο τους, ανάλογα με την τελική χρήση ενός προϊόντος.

8.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (scanning electron microscopy – SEM) είναι μια από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1,000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2μm. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί περίπου όπως ένα οπτικό μικροσκόπιο, με τη διαφορά ότι το πρώτο, προκειμένου να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα, χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιάσουν όπως και τα φωτεινά κύματα, αλλά σε μικρότερη επιφάνεια . Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σχετικά με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτινών X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση υλικού. Επομένως, το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση της μικροδομής στερεών δειγμάτων και δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης.

Η βασική αρχή λειτουργίας του πειράματος περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων της δέσμης , τη διάμετρο της δέσμης , την ταχύτητα και την ενέργεια των ηλεκτρονίων και το είδος του δείγματος.

Τα ηλεκτρόνια της δέσμης, αφού διεισδύσουν στο δείγμα ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Στην περίπτωση της ελαστικής σκέδασης, τα ηλεκτρόνια συγκρούονται ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους (κρατούν ένα ποσοστό 50% έως 80% της αρχικής ενέργειας). Τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία 180° λέγονται οπισθοσκεδαζόμενα, έχουν μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο

βάθος από το δείγμα. Επομένως, η αλλαγή του ποσοστού των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων δίνει διαφοροποίηση στην εικόνα ανάλογα με τον ατομικό αριθμό.

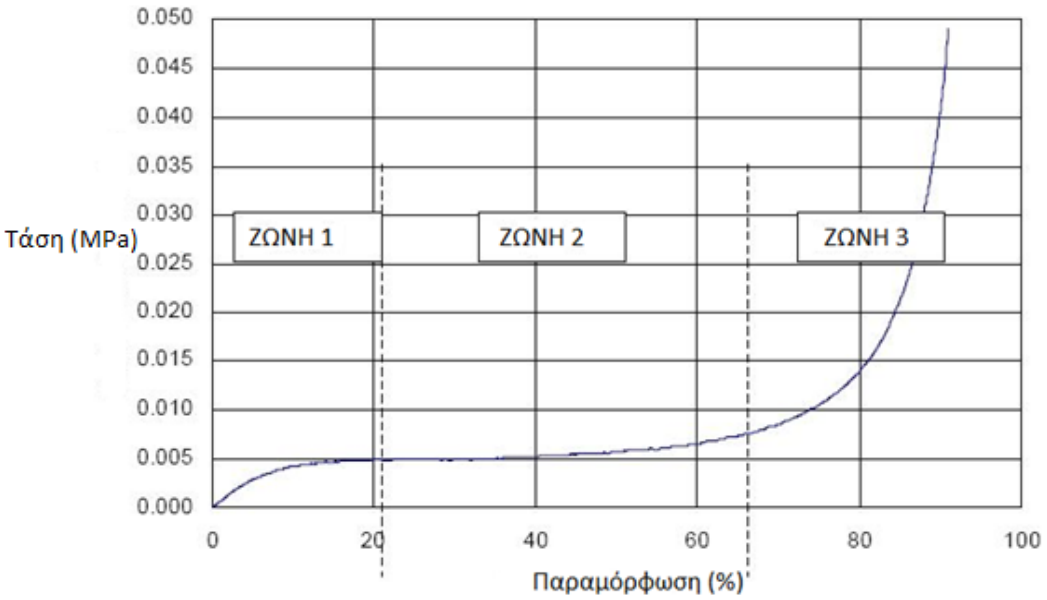
Οι βαρύτερες φάσεις φαίνονται λαμπρότερες από τις ελαφρύτερες. Με τον τρόπο αυτό παίρνουμε πληροφορίες για την σύσταση του δείγματος. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο SEM είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και το σύστημα κενού.

9. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΦΡΩΝ

9.1 Ερμηνεία ζωνών στην καμπύλη τάσης –παραμόρφωσης

Ο πιο συνήθης τρόπος παραμόρφωσης στους αφρούς είναι εφαρμόζοντας συμπίεση(θλίψη) λόγω του γεγονότος ότι οι αφροί συνήθως δεν αντέχουν την φόρτιση σε εφελκυσμό ή διάτμηση.

Η χαρακτηριστική καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης σε αφρό που έχει υποστεί θλίψη φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 9.1 : χαρακτηριστική καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης σε αφρό που έχει υποστεί θλίψη

Στο διάγραμμα 9.1 διακρίνουμε τρεις ζώνες [1]:

- Ζώνη 1: αρχική περιοχή που ξεκινάει η διαρροή
- Ζώνη 2: επίπεδη περιοχή συμπίεσης-πλατό
- Ζώνη 2: περιοχή πυκνοποίησης

Στην αρχική περιοχή (ζώνη 1), οι αφροί συνήθως παρουσιάζουν μια μορφή ακαμψίας, που προκύπτει από την αντοχή-δύναμη του υλικού της μήτρας του αφρού. Μετά την διαρροή , τα αέρια που υπάρχουν στον αφρό επηρεάζονται. Στους ανοικτούς αφρούς (open cell foams), το αέριο που εμπεριέχεται στα κελιά, βγαίνει από τον αφρό μέσω των ανοικτών πόρων ή κυψελών. Στους κλειστούς αφρούς (closed cell foams), το αέριο συμπιέζεται.

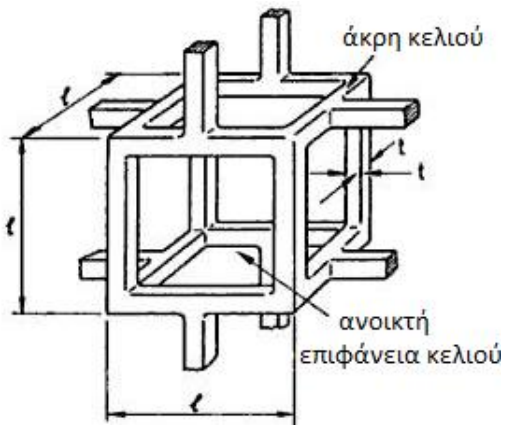
Για να απελευθερωθεί το αέριο στην ατμόσφαιρα πρέπει να σπάσουν τα τοιχώματα των κελιών κάτι που συμβαίνει όταν μεγαλώσει πολύ η πίεση του αερίου. Συνέπεια αυτού είναι η μη ανακτήσιμη ζημιά του υλικού. Όταν όλα τα κελιά-κυψέλες σπάσουν είτε καταρρεύσουν, αρχίζει η συμπύκνωση-πυκνοποίηση, όπου ο αφρός αρχίζει πλέον να συμπεριφέρεται περισσότερο σαν ελαστομερές πολυμερές, σύμφωνα με την σχέση τάση-παραμόρφωσης που χαρακτηρίζει το υλικό της μήτρας.

9.2 Η γραμμική ελαστικότητα σύμφωνα με Gibson-Ashby

‘Ενας ισοτροπικός αφρός μπορεί να περιγραφεί από δύο χαρακτηριστικά μεγέθη. Αυτά μπορεί να είναι το μέτρο ελαστικότητας E ή το μέτρο διάτμησης G ή το μέτρο διόγκωσης K ή ο λόγος poisson ν. Αφροί που δεν είναι ισοτροπικοί χρειάζονται για να περιγραφούν περισσότερα μεγέθη.

Ο μηχανισμός της γραμμικής ελαστικότητας εξαρτάται από την κατάσταση των κελιών(ανοιχτά ή κλειστά).Η δομή των ανοιχτών αφρών, στην απλούστερη μορφή, μπορεί να περιγραφεί από ένα μοντέλο που περιλαμβάνει ένα σύστημα κύβων(κυβική διάταξη) με μέλη(κυψέλες) μήκους l και διάμετρο t όπως φαίνεται στην εικόνα 9.2 Στην πραγματικότητα βέβαια η δομή των αφρών είναι πολύ πιο σύνθετη απ’ ότι παρουσιάζεται στην εικόνα.

.



Εικόνα : 9.2: Κυβικό μοντέλο ενός ανοικτού κελιού αφρού

Η σχετική πυκνότητα ρ^*/ρ_s , και η ροπή αδράνειας I συνδέονται με τις διαστάσεις *t, l* με τις παρακάτω σχέσεις:

$$\frac{\rho^*}{\rho^s} \propto \left(\frac{t}{l}\right)^2 \quad \textbf{(2)}$$

$$I \propto t^4 \quad \textbf{(3)}$$

Το μέτρο ελαστικότητας του Young για τους αφρούς υπολογίζεται από την γραμμικά ελαστική απόκλιση μιας δοκού μήκους l, η οποία φορτίζεται στο μέσο της από μία δύναμη F. Στην κλασική θεωρία της ελαστικής δοκού η απόκλιση(εκτροπή) δ, δίνεται συναρτήσει του Fl3/EsI, όπου Es είναι το μέτρο ελαστικότητας του Young του υλικού της δοκού. Όταν μονοαξονική φόρτιση εφαρμόζεται στον αφρό έτσι ώστε στην κάθε άκρη του κελιού να μεταφέρεται μια δύναμη *F*, τότε η άκρη κάμπτεται, και η γραμμική ελαστική απόκλιση της δομής είναι συνολικά ανάλογη του Fl^3/E_sI. Καταλήγουμε ότι το μέτρο ελαστικότητας του Young για τους αφρούς προκύπτει από την εξίσωση:

$$\mathrm{E}^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{C_1 E_s I}{l^4} \quad \textbf{(4)}$$

και στη συνέχεια από τις εξισώσεις 2 και 3 προκύπτει η εξίσωση 5 :

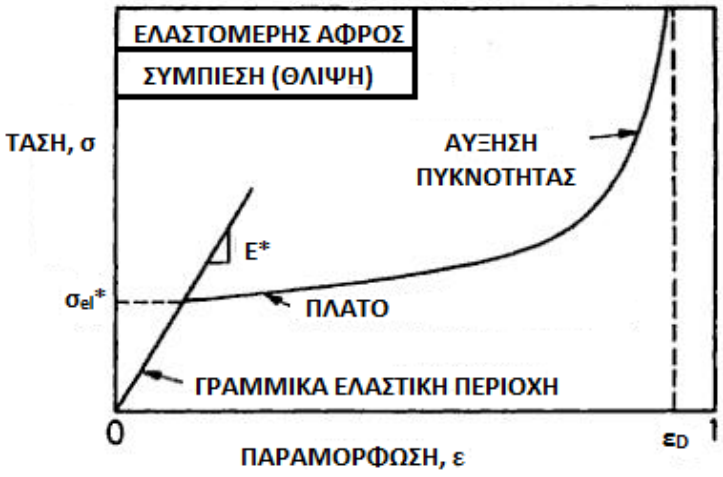
$$\frac{E^*}{E_s} = C_1 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^2 \quad \textbf{(5)}$$

όπου C_1 περιλαμβάνει όλες τις γεωμετρικές σταθερές της αναλογικότητας.

Τα πράγματα αλλάζουν λίγο για το μέτρο ελαστικότητας στις μικρές παραμορφώσεις. Δεδομένου ότι η ελαστική παραμόρφωση αυξάνεται, η αξονική φόρτιση (P) στην άκρη του κελιού αυξάνεται επίσης. Εάν η P φθάσει την τιμή του φορτίου του Euler, για την άκρη του κελιού, τότε αυτό κάμπτεται. Αλλά λίγο πριν καμφθεί, το αξονικό φορτίο εκεί ασκεί μια πρόσθετη δύναμη στην ήδη καμπτόμενη άκρη. Στη συμπίεση(compression) η αλληλεπίδραση αυτή δοκούς-στήλης(beam-column), χαμηλώνει το μέτρο ελαστικότητας, E, ενώ στον εφελκυσμό(tension) το αυξάνει. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το κομμάτι της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης που ονομάζουμε γραμμικά ελαστικό τελικά να μην είναι στην πραγματικότητα γραμμικό, αλλά να έχει μια μορφή καμπύλης με τα κοίλα προς τα κάτω. Συνεπώς, το μέτρο ελαστικότητας του Young, E*, όταν μετριέται σε απόλυτη παραμόρφωση είναι μικρότερο στην συμπίεση απ' ότι όταν μετριέται στον εφελκυσμό.

9.3 Η μη γραμμική ελαστικότητα και πυκνοποίηση σύμφωνα με Gibson-Ashby

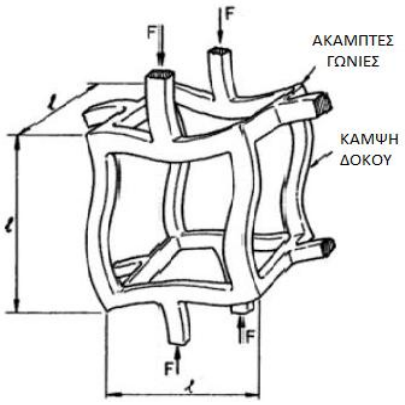
Η γραμμικά ελαστική περιοχή είναι περιορισμένη σε μικρές παραμορφώσεις γύρω στο 5% . Οι ελαστομερείς αφροί μπορούν να συμπιεστούν ή να εφελκυστούν περισσότερο από αυτό το ποσοστό και αυτή η παραμόρφωση παρόλο που είναι ακόμα αντιστρέψιμη, δεν είναι γραμμική. Κατά τη θλίψη η καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης δείχνει ένα εκτεταμένο πλατό στην τάση, σ^*_{el}. Η τιμή αυτή σηματοδοτεί το ξεκίνημα της κατάρρευσης του αφρού.



Εικόνα 9.3 : Τυπική καμπύλη τάσης –παραμόρφωσης σε έναν ανοικτό αφρό

Η ελαστική κατάρρευση(elastic collapse) στους αφρούς, συμβαίνει λόγω κάμψης των τοιχωμάτων των κελιών. Η τάση στην οποία επέρχεται ελαστική κατάρρευση και η συμπεριφορά του αφρού μετά την κατάρρευση εξαρτάται παρά πολύ από το αν ο αφρός αποτελείται από ανοιχτά κελιά ή από κλειστά κελιά. Οι αφροί που αποτελούνται από ανοιχτά κελιά, όπως είναι οι πολυουρεθάνες, καταρρέουν σε ένα σχεδόν σταθερό φορτίο, το οποίο τελικά εμφανίζει ένα μακροχρόνιο πλατό στην καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης κατά την διάρκεια θλίψης.

Ασκώντας φορτίο με την μορφή θλίψης σε έναν ελαστομερικό αφρό με ανοικτά κελιά, τότε οι άκρες των κελιών στην αρχή λυγίζουν και στη συνέχεια κάμπτονται.(εικόνα 9.4)



Εικόνα 9.4 : Ελαστική κάμψη σε δοκούς ενός ανοικτού αφρού

Το κρίσιμο φορτίο στο οποίο οι άκρες του κελιού, μήκους *l*, μέτρου ελαστικότητας E_s και ροπής αδράνειας I, κάμπτονται δίνεται από τον τύπο του Euler:

$$F_{crit} = \frac{n^2 \pi^2 E_s I}{l^2} \quad \textbf{(6)}$$

Ο παράγοντας n^2 περιγράφει τον βαθμό περιορισμού που υπάρχει στα τελειώματα της στήλης.). Η τάση στην οποία συμβαίνει αυτό, σ^*_{el} , δίνεται από τον τύπο:

$$\sigma^*_{el} \propto \frac{F_{crit}}{l^2} \propto \frac{E_s I}{l^4} \quad \textbf{(7)}$$

Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις 3 και 4 καταλήγουμε:

$$\frac{\sigma^*_{el}}{E_s} = C_4 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^2 \quad \textbf{(8)}$$

όπου το C_4 περιλαμβάνει όλες τις σταθερές της αναλογικότητας.

Οι Gibson και Ashby (1982) εξέτασαν κάποιους πρόσθετους συνδυασμούς της γεωμετρίας που προκύπτουν όταν η πυκνότητα δεν είναι μικρή και βρήκαν κάποια ελαφρώς τροποποιημένα αποτελέσματα, εξίσωση 9:

$$\frac{\sigma^*_{el}}{E_s} = C_4' \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^2 \left(1 + \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^{1/2} \right)^2 \quad \textbf{(9)}$$

Β. Πειραματικό Μέρος

10. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

10.1 Εισαγωγή

Στην εργασία αυτή, οι εύκαμπτοι αφροί πολυουρεθάνης που χρησιμοποιούνται ανήκουν όλοι στην κατηγορία αφρών με υψηλή αντοχή σε εξωτερικό φορτίο (high load bearing foams). Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος, ο διαχωρισμός των αφρών σε κατηγορίες οφείλεται στην διαφορά τους στις πρώτες ύλες και πιο συγκεκριμένα την διαφορετικής φύσης πολυόλη που χρησιμοποιείται στην συνταγή για την παρασκευή των αφρών. Οι διαφορετικού είδους πολυόλες επηρεάζουν την φύση και τις τελικές ιδιότητες του αφρού που παρασκευάζεται. Η κατηγορία αφρών με υψηλή αντοχή σε εξωτερικό φορτίο αποτελείται από αφρούς οι οποίοι ενσωματώνουν graft πολυόλη στην παραγωγή τους, ώστε να επιτευχθεί αύξηση στη σκληρότητα του αφρού. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι οι αφροί αυτοί είναι χρήσιμοι σε συνθήκες χαμηλής πίεσης και για ειδικές εφαρμογές όπως είναι η δημιουργία συσκευασιών.

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν παρασκευάσθηκαν σε μηχανή συνεχόμενης παραγωγής τύπου Slabstock. Στον πίνακα που ακολουθεί βλέπουμε κάποια χαρακτηριστικά των αφρών αυτών:

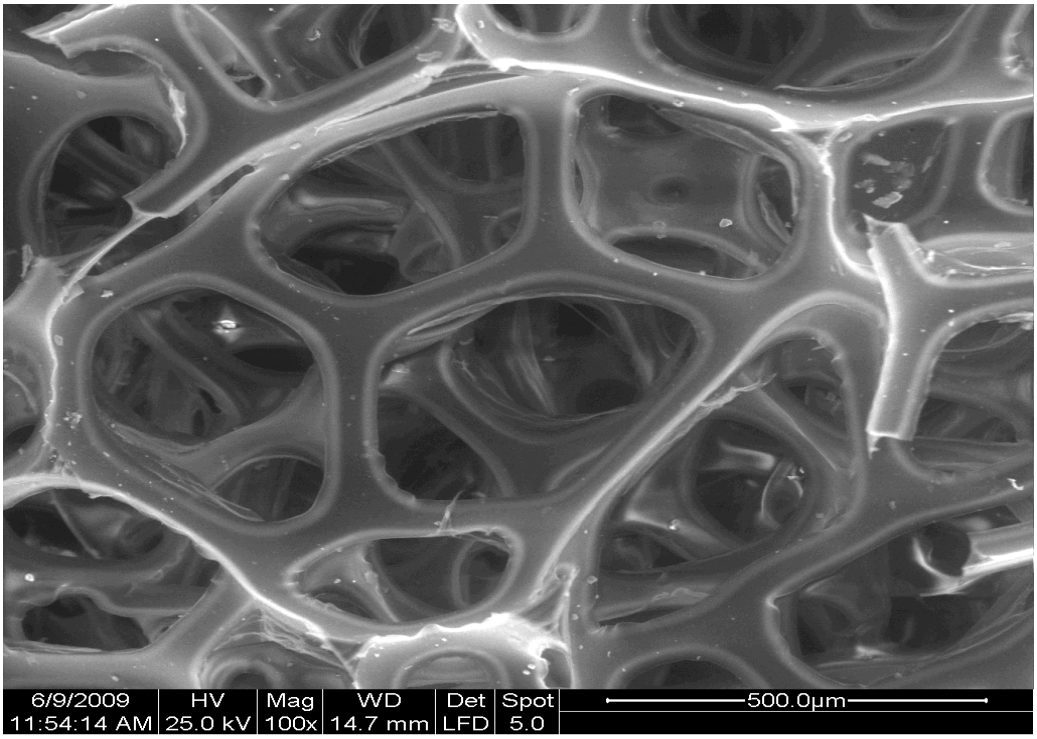
Δοκίμια	**Χρώμα**	**Πυκνότητα** (Kg/m^3)	**Resilience** (%)
A1	Γκρι ανοιχτό	17	40
A2	Άσπρο	23	44
A3	Μπλε	28	46
A4	Γκρι σκούρο	33	49
A5	Κίτρινο	26	50

Πίνακας 10.1: Χαρακτηριστικά δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν

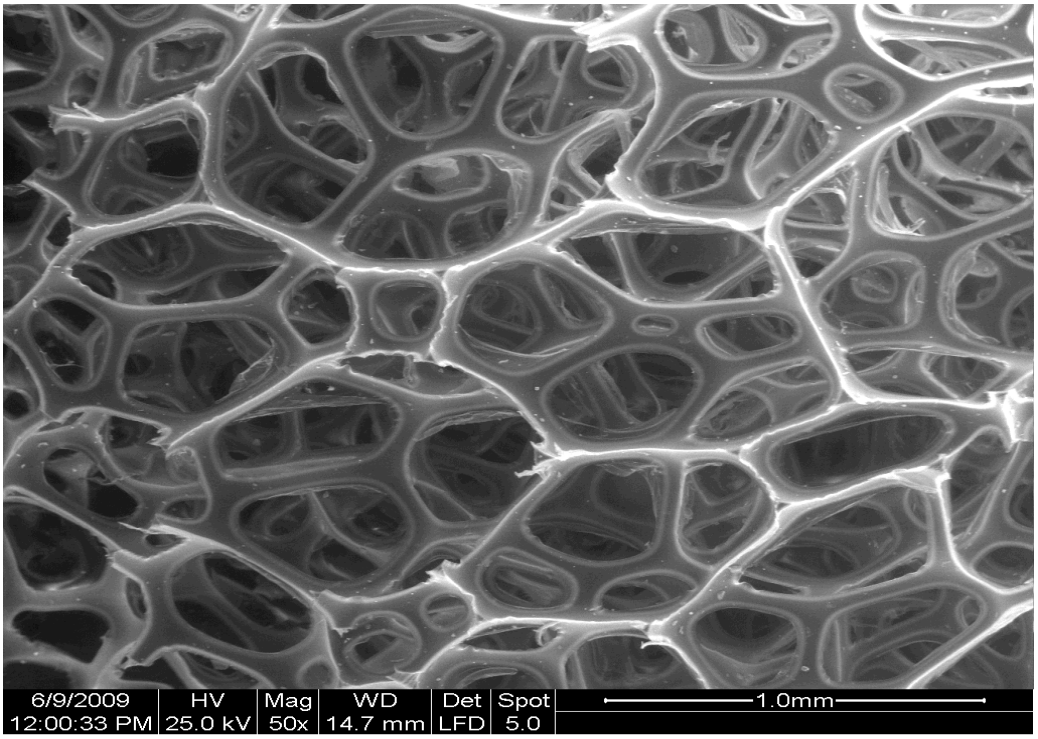
10.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Στην συγκεκριμένη παράγραφο παραθέτονται φωτογραφίες μικροδομής δοκιμίων αφρού σε δύο ποσοστά μεγέθυνσης (50x και 100x). Για τη λήψη των φωτογραφιών χρησιμοποιήθηκε το όργανο Quanta 200 της εταιρείας FEI συνδυασμένο με φασματόμετρο ακτινών X ενεργειακής διασποράς (EDAX). Το όργανο επιτυγχάνει μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 100,000x με διακριτική ικανότητα 6 nm. Χρησιμοποιεί νήμα βολφραμίου σαν πηγή ηλεκτρονίων, διαθέτει ένα Schottky field emission gun (FEG) για βέλτιστη χωρική ανάλυση και δύο δειγματοφορείς, έναν διαμέτρου 2cm και έναν διαμέτρου 5cm, των οποίων η κίνηση στους άξονες x, y και z ελέγχεται ηλεκτρονικά. Το όργανο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υψηλό κενό (high-vacuum mode, HV), χαμηλό κενό (low-vacuum mode, LV) και σε περιβάλλον (Enviromental SEM (ESEM) mode). Αυτό δίνει τη δυνατότητα μελέτης δοκιμιών σε πιέσεις μέχρι και 5 Torr. Διαθέτει τρεις διαφορετικούς ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων (ETD, LFD, GED), έναν ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SSED) και έναν ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς σκίνων X (EDX). Διαθέτει ακόμη οθόνη τεσσάρων πλαισίων τα οποία παρακολουθούνται ταυτόχρονα και σε κάθε πλαίσιο παρουσιάζονται ξεχωριστά η επιφάνεια του δείγματος από τον ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων, η κατανομή των φάσεων από τον ανιχνευτή των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, μια μικτή εικόνα μορφολογίας και κατανομής φάσεων και μια «ζωντανή» εικόνα από το θάλαμο του δείγματος μέσω κάμερας. Παράλληλα υπάρχει δεύτερος υπολογιστής με ξεχωριστή οθόνη στην οποία παρουσιάζονται αποτελέσματα της ακτινοανάλυσης με το λογισμικό EDAX Genesis.

Στις εικόνες 10.1 , 10.2 φαίνεται η μικροδομή του αφρού A3, ο οποίος όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι ένας αφρός υψηλής αντοχής σε εξωτερικό φορτίο. Διακρίνεται η ξεκάθαρη ομοιομορφία των κυψελών στο σύνολο της δομή του αφρού αλλά και η σχεδόν παντελής έλλειψη κλειστών κελιών. Ειδικότερα, ο αφρός είναι πλήρως δικτυωμένος και δεν υπάρχουν πουθενά τοιχώματα (μεμβράνες) μεταξύ των κελιών.



Εικόνα 10.1: Δομή αφρού A3 σε μεγέθυνση 50x



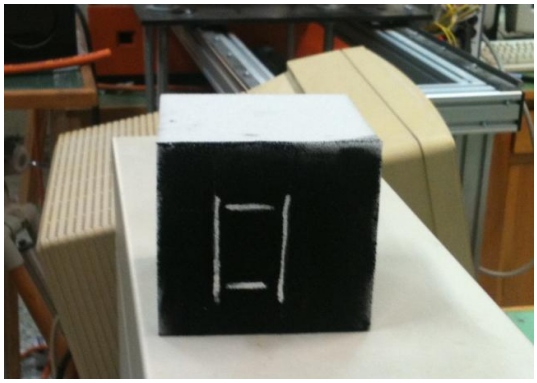
Εικόνα 10.2: Δομή αφρού A3 σε μεγέθυνση 100x

10.3 Περιγραφή πειραμάτων θλίψης

Τα πειράματα που έγιναν για την εργασία αυτή είναι πειράματα θλίψης σε εύκαμπτους αφρούς. Η μηχανή που χρησιμοποιήθηκε είναι μια τύπου Instron 1121, με μέγιστο φορτίο 1tn. Χρησιμοποιήθηκε επίσης για τα πειράματα ένα μηκυνσιόμετρο τύπου laser extensometer. Ο τρόπος λειτουργίας του laser αυτού είναι ο εξής: μια δέσμη του laser πέφτει πάνω σε έναν περιστρεφόμενο καθρέφτη και σαρώνει τις διαφορετικές ζώνες που έχουν σχεδιαστεί στο δοκίμιο. Στη συνέχεια η δέσμη ανακλάται και το σήμα της μετατρέπεται με κατάλληλο λογισμικό σε εκατοστιαία παραμόρφωση της αντίστοιχης ζώνης.

Όλα τα δοκίμια των εύκαμπτων αφρών πολυουρεθάνης που εξετάστηκαν είχαν διαστάσεις 10cm x10cm x10cm. Η συμπίεση των δοκιμίων έγινε μέχρι το 60% του αρχικού τους ύψους και με ταχύτητα φόρτισης 10mm/min. Το πείραμα ολοκληρώνεται με την σταδιακή αποφόρτιση του δοκιμίου, με την ίδια ταχύτητα.

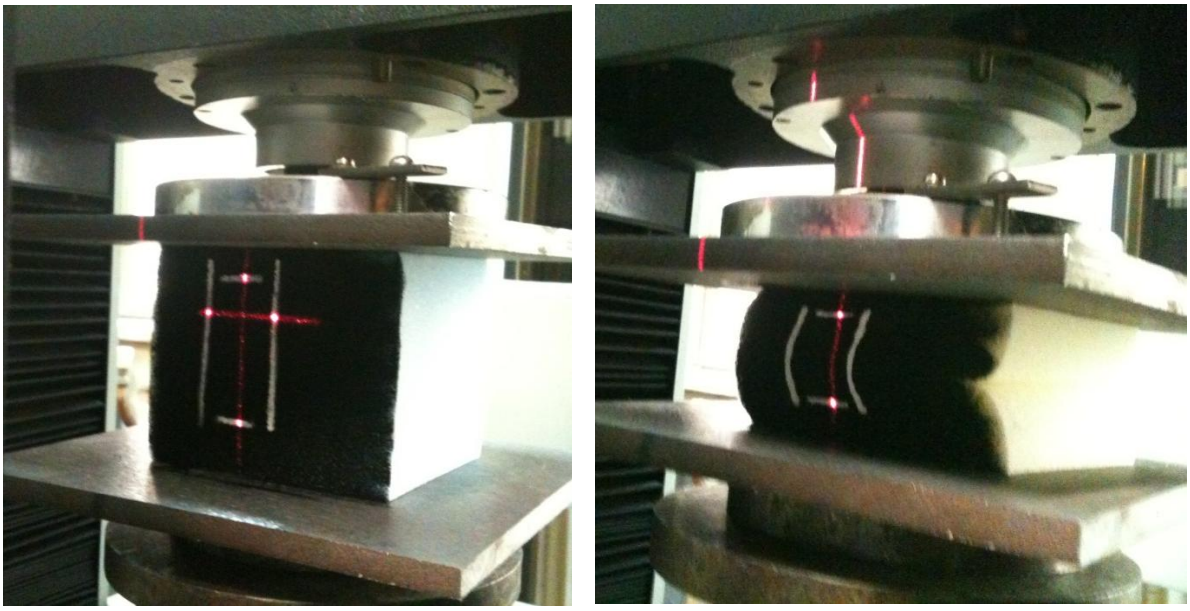
Για να επιτευχθεί η καταγραφή της αλλαγής των διαστάσεων του δοκιμίου λόγω της θλίψης που του επιβάλλεται ανάμεσα τις πλάκες της μηχανής στο κάθε δοκίμιο πρέπει να γίνει μία επεξεργασία τα αποτελέσματα της οποίας φαίνονται στην εικόνα 10.3. Αναλυτικά, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αρχικά χρωματιζόταν με μαύρη μπογιά η μια έδρα του αφρού και στη συνέχεια, με τη βοήθεια άσπρης μπογιάς πάνω στη μαύρη επιφάνεια, δημιουργούταν δύο κάθετες και δύο οριζόντιες λευκές λωρίδες. Εξαιτίας της θλίψης που επιβάλλεται στο δοκίμιο τόσο οι κάθετες όσο και οι οριζόντιες λωρίδες μετατοπίζονται, με αποτέλεσμα το laser να μπορεί να ‘διαβάσει’ τις αλλαγές στις διαστάσεις του δοκιμίου. Με τις κάθετες λωρίδες μετριέται η εγκάρσια παραμόρφωση ενώ με τις οριζόντιες η διαμήκης παραμόρφωση.



Εικόνα 10.3: Δοκίμιο βαμμένο, πρίν από την τοποθέτηση του στη μηχανή

Τα πειράματα έγιναν σε κάθε δοκίμιο τόσο στην κατεύθυνση ανάπτυξης των αφρών (rise) όσο και για την κάθετη σε αυτή κατεύθυνση (transverse) και σχεδόν σε όλα ελέγχθηκε η επαναληψιμότητα.

Παρακάτω βλέπουμε φωτογραφίες που τραβήχτηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.



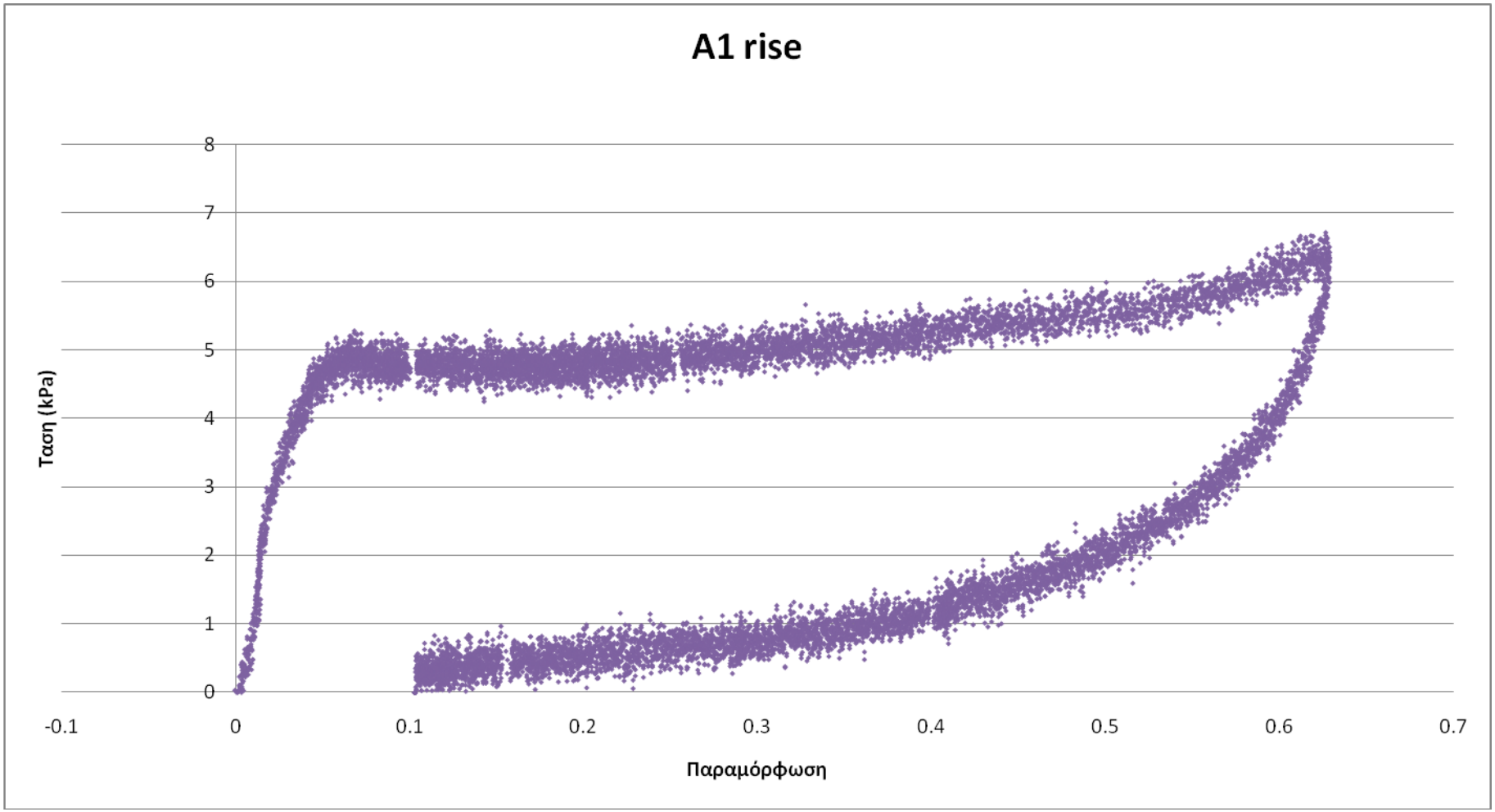
Εικόνα 10.4: Δοκίμιο στην μηχανή φόρτισης πριν την συμπίεση(αριστερά), και κατά την διάρκεια του πειράματος σε συμπίεση (δεξιά)

10.4 Επεξεργασία των μετρήσεων

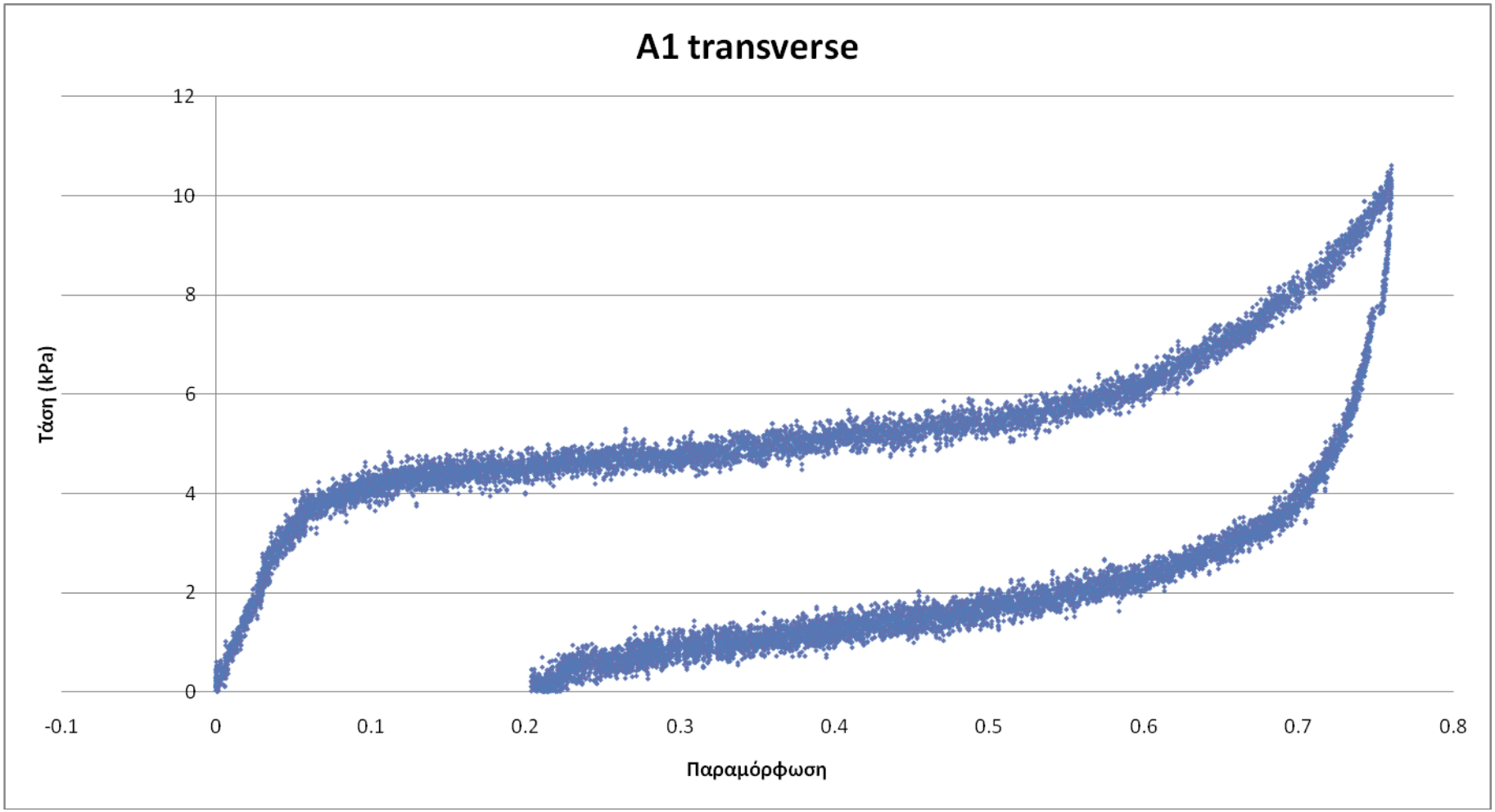
Αναλύοντας τα δεδομένα από τα πειράματα που έγιναν δημιουργήθηκαν τα διαγράμματα τάσης–παραμόρφωσης και τα διαγράμματα εγκάρσιας-διαμήκους παραμόρφωσης. Επίσης υπολογίστηκε το μέτρο ελαστικότητας, η παραμένουσα παραμόρφωση, η τάση διαρροής(το σημείο που ξεκινάει το πλατό) η αντίστοιχη παραμόρφωση διαρροής και ο λόγος Poisson κάθε δοκιμίου .

10.4.1 Καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης

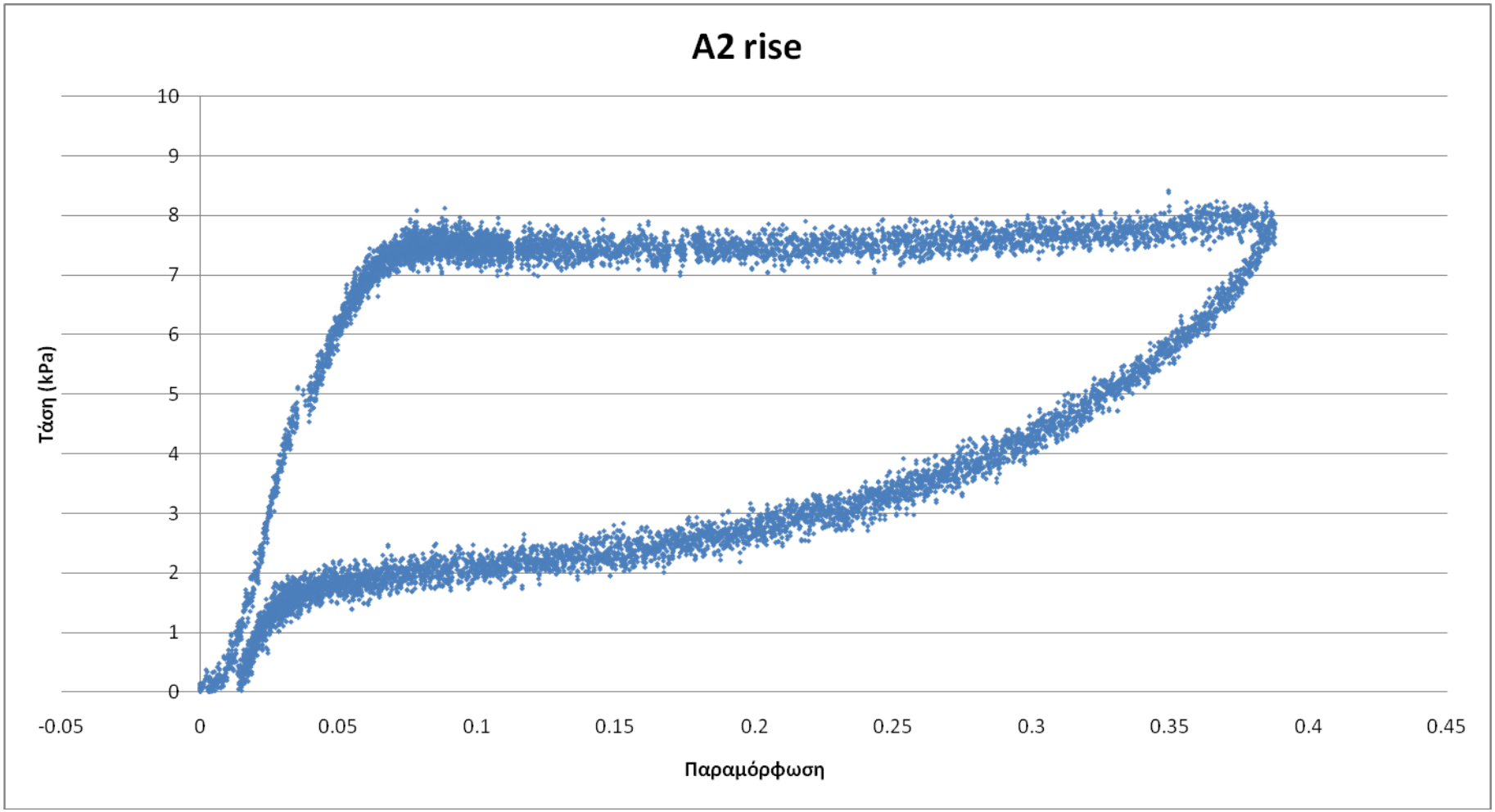
Στα διαγράμματα που ακολουθούν διακρίνονται οι καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης για τα δοκίμια που εξετάστηκαν.



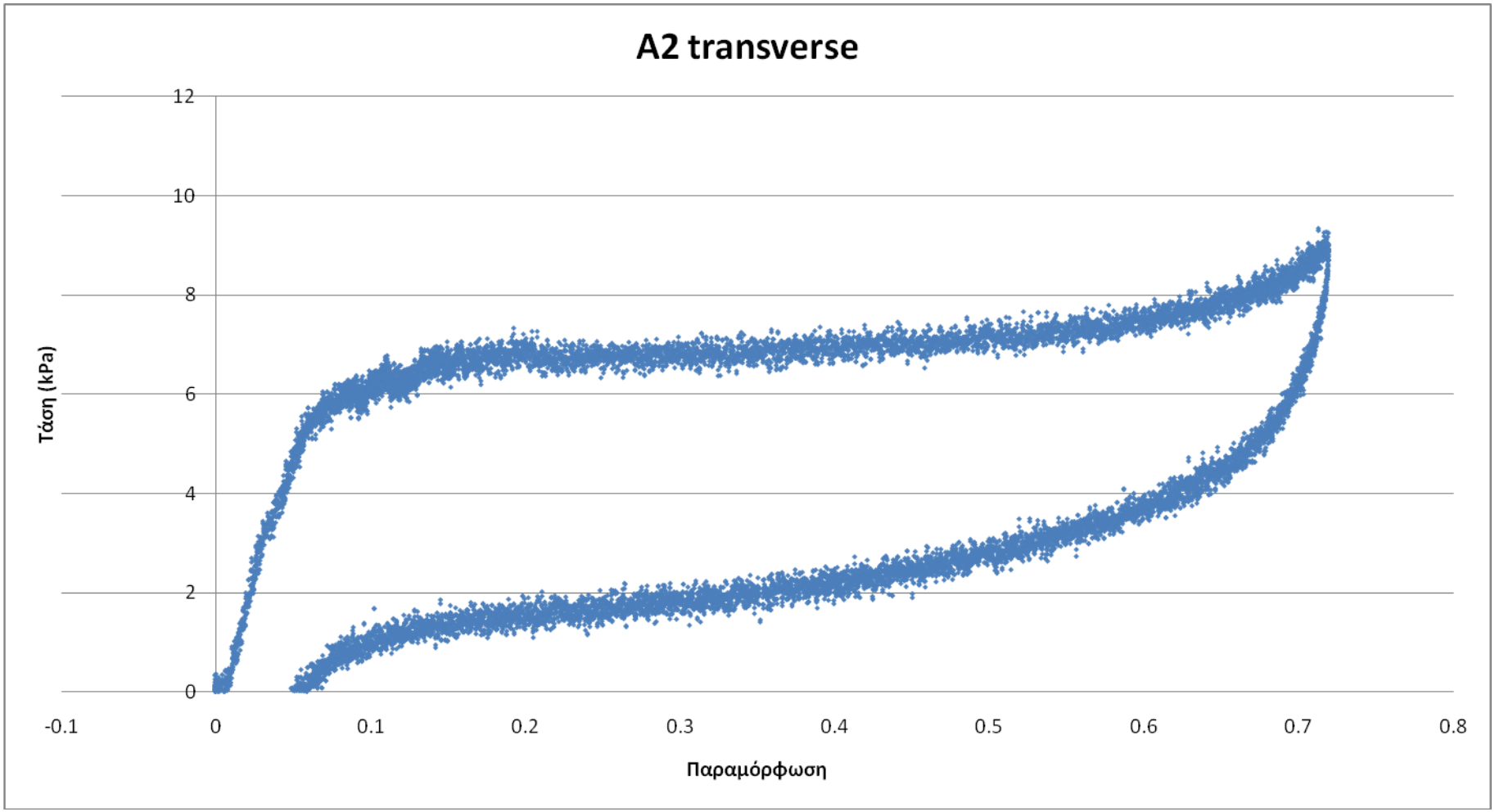
Διάγραμμα 10.1 : Καμπύλη Τάσης-Παραμόρφωσης για τον αφρό A1 στην κατεύθυνση ανάπτυξης των αφρών (rise)



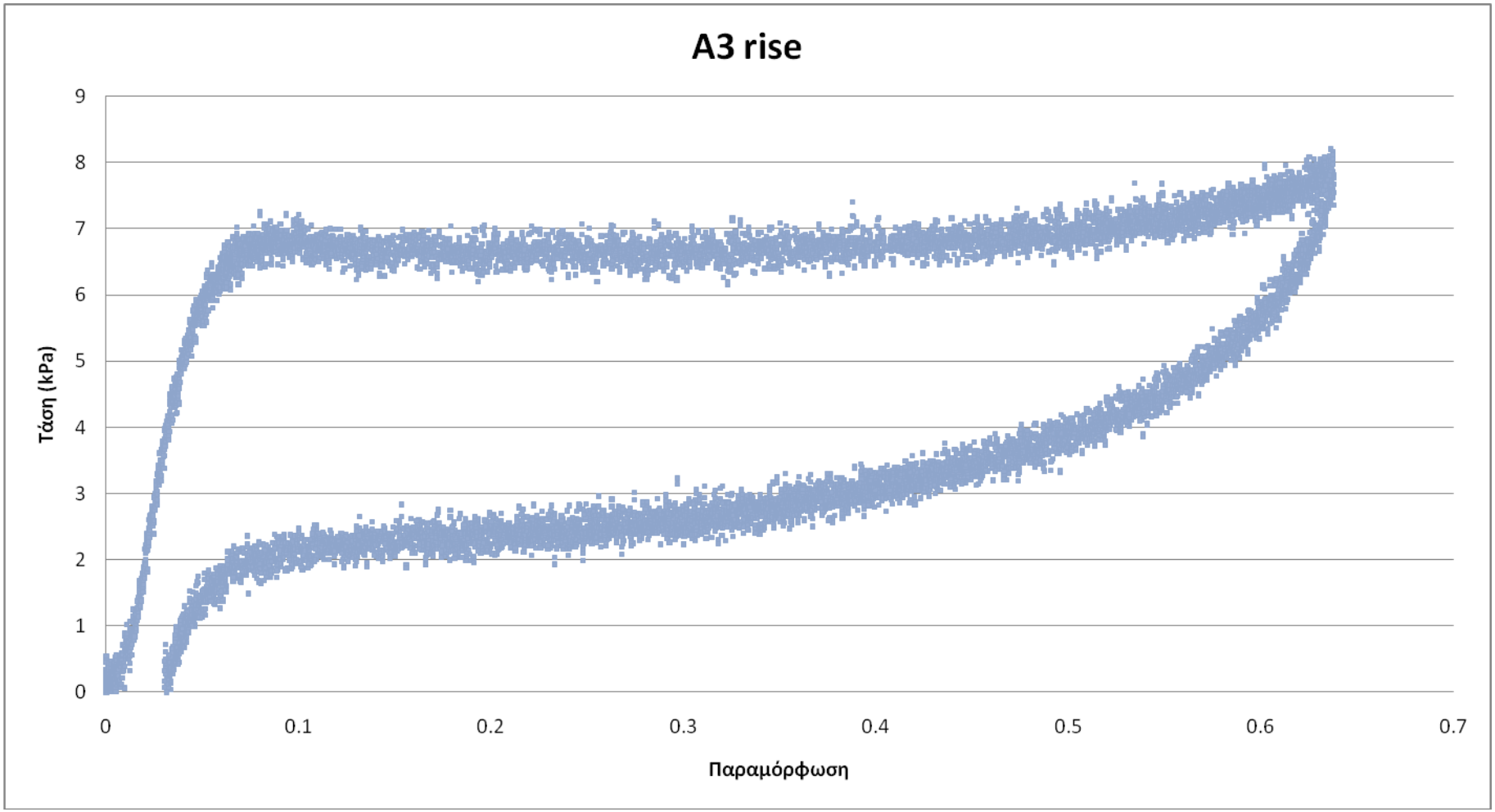
Διάγραμμα 10.2 : Καμπύλη Τάσης-Παραμόρφωσης για τον αφρό A1 σε κατεύθυνση κάθετη από αυτή της ανάπτυξης των αφρών (transverse)



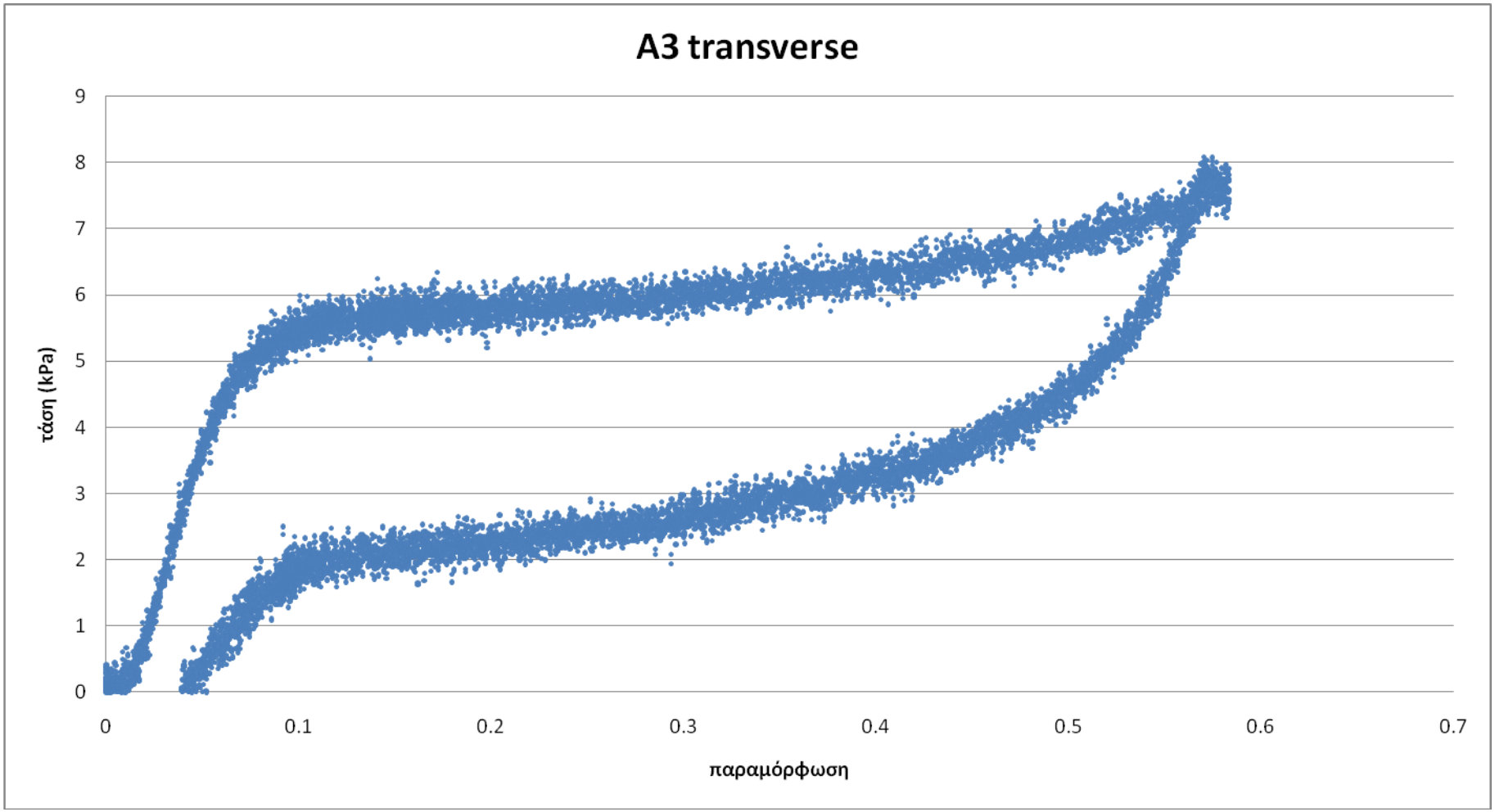
Διάγραμμα 10.3 : Καμπύλη Τάσης-Παραμόρφωσης για τον αφρό A2 στην κατεύθυνση ανάπτυξης των αφρών (rise)



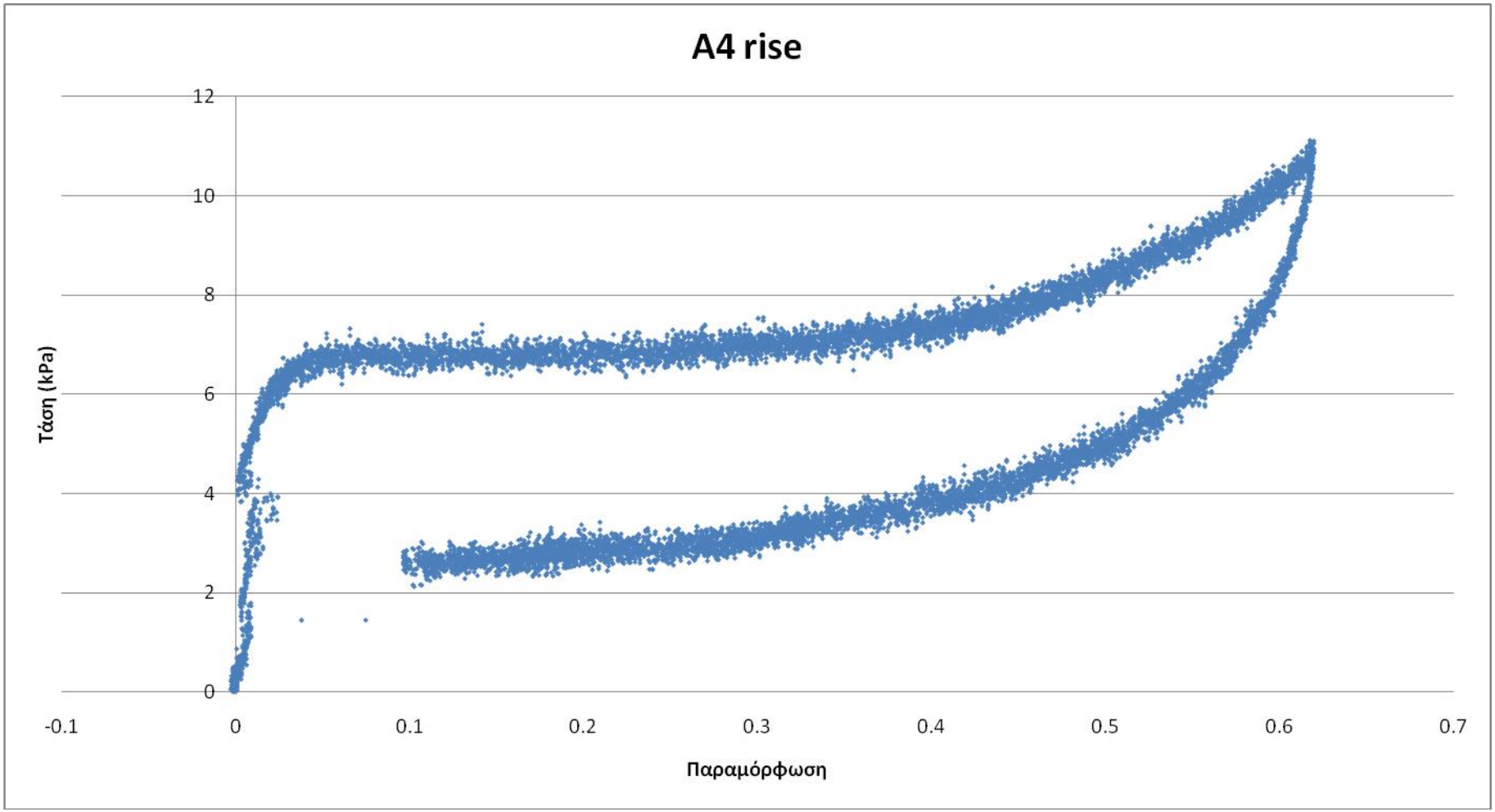
Διάγραμμα 10.4 : Καμπύλη Τάσης-Παραμόρφωσης για τον αφρό A2 σε κατεύθυνση κάθετη από αυτή της ανάπτυξης των αφρών (transverse)



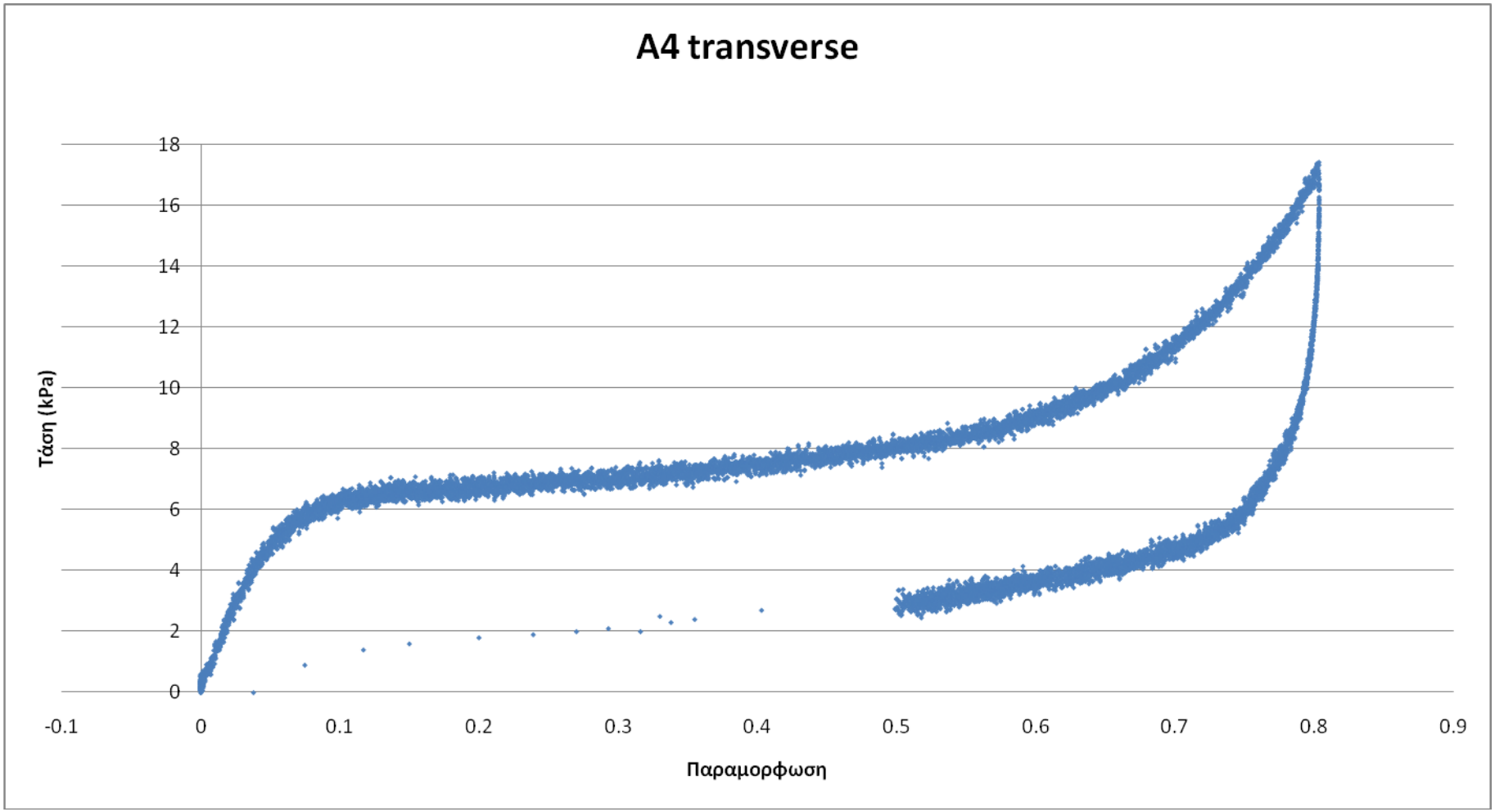
Διάγραμμα 10.5 : Καμπύλη Τάσης-Παραμόρφωσης για τον αφρό A3 στην κατεύθυνση ανάπτυξης των αφρών (rise)



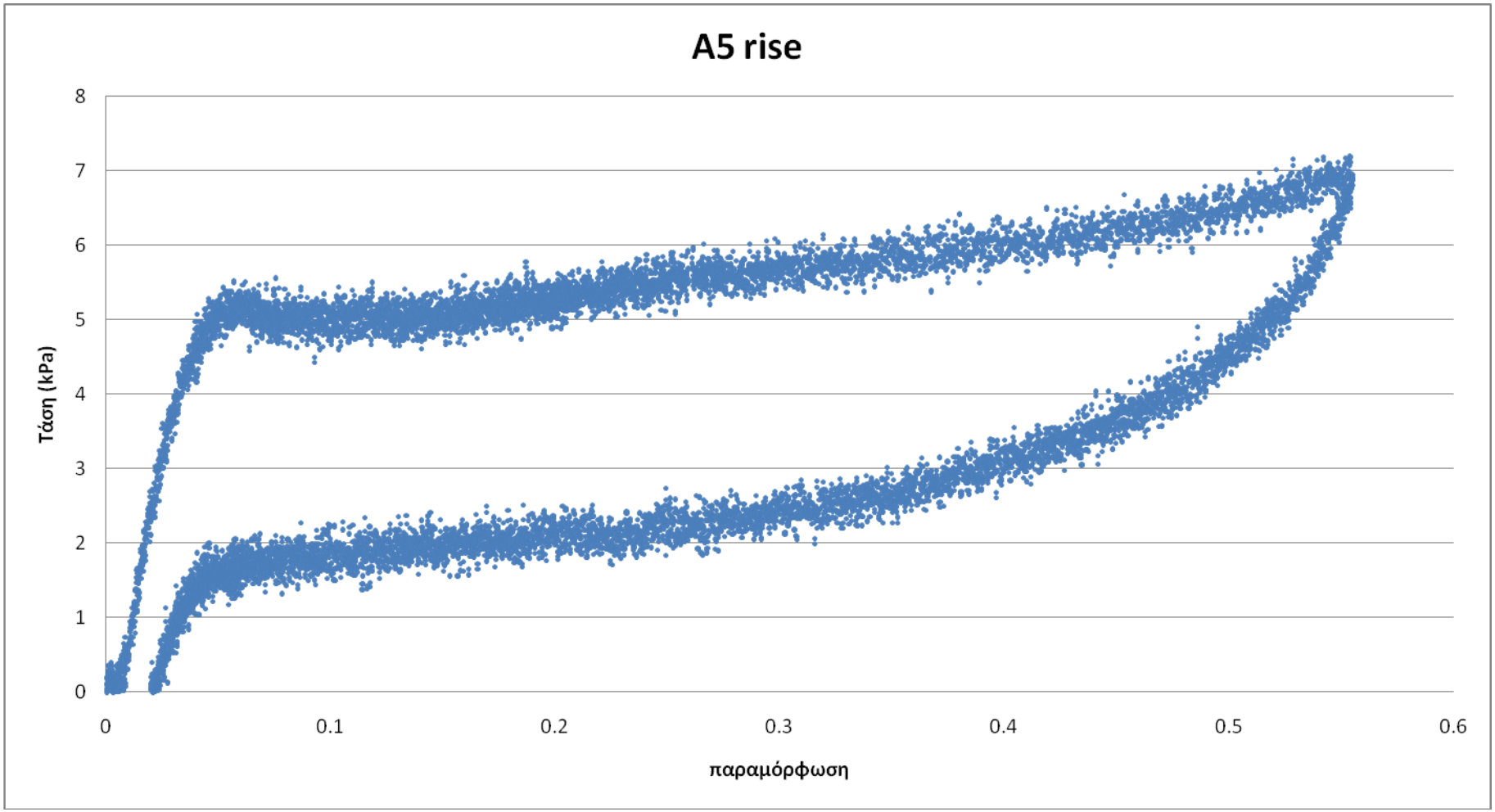
Διάγραμμα 10.6 : Καμπύλη Τάσης-Παραμόρφωσης για τον αφρό A3 σε κατεύθυνση κάθετη από αυτή της ανάπτυξης των αφρών (transverse)



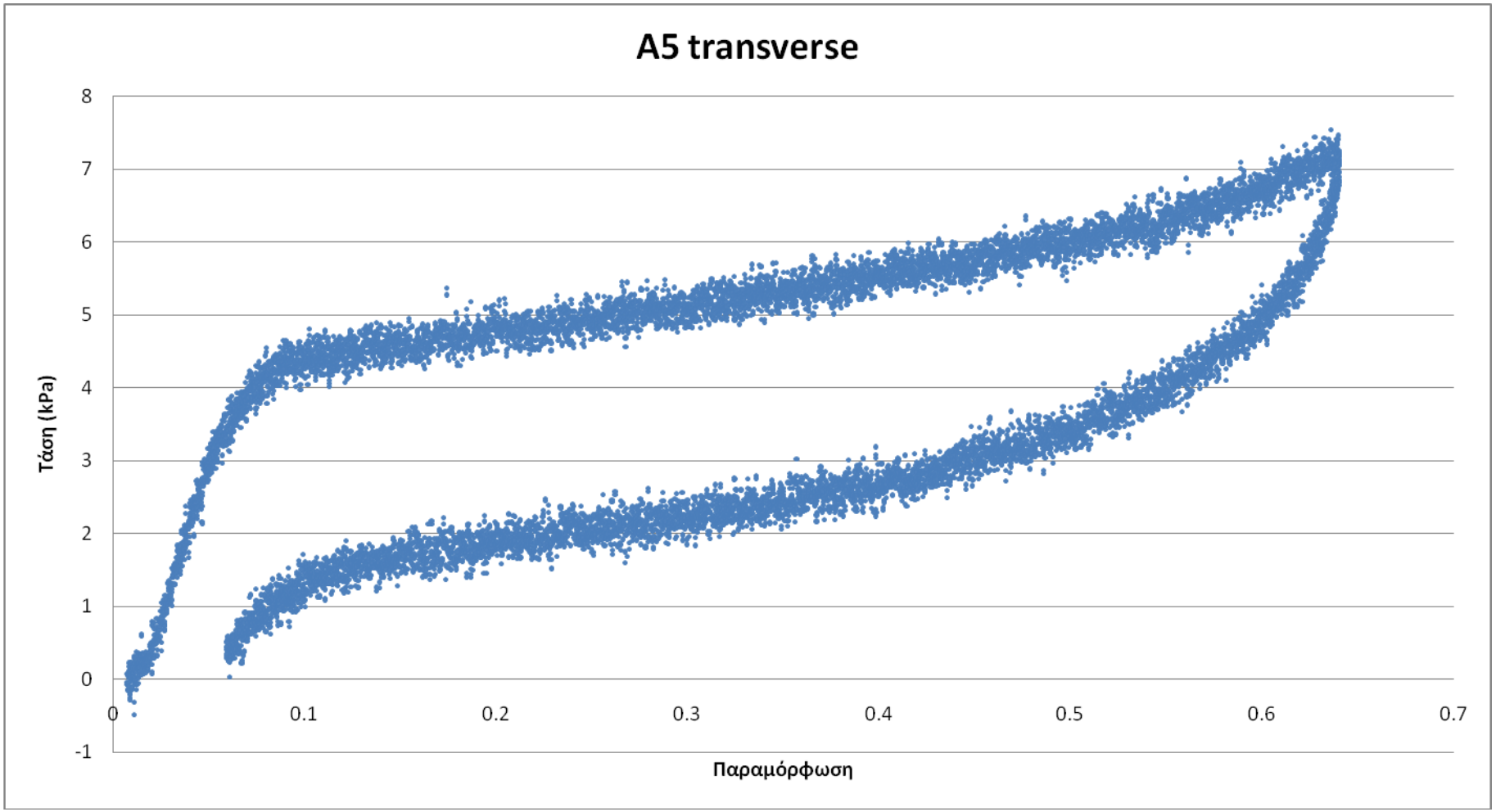
Διάγραμμα 10.7 : Καμπύλη Τάσης-Παραμόρφωσης για τον αφρό A4 στην κατεύθυνση ανάπτυξης των αφρών (rise)



Διάγραμμα 10.8 : Καμπύλη Τάσης-Παραμόρφωσης για τον αφρό A4 σε κατεύθυνση κάθετη από αυτή της ανάπτυξης των αφρών (transverse)

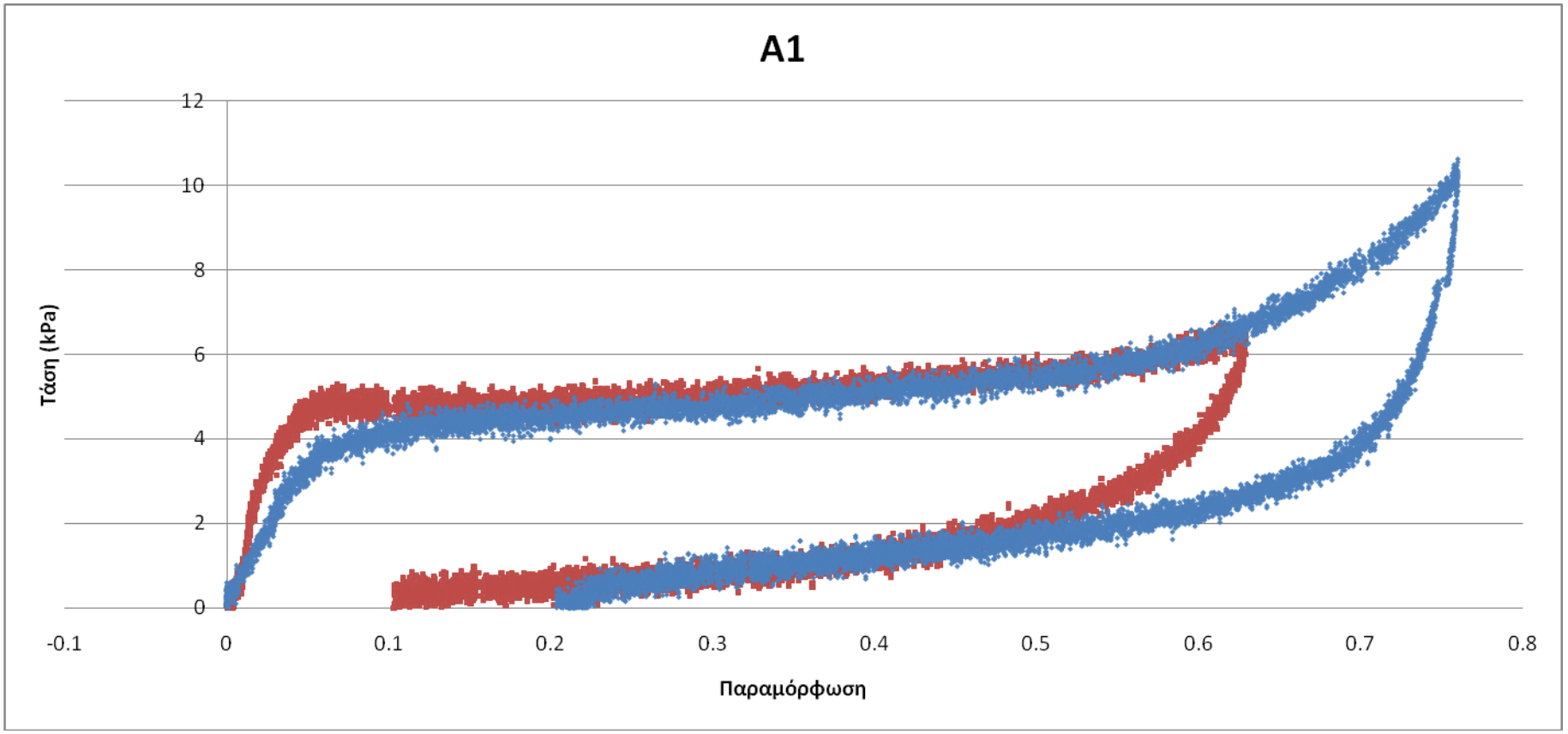


Διάγραμμα 10.9 : Καμπύλη Τάσης-Παραμόρφωσης για τον αφρό A5 στην κατεύθυνση ανάπτυξης των αφρών (rise)

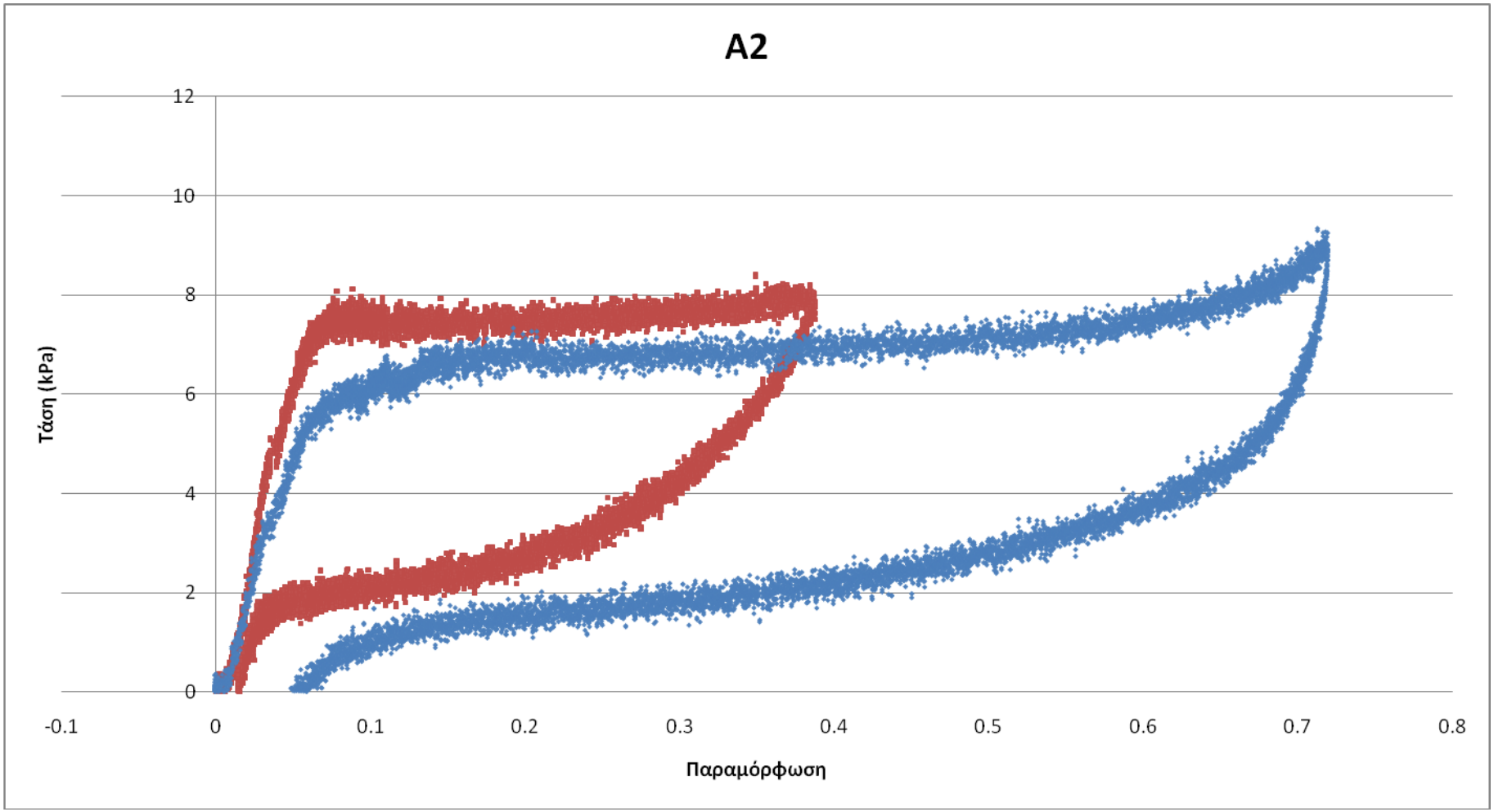


Διάγραμμα 10.10 : Καμπύλη Τάσης-Παραμόρφωσης για τον αφρό A5 σε κατεύθυνση κάθετη από αυτή της ανάπτυξης των αφρών (transverse)

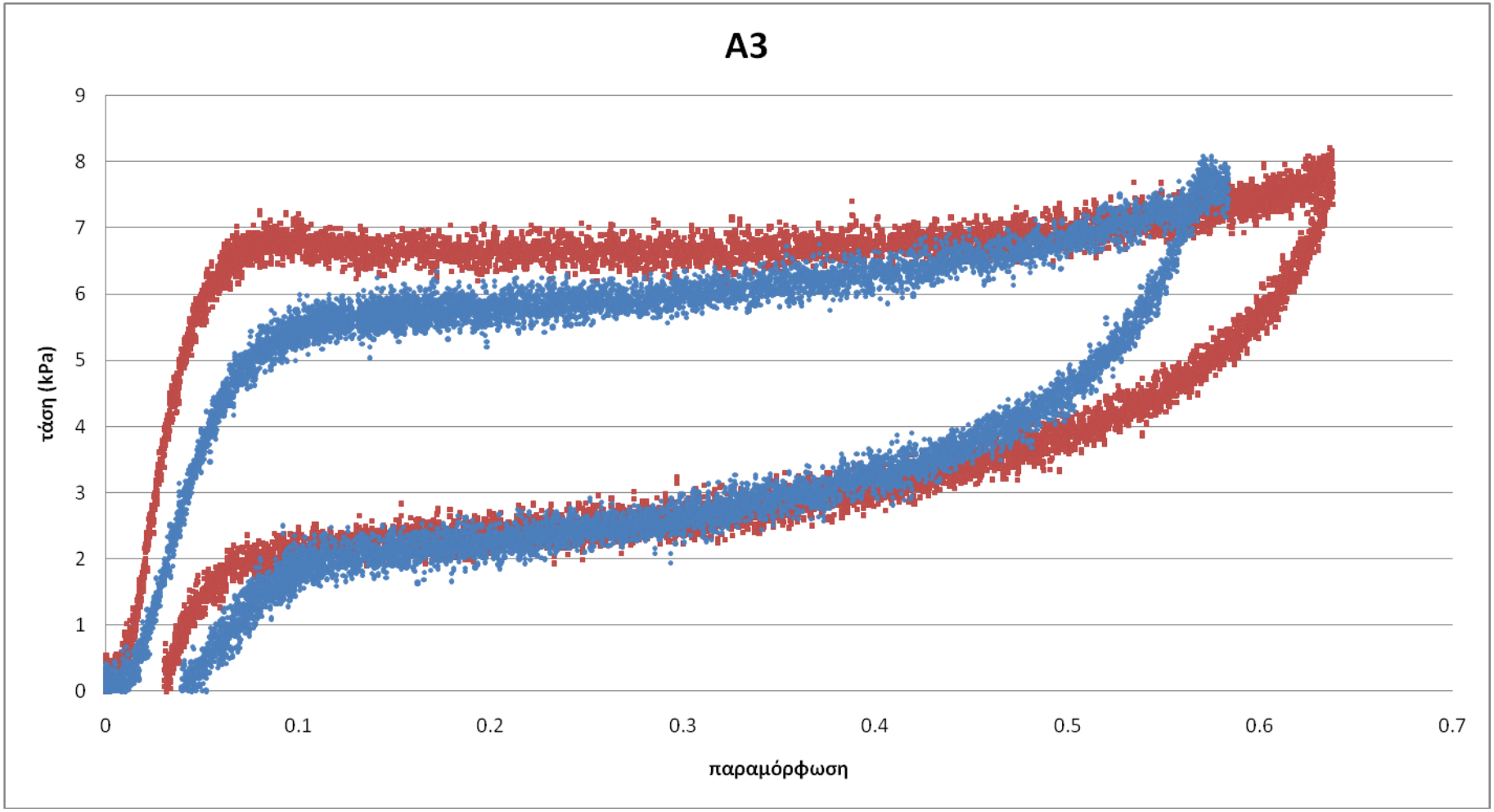
Παρακάτω φαίνονται σε κοινό διάγραμμα οι καμπύλες φόρτισης αποφόρτισης τόσο για την κατεύθυνση ανάπτυξης των αφρών (rise) όσο και για την κάθετη σε αυτή κατεύθυνση (transverse). Με κόκκινο χρώμα είναι σε καθ' ένα η rise και με μπλε η transverse κατεύθυνση.



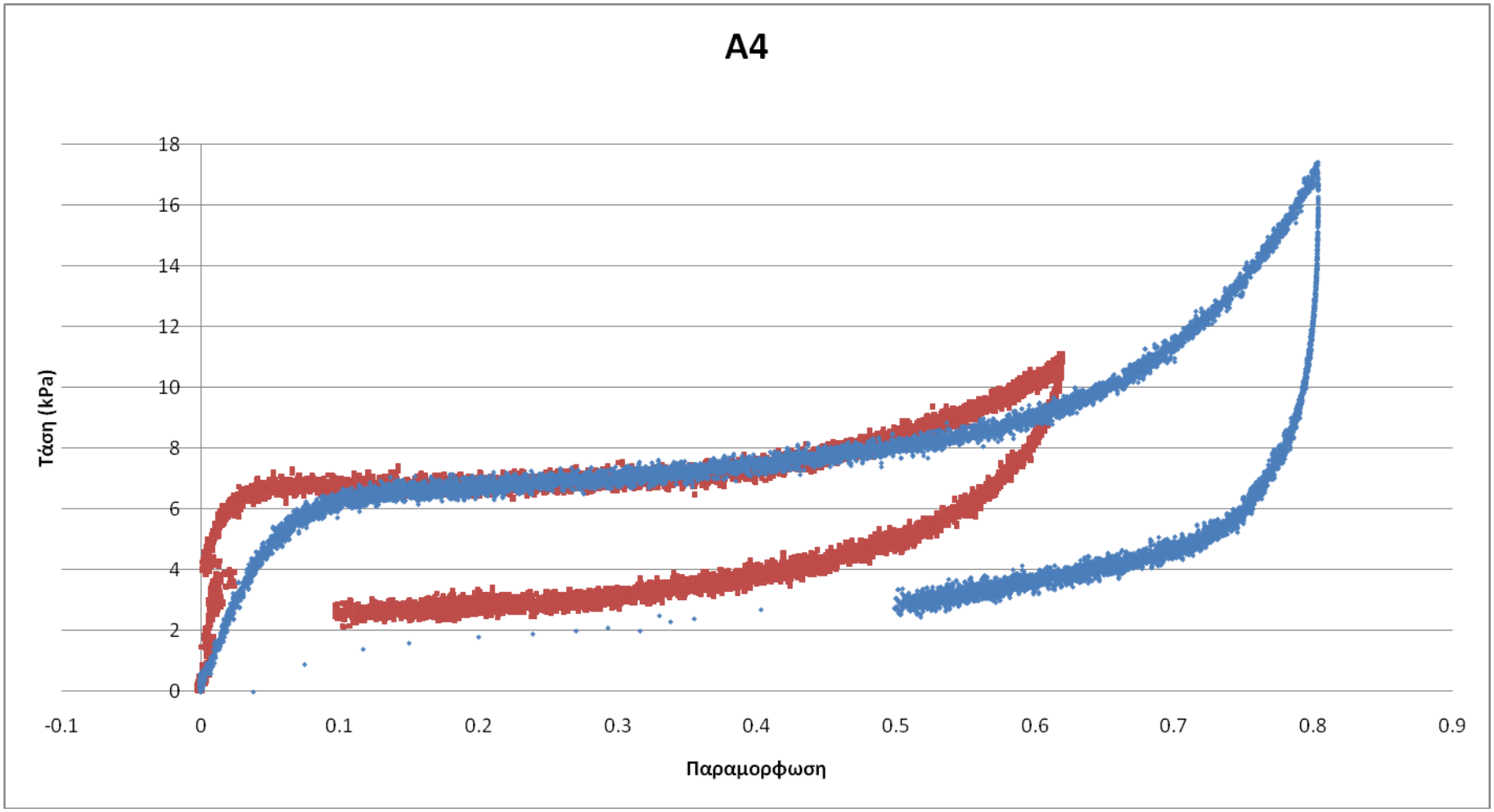
Διάγραμμα 10.11 : Καμπύλες Τάσης-Παραμόρφωσης για τους αφρούς της ομάδας Α1



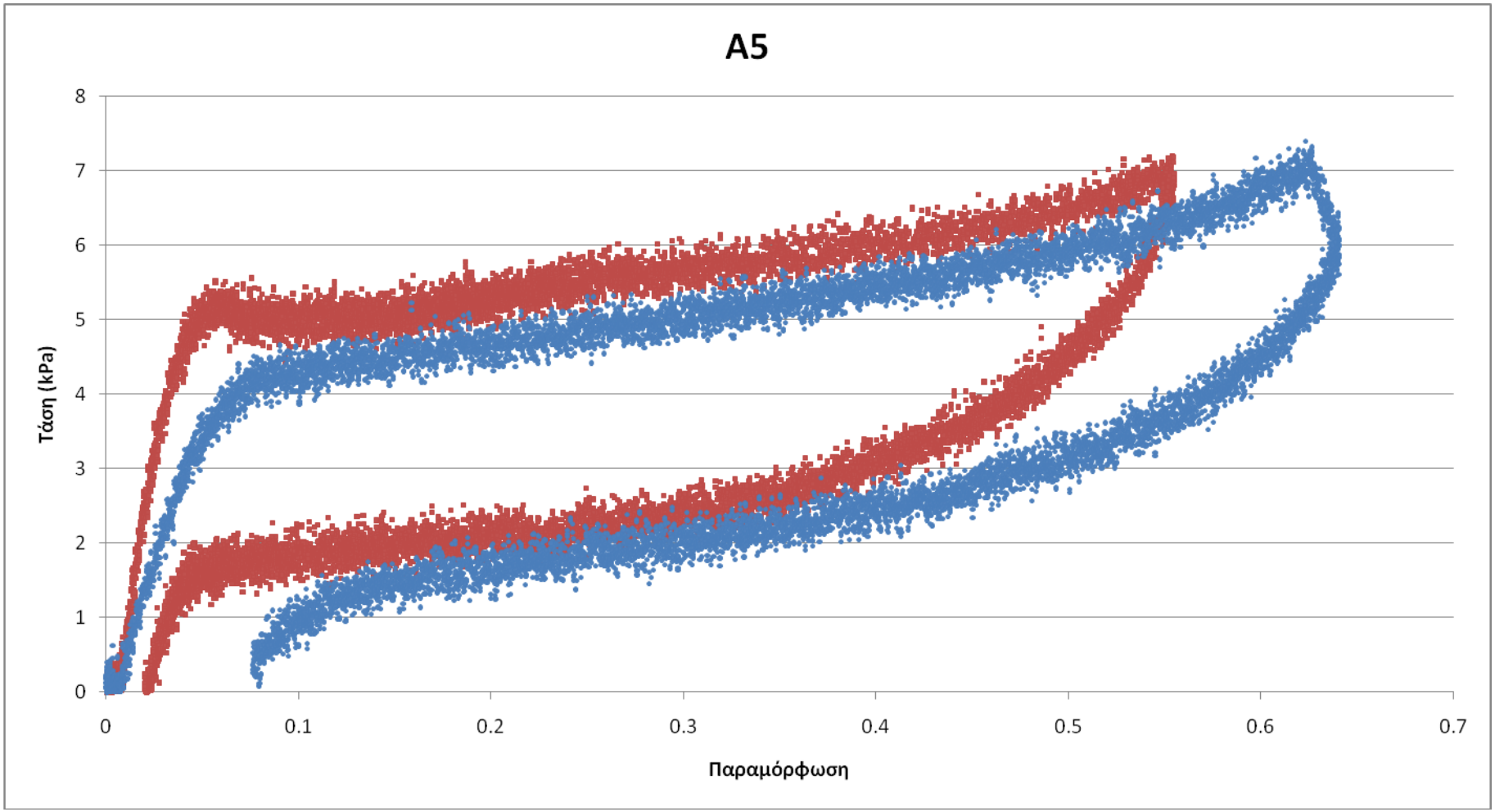
Διάγραμμα 10.12 : Καμπύλες Τάσης-Παραμόρφωσης για τους αφρούς της ομάδας Α2



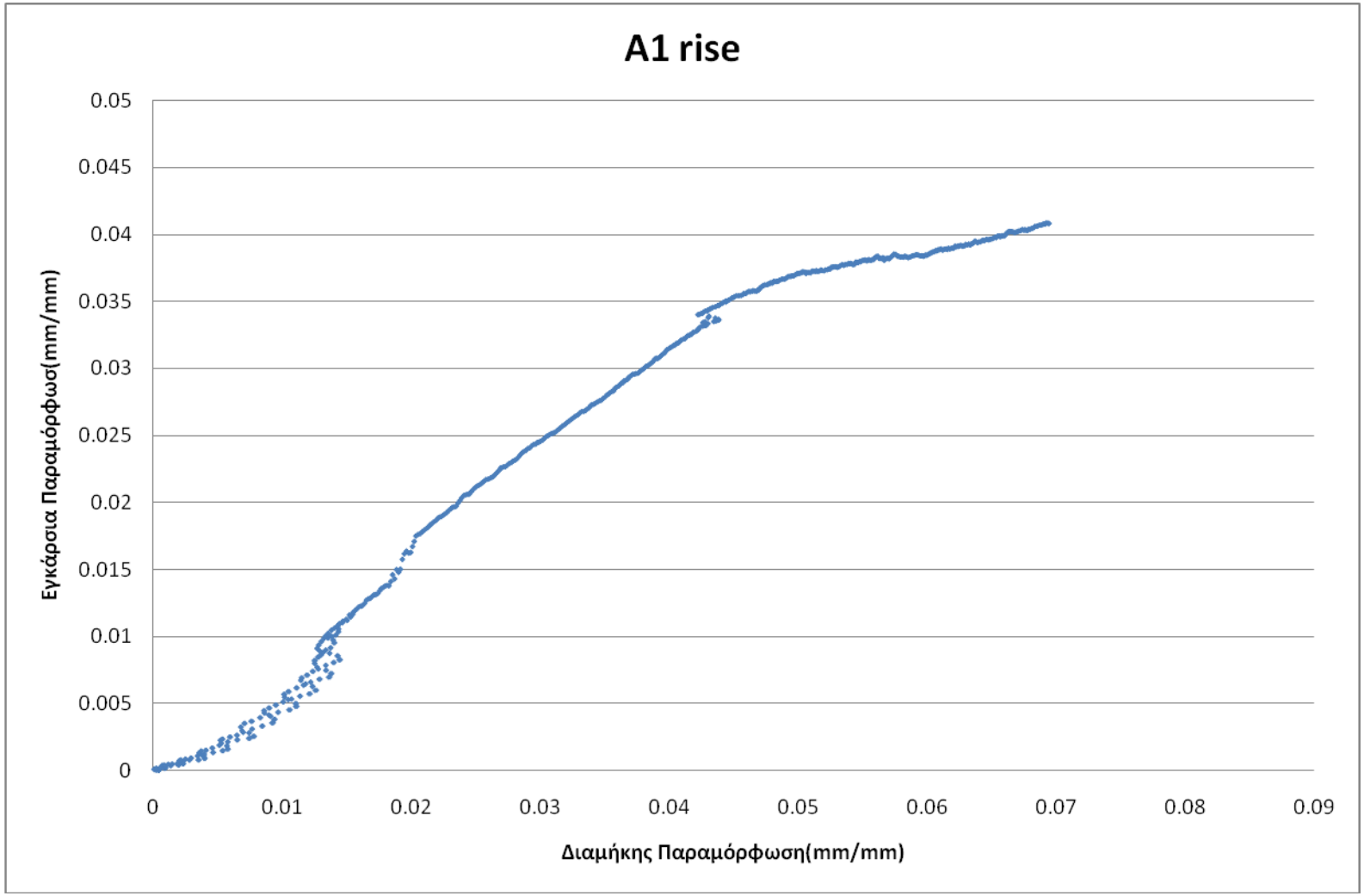
Διάγραμμα 10.13 : Καμπύλες Τάσης-Παραμόρφωσης για τους αφρούς της ομάδας Α3



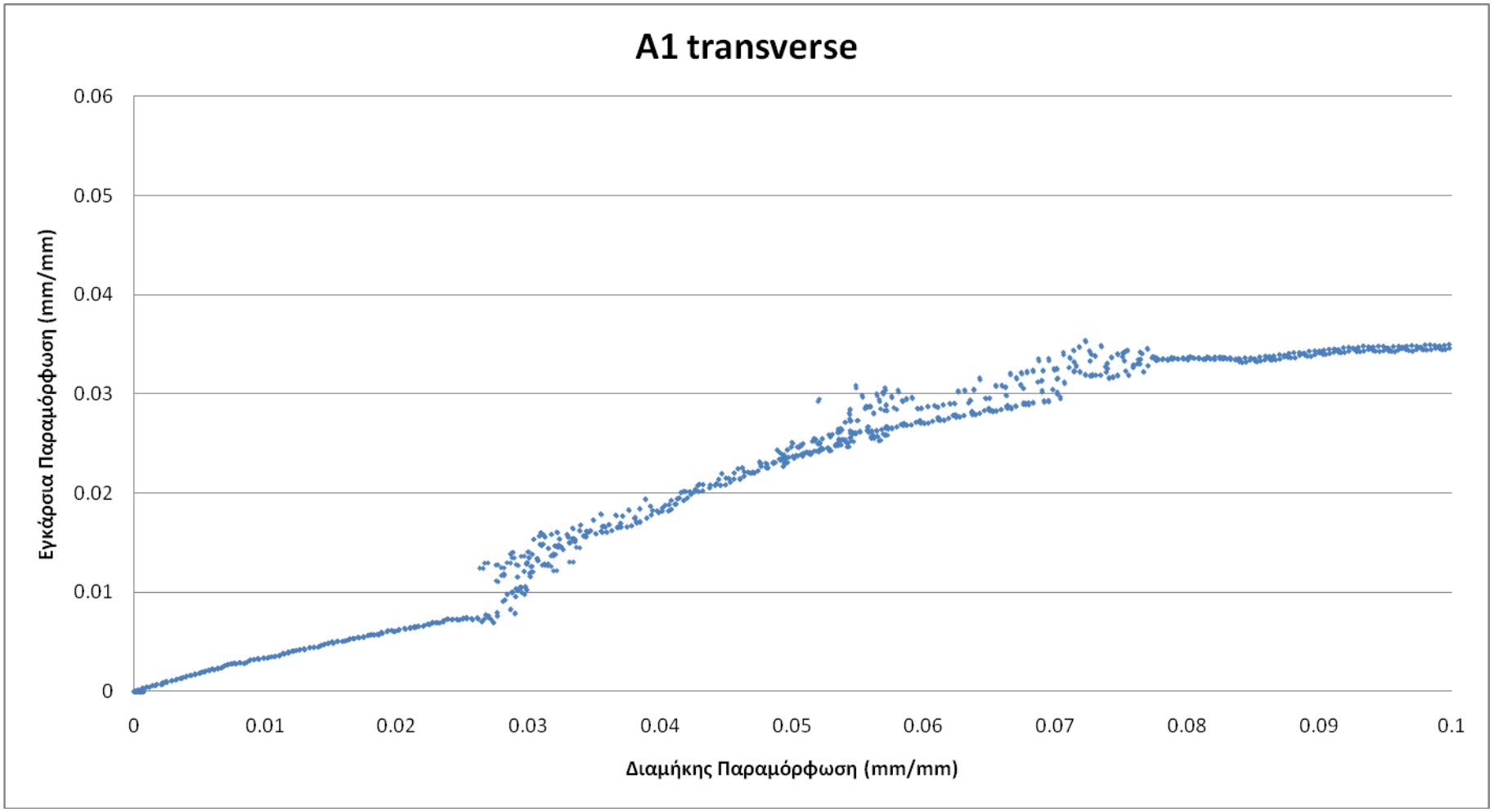
Διάγραμμα 10.14 : Καμπύλες Τάσης-Παραμόρφωσης για τους αφρούς της ομάδας Α4



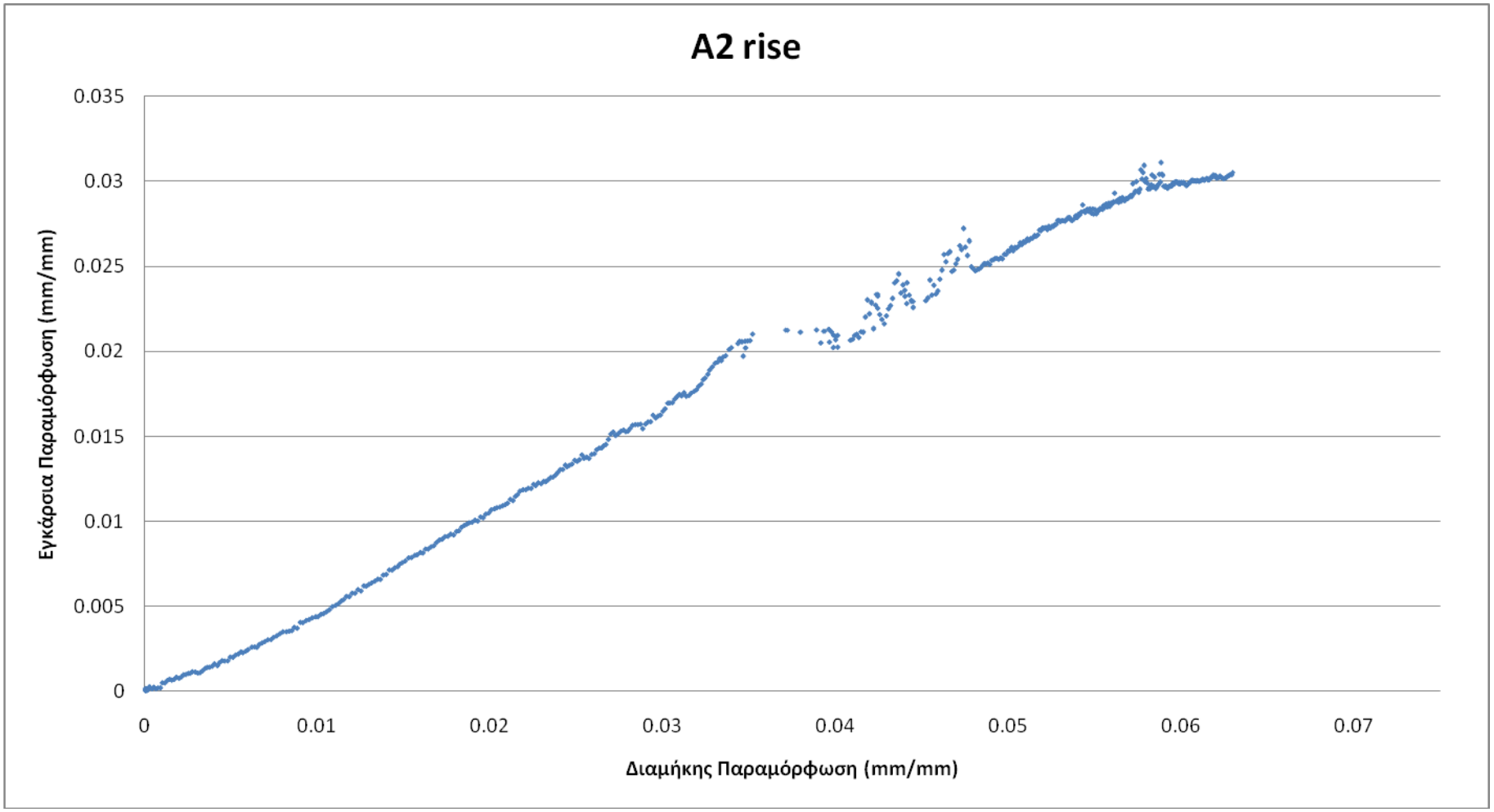
Διάγραμμα 10.15 : Καμπύλες Τάσης-Παραμόρφωσης για τους αφρούς της ομάδας Α5



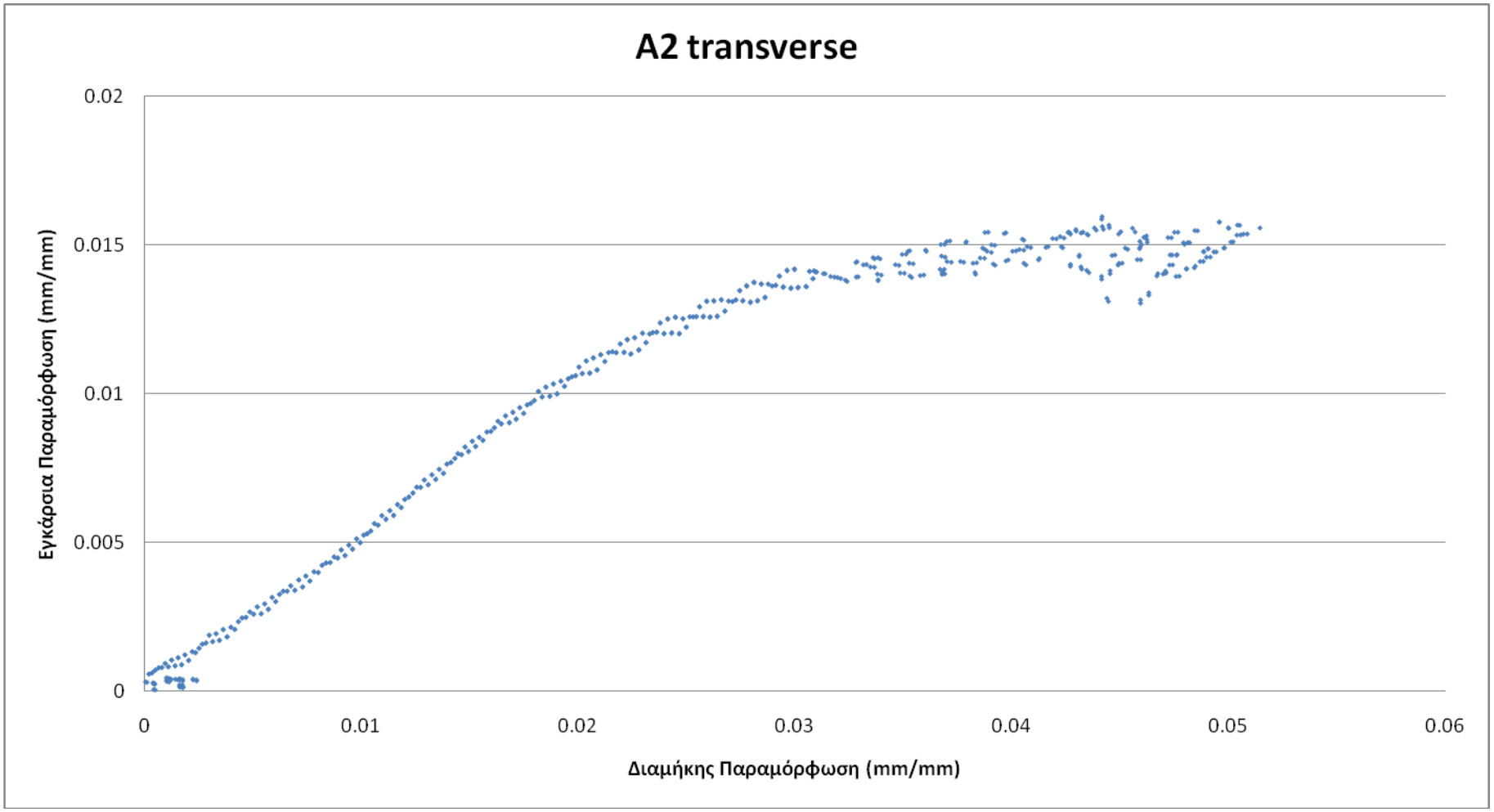
Διάγραμμα 10.16 : Διάγραμμα εγκάρσιας-διαμήκους παραμόρφωσης για τον αφρό A1 στην κατεύθυνση ανάπτυξης των αφρών (rise)



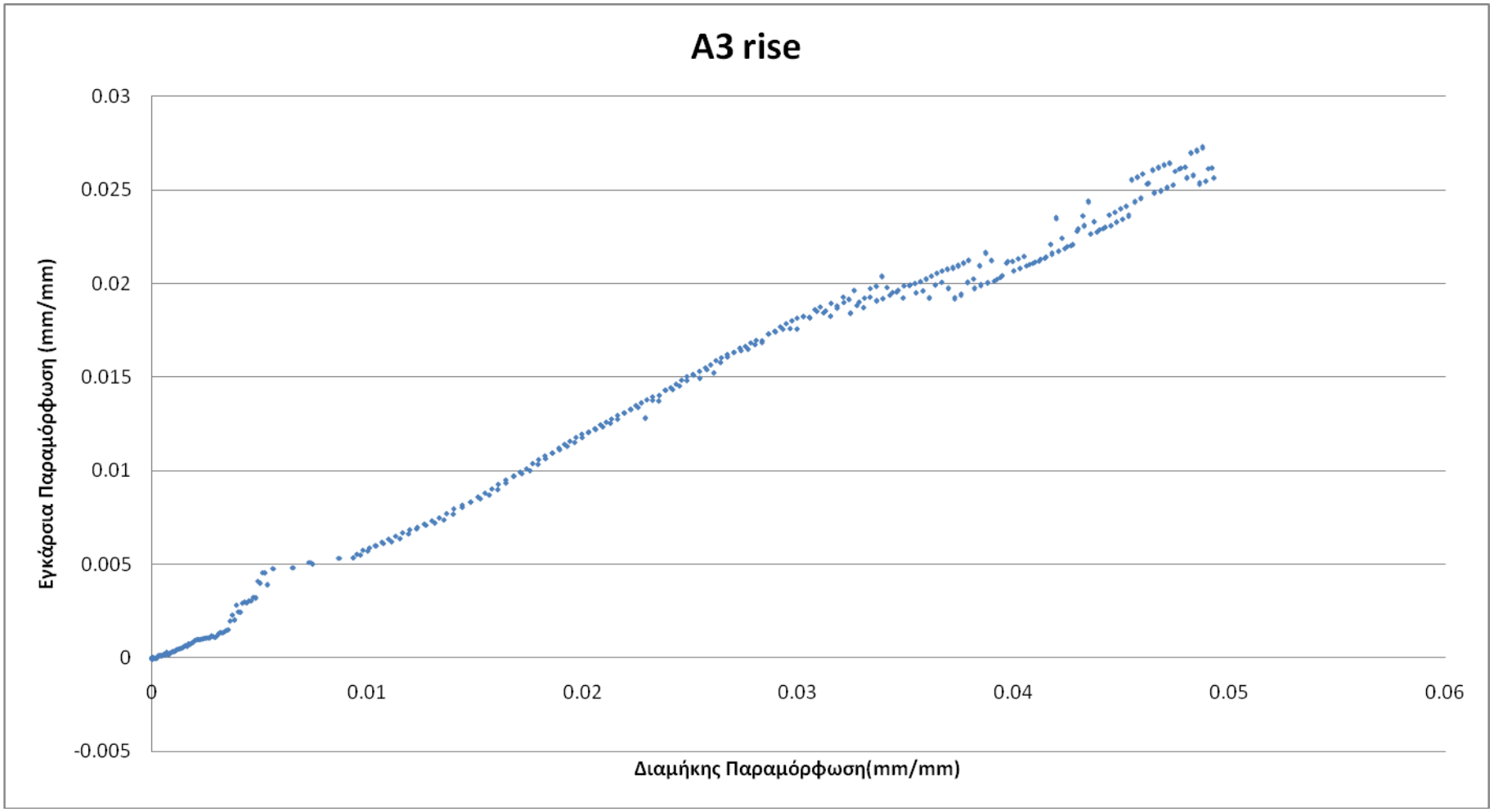
Διάγραμμα 10.17 : Διάγραμμα εγκάρσιας-διαμήκους παραμόρφωσης για τον αφρό A1 σε κατεύθυνση κάθετη από αυτή της ανάπτυξης των αφρών (transverse)



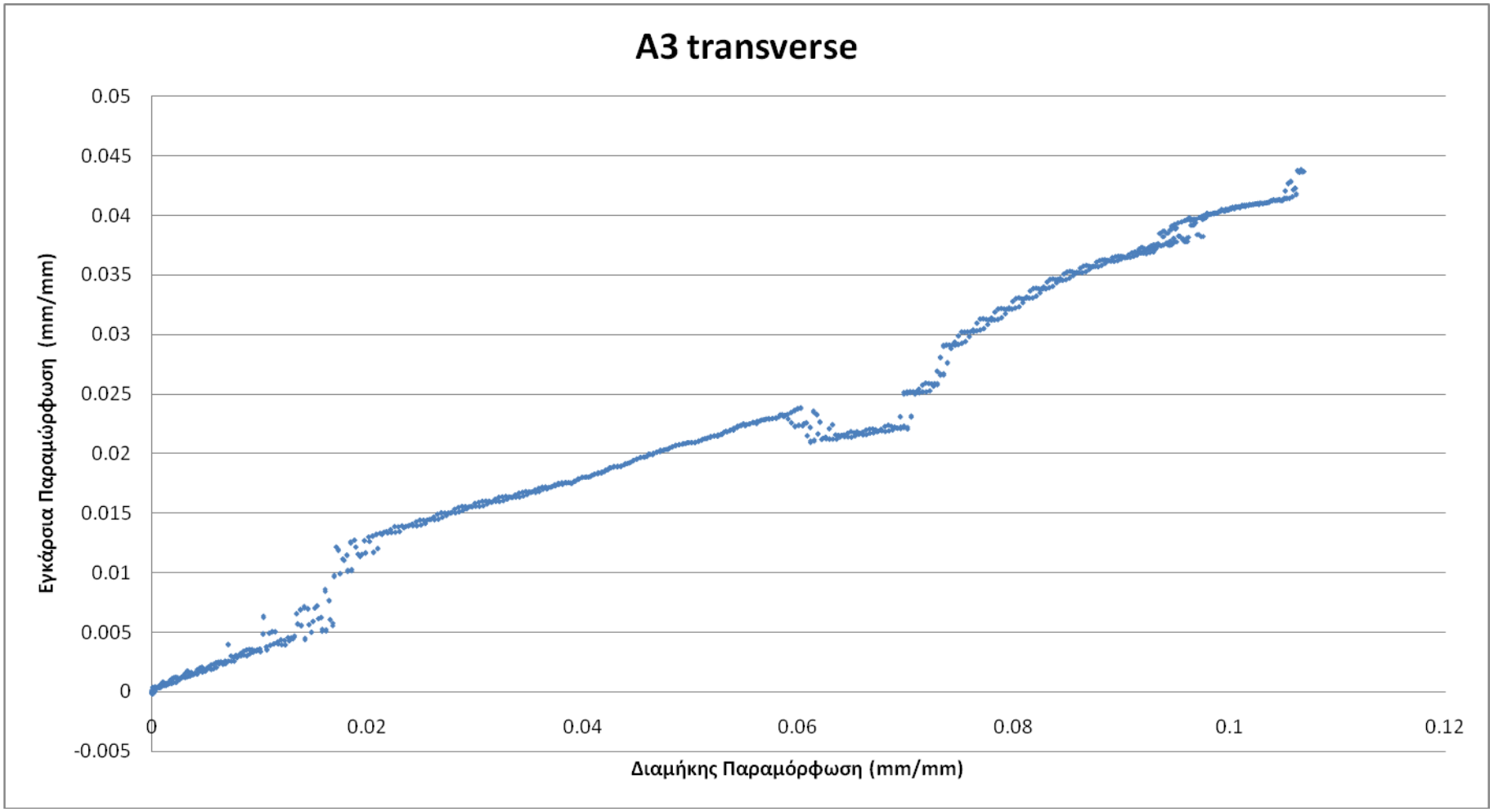
Διάγραμμα 10.18 : Διάγραμμα εγκάρσιας-διαμήκους παραμόρφωσης για τον αφρό A2 στην κατεύθυνση ανάπτυξης των αφρών (rise)



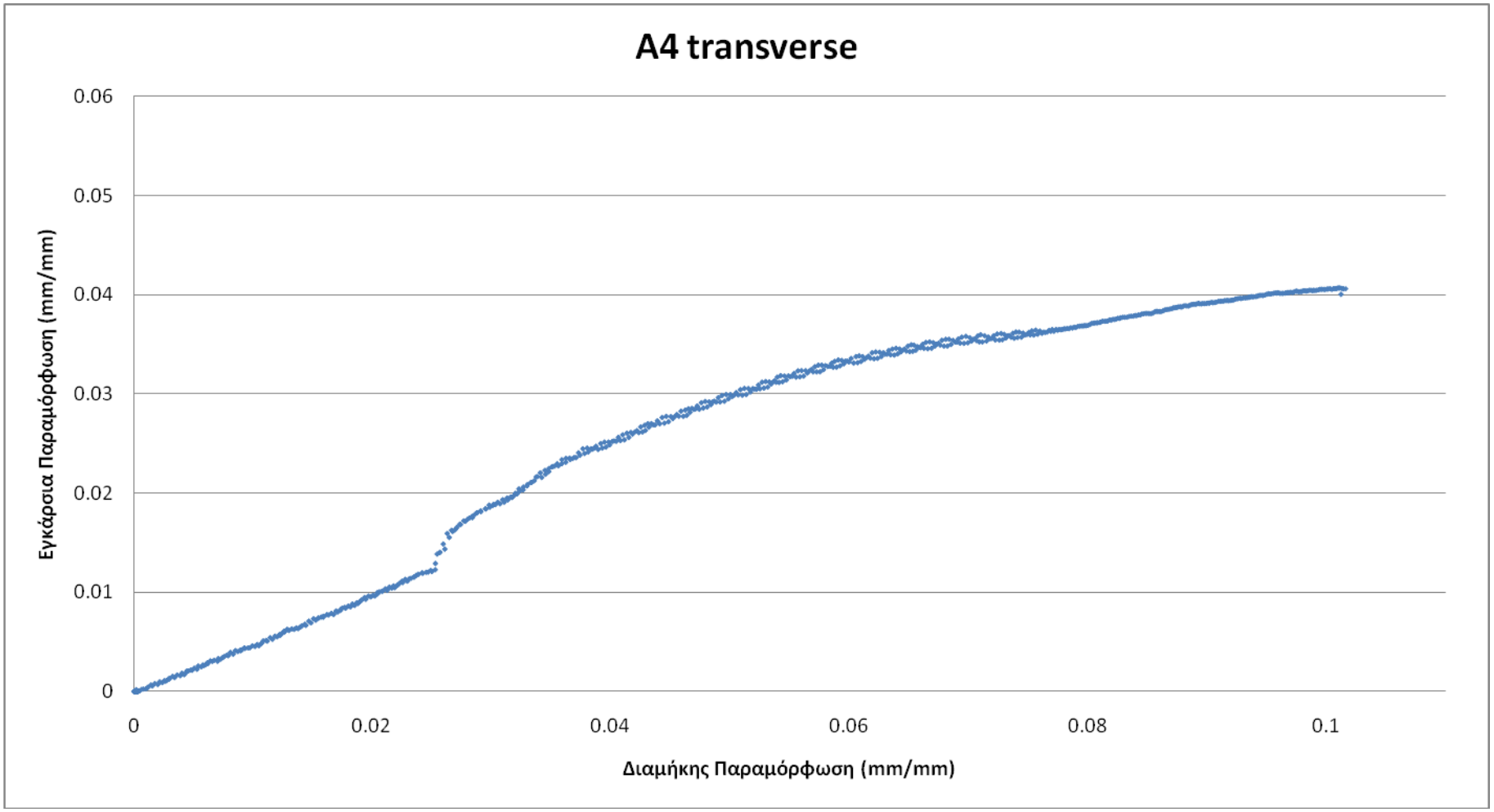
Διάγραμμα 10.19 : Διάγραμμα εγκάρσιας-διαμήκους παραμόρφωσης για τον αφρό A2 σε κατεύθυνση κάθετη από αυτή της ανάπτυξης των αφρών (transverse)



Διάγραμμα 10.20 : Διάγραμμα εγκάρσιας-διαμήκους παραμόρφωσης για τον αφρό A3 στην κατεύθυνση ανάπτυξης των αφρών (rise)



Διάγραμμα 10.21 : Διάγραμμα εγκάρσιας-διαμήκους παραμόρφωσης για τον αφρό Α3 σε κατεύθυνση κάθετη από αυτή της ανάπτυξης των αφρών (transverse)



Διάγραμμα 10.22 : Διάγραμμα εγκάρσιας-διαμήκους παραμόρφωσης για τον αφρό Α4 σε κατεύθυνση κάθετη από αυτή της ανάπτυξης των αφρών (transverse).

Ακολουθεί ένας συγκεντρωτικός πίνακας με τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει. Η τιμή του λόγου Poisson προέκυψε από τα διαγράμματα που προηγήθηκαν (Διαγράμματα εγκάρσιας-διαμήκους παραμόρφωσης) βρίσκοντας σε καθ΄ ένα την κλίση:

Υλικό	Πυκνότητα (Kg/m3)	Κατεύθυνση	Λόγος Poisson	Παραμένουσα παραμόρφωση (mm/mm)	Τάση διαρροής (kPa)	Παραμόρφωση Διαρροής (mm/mm)	Μετρο ελαστικ E (kPa)
A1	17	rise	0,7	0,0600	4,86	0,04797	107,4
A1	17	transverse	0,33	0,1000	3,98	0,0792	65,78
A2	23	rise	0,465	0,0403	6,8	0,062	157,8
A2	23	transverse	0,569	0,0520	6,76	0,066	95,33
A2	23	rise	0,53	0,0351	7,25	0,0643	132
A2	23	transverse	0,38	0,0390	6,43	0,088	108
A3	28	rise	0,4	0,0393	5,81	0,06002	124,4
A3	28	transverse	0,426	0,0441	8,359	0,05523	78,07
A3	28	rise	0,3	0,0364	6,561	0,05906	128,3
A3	28	transverse	0,399	0,0504	9,645	0,04893	57,57
A4	33	rise	0,328	0,0300	6,54	0,0375	243,6
A4	33	transverse	0,45	0,0380	5,93	0,0722	88,64
A5	26	rise	0,39	0,0334	5,356	0,06219	137,9
A5	26	transverse	0,53	0,0489	4,415	0,09698	55,94
A5	26	rise	0,62	0,0390	6,083	0,07209	82,71
A5	26	transverse	0,315	0,0463	5,289	0,149	54,45

Πίνακας 10.2: Μετρήσεις μηχανικών μεγεθών και ιδιοτήτων από καμπύλη Τάσης - Παραμόρφωσης

11. ΜΕΤΡΗΣΗ ΕΜΒΑΔΟΥ ΒΡΟΓΧΟΥ ΥΣΤΕΡΗΣΗΣ

Όπως ήδη αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα από τα πειραματικά δεδομένα κατασκευάστηκαν καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης για κάθε δοκίμιο. Έπειτα χρησιμοποιήθηκαν οι συγκεκριμένες καμπύλες στο πρόγραμμα 'mathematika' με σκοπό να βρεθεί για κάθε μια το εμβαδόν του βρόγχου υστέρησης . Το εμβαδόν αυτό ισοδυναμεί με την ενέργεια που έχει χαθεί κατά το πείραμα θλίψης σε κάθε δοκίμιο (σκεδαζόμενη ενέργεια). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ώστε να φτάσουμε στο επιθυμητό αποτέλεσμα είναι η εξής: αρχικά εισήχθησαν στο πρόγραμμα τα πειραματικά δεδομένα για κάθε δοκίμιο και δημιουργήθηκε η καμπύλη φόρτισης – αποφόρτισης. Έπειτα έγινε προσομοίωση της καμπύλης φόρτισης με ένα πολυώνυμο εβδόμου βαθμού. Το ίδιο έγινε και για την καμπύλη αποφόρτισης. Στη συνέχεια υπολογίστηκαν με ολκλήρωση τα εμβαδα που περικλείονται από τις εν λόγω καμπύλες. Αφαιρώντας το εμβαδό μεταξύ του δεύτερου πολυωνύμου (αποφόρτιση) και του άξονα της παραμόρφωσης από αυτό του πρώτου (φόρτιση) και διαιρώντας με το τελευταίο δίνεται το ποσοστό σκεδαζόμενης ενέργειας . Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

RISE		TRANSVERSE	
Υλικό	Ποσοστό σκεδαζόμενης ενέργειας	Υλικό	Ποσοστό σκεδαζόμενης ενέργειας
A1	0,672818	A1	0,739453
A2	0,606590	A2	0,617351
A2'	0,525009	A2'	0,496716
A3	0,504287	A3	0,470153
A3'	0,453555	A3'	0,444626
A4	0,488801	A4	0,796573
A5	0,453173	A5	0,503708
A5'	0,521820	A5'	0,488127

Πίνακας 11.1 : Ποσοστό σκεδαζόμενης ενέργειας ανα υλικό

Από τα αποτελέσματα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το εμβαδόν που προκύπτει συνδέεται με την ελαστική αναπήδηση (resilience), καθώς παρατηρείται ότι καθώς η ελαστική αναπήδηση στα δοκίμια αυξάνεται τα αντίστοιχα εμβαδά βρόγχου υστέρησης φθίνουν (Πίνακας 11.2).

RISE		TRANSVERSE		Ελαστική Αναπήδηση (Resilience) (%)
Υλικό	Ποσοστό σκεδαζόμενης ενέργειας	Υλικό	Ποσοστό σκεδαζόμενης ενέργειας	
A1	0,672818	A1	0,739453	40
A2	0,606590	A2	0,617351	44
A3	0,504287	A3	0,470153	46
A4	0,488801	A4	0,796573	49
A5	0,453173	A5	0,488127	50

Πίνακας 11.2 : Μείωση ποσοστού σκεδαζόμενης ενέργειας καθώς αυξάνεται η Ελαστική Αναπήδηση(Resilience)

12. ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΩΝ MURPHY ΚΑΙ ROGERSON ΚΑΙ Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΤΑ ΠΕΙΡΑΜΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

12.1 Εισαγωγή

Εύκαμπτοι αφροί πολυουρεθάνης χρησιμοποιούνται σε μια ευρεία ποικιλία εφαρμογών Μηχανικής. Μια προσέγγιση για το χαρακτηρισμό της συμπεριφορά τους γίνεται με τη χρήση υπερελαστικών μοντέλων που συναντώνται συχνά στις μελέτες των καουτσούκ. Ειδικότερα, οι Mills και Gilchrist [46] χρησιμοποίησαν ένα μοντέλο που βασίζεται στα έργα των Ogden [47-48]και Hill [49], στο πλαίσιο του προγράμματος πεπερασμένων στοιχείων ABAQUS. Στην έρευνα τους οι Mills και Gilchrist θεώρησαν μηδενικό λόγο Poisson για το υλικό. Αυτή η υπόθεση διατηρήθηκε και στις μεταγενέστερες εργασίες του Widdle[50] για την ανάπτυξη ενός μη γραμμικού ιξωδοελαστικού μοντέλου για συμπεριφορά σε μονοαξονική θλίψη.

Υπάρχουν έρευνες στις οποίες έχει μετρηθεί ο λόγος Poisson των εύκαμπτων αφρών πολυουρεθάνης. Οι El-Ratal και Mallick [51] μέτρησαν την παραμόρφωση του υλικού σε θλίψη μέχρι και περίπου το 40%. Ο Zhang [52], από την άλλη πλευρά, μέτρησε θλιπτική τάση μεταξύ μηδέν και 10%. Στο παρόν έργο αναφέρονται, οι μετρήσεις του δείκτη Poisson σε υψηλότερα επίπεδα συμπίεσης.

Στην παράγραφο αυτή περιγράφονται δύο πειραματικές διαδικασίες που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση του λόγου Poisson εύκαμπτων αφρών πολυουρεθάνης. Τα αποτελέσματα τους αφού συγκρίθηκαν με εκείνα των El-Ratal , Mallick και Zhang ενσωματώθηκαν σε μη γραμμικό ιξωδοελαστικό μοντέλο για μονοαξονική συμπίεση. Ένταξη των δεδομένων για τις εγκάρσιες τάσεις στο μονοαξονικό μοντέλο συμπίεσης έγινε με την χρήση ενός γενικευμένου μοντέλου που προτάθηκε από τους Murphy και Rogerson [53] για την εγκάρσια τάση των αφρών πολυουρεθάνης υπό μονοαξονική συμπίεση.

12.2 Πειράματα των R.D. Widdle, A.K. Bajaj και P. Davies

Δύο διαφορετικές τεχνικές χρησιμοποιήθηκαν από τους R.D. Widdle, A.K. Bajaj και P. Davies για τη μέτρηση του δείκτη Poisson για εύκαμπτους αφρούς πολυουρεθάνης όταν υποβάλλονται σε μονοαξονική θλίψη. Στην πρώτη τεχνική, φωτογραφίες από το υλικό ελήφθησαν σε τρία διαφορετικά επίπεδα συμπίεσης και με τη χρήση εργαλείων επεξεργασίας εικόνας στο Matlab υπολογίστηκε η συμπιεσμένη περιοχή. Μια μέση αναλογία Poisson καθορίστηκε με βάση την εκτίμηση της υπολογισμένης περιοχής. Για τη δεύτερη μέθοδο χρησιμοποιήθηκαν ψηφιακές φωτογραφίες και πάλι. Οι σχετικές μετατοπίσεις στα σημεία των υλικών χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση της εγκάρσιας παραμόρφωσης και ως εκ τούτου του λόγου Poisson.

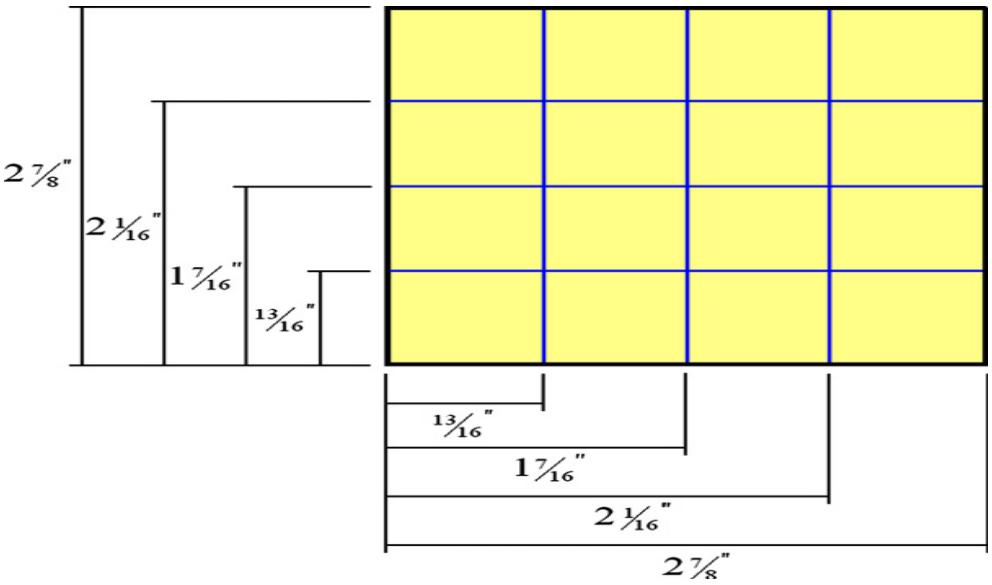
Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι αρκετών τύπων, και μπορούν να ταξινομηθούν με βάση την σχετική τους πυκνότητα. Η σχετική πυκνότητα ορίζεται ως:

$$\rho_R = \frac{\rho_{\text{apparent}}}{\rho_{\text{material}}},$$

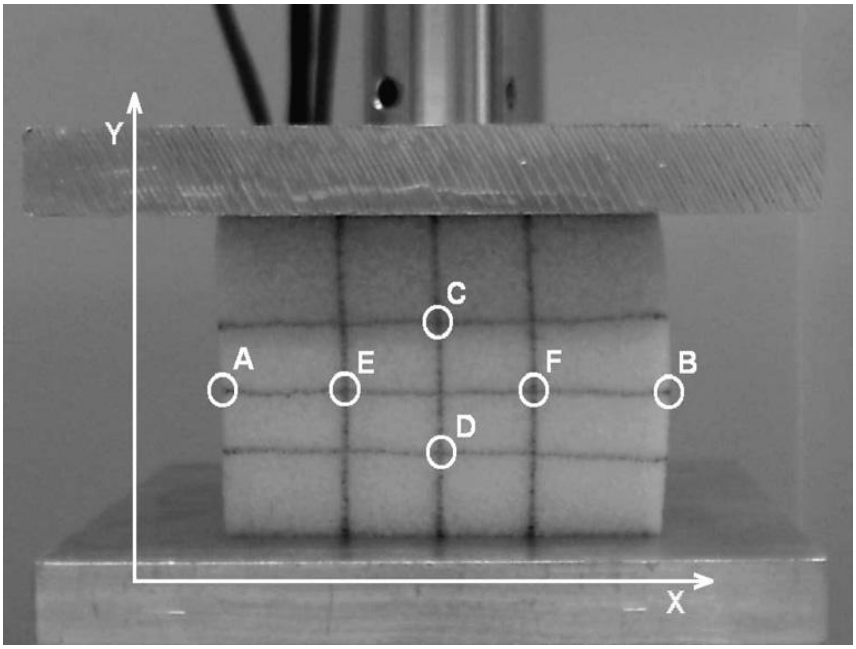
όπου $\rho_{apparent}$ είναι η φαινομενική πυκνότητα του δείγματος του αφρού και $\rho_{material}$ είναι η πυκνότητα του ίδιου του υλικού. Η φαινόμενη πυκνότητα υπολογίστηκε μετά από ζύγιση και μέτρηση των διαστάσεων των δειγμάτων. Για τους αφρούς πολυουρεθάνης, $\rho_{material}$=1200kg/m3. Δύο τύποι των αφρών με διαφορετικές σχετικές πυκνότητες είχαν μελετηθεί, και αναφέρονται εδώ ως αφρός τύπου A και αφρός τύπου D. Οι μετρούμενες σχετικές πυκνότητες τους είναι 0,027 και 0,032 αντίστοιχα. Παρακάτω αναφέρεται ενδεικτικά η δεύτερη μέθοδος:

Πείραμα 2

Με τη μέθοδο αυτή παρατηρήθηκαν οι θέσεις πολλών σημείων του δοκιμίου .Οι σχετικές θέσεις των σημείων αυτών χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση της παραμόρφωσης και του λόγου Poisson. Η τεχνική αυτή επιτρέπει να γίνονται εκτιμήσεις για τις διαφορετικές περιοχές του δείγματος. Αυτό είναι επιθυμητό δεδομένου ότι το δείγμα μπορεί να μην είναι ομοιόμορφο.
Τα ουσιώδη σημεία έγιναν αναγνωρίσιμα, με την προσεκτική σχεδίαση γραμμών πάνω στα δοκίμια με ειδικό στυλό. Οι θέσεις των γραμμών καθώς και το μέγεθος των χρησιμοποιούμενων δειγμάτων αφρών (τα οποία μετρήθηκαν με ένα χάρακα) παρουσιάζονται στην εικόνα που ακολουθεί [54].



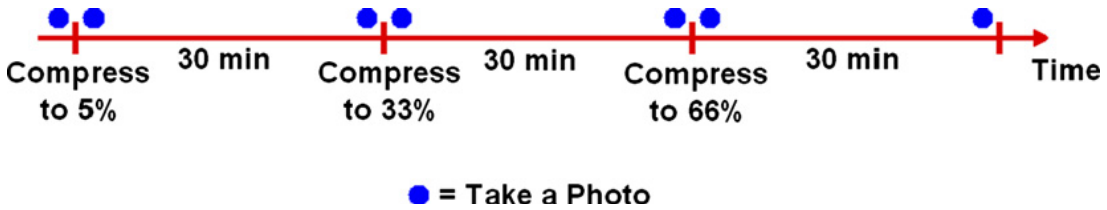
Εικόνα12.1 :Θέσεις των γραμμών όπως σχεδιαστήκαν σε δοκίμιο αφρού



Εικόνα 12.2 : Ουσιώδη σημεία που παρακολουθούνται για την εκτίμηση του λόγου Poisson

Τα σημεία που χαρακτηρίζονται ως A-F στην εικόνα 12.2 είναι αυτά που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση του λόγου Poisson. Τα σημεία A και B αντιστοιχούν σε αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για την εξωτερική μέτρηση. Για την εσωτερική μέτρηση είναι τα σημεία C και D ενώ τα σημεία E και F έδωσαν την εγκάρσια παραμόρφωση.

Ψηφιακές φωτογραφίες ελήφθησαν από τα δείγματα δύο τύπων αφρού σε φόρτιση 0%, 5%, 33% και 66%. Κάθε επίπεδο συμπίεσης κρατήθηκε για 30 λεπτά. Στην αρχή του πειράματος λήφθηκε μια φωτογραφία όταν ο αφρός ήταν συμπίεση 0%. Στη συνέχεια, όταν το μείγμα ήταν σε φόρτιση 5% μια άλλη φωτογραφία λήφθηκε αμέσως. Η συμπίεση κράτησε για 30 λεπτά και μια άλλη φωτογραφία τραβήχτηκε. Το αφρώδες υλικό στη συνέχεια συμπιέζεται στο επόμενο επίπεδο, και η διαδικασία επαναλαμβάνεται.



Εικόνα12.3 :Χρονολόγιο της πειραματικής διαδικασίας

Για τον υπολογισμο του εξωτερικού λόγου Poisson σε εγκάρσια παραμόρφωση λήφθηκε η παραμόρφωση που επιβλήθηκε απ' το μηχάνημα MTS. Η διαμήκης παραμόρφωση υπολογίστηκε ως:

$$\varepsilon_x = \frac{|\mathrm{A} - \mathrm{B}| - |\mathrm{A}_0 - \mathrm{B}_0|}{|\mathrm{A}_0 - \mathrm{B}_0|},$$

Όπου A και B είναι οι θέσεις των σημείων όπως βρέθηκαν χρησιμοποιώντας το 'ginput' στο 'matlab'. Ομοίως, για τη μέτριση της παραμόρφωσης στο εσωτερικό του αφρού έχουμε:

$$\varepsilon_y = \frac{|\mathrm{C} - \mathrm{D}| - |\mathrm{C}_0 - \mathrm{D}_0|}{|\mathrm{C}_0 - \mathrm{D}_0|}$$

και

$$\varepsilon_x = \frac{|\mathrm{E} - \mathrm{F}| - |\mathrm{E}_0 - \mathrm{F}_0|}{|\mathrm{E}_0 - \mathrm{F}_0|}$$

Τελικά για το λόγο Poisson έχουμε:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_y}$$

12.3 Το μοντέλο των Murphy και Rogerson

Λόγω της υπόθεσης μη μηδενικού δείκτη Poisson προτάθηκε ένα πρότυπο για την εγκάρσια έκταση αφρού πολυουρεθάνης απ'τους Murphy και Rogerson. Οι Murphy και Rogerson πρότειναν ότι η έκταση προς την κατεύθυνση συμπίεσης , λ, σχετίζεται με την εγκάρσια έκταση λ_L μέσω της σχέσης :

$$\lambda_{\mathrm{L}} = [-n(\lambda^m - 1) + 1]^{\frac{1}{m}}, \quad (1)$$

Όπου m είναι μια σταθερά και n ο λόγος Poisson. Γενικότερα το μοντέλο που πρότειναν μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\lambda_{\mathrm{L}} = \frac{1}{I}\sum_{i=1}^{I}[-n_i(\lambda^{m_i} - 1) + 1]^{\frac{1}{m_i}} \quad (2)$$

Όπου I είναι ένας θετικός ακέραιος αριθμός. Αφού ο λόγος Poisson δίνεται:

$$\nu == -\frac{\varepsilon_{\mathrm{L}}}{\varepsilon} = -\frac{\lambda_{\mathrm{L}} - 1}{\lambda - 1}$$

Μπορεί να αποδειχθεί ότι :

$$\lim_{\lambda \to 1} v = \frac{1}{I} \sum_{i=1}^{I} n_i. \quad (3)$$

Για μονοαξονική φόρτιση $\sigma_1=\sigma_2=0$, $\lambda_1=\lambda_3=\lambda_L$ και $\sigma_2=\sigma$, $\lambda_2=\lambda$ έχουμε:

$$\sigma = \frac{1}{J} \sum_{k=1}^{K} \mu_k \lambda^{\delta_k} + \Psi'_V, \quad (4)$$

και

$$0 = \frac{1}{J} \sum_{k=1}^{K} \mu_k \lambda_L^{\delta_k} + \Psi'_V. \quad (5)$$

Λύνοντας τη σχέση (5) ως προς τον τελευταίο όρο και αντικαθιστώντας στην (4) προκύπτει:

$$\sigma = \frac{1}{J} \sum_{k=1}^{K} \mu_k (\lambda^{\delta_k} - \lambda_L^{\delta_k}). \quad (6)$$

Στα πλαίσια των αρχικών τάσεων ο λόγος της τρέχουσας περιοχής A προς την αρχική περιοχή Ao είναι:

$$\frac{A}{A_0} = \lambda_L^2. \quad (7)$$

Έτσι για την μηχανική τάση P και την τάση Cauchy ισχύει:

$$P = \lambda_L^2 \sigma. \quad (8)$$

Με αντικαταστάσεις στους τύπους (6),(7) και (8) και δεδομένου ότι $J=\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3=\lambda\lambda_L$ προκύπτουν:

$$P = \frac{1}{\lambda} \sum_{k=1}^{K} \mu_k (\lambda^{\delta_k} - \lambda_L^{\delta_k}), \quad (9)$$

και

$$\sigma = \lambda_L^2 P = \frac{\lambda_L^2}{\varepsilon + 1} \sum_{k=1}^{K} \mu_k ((\varepsilon + 1)^{\delta_k} - \lambda_L^{\delta_k}). \quad (10)$$

Για τη χρήση αυτού του μοντέλου,είναι απαραίτητος αρχικά ο προσδιορισμός των σταθερών mi, ni, και I που υπάρχουν στην εξίσωση (2). Το εκτιμώμενο μοντέλο για εγκάρσια έκταση στη συνέχεια ενσωματώνεται στο μονοαξονικό μοντέλο συμπίεσης μέσω της εξίσωσης (10).
Η ιξωδοελαστική τάση παρουσιάζεται εδώ από μια ολοκληρωτική εξίσωση συνέλιξης της εφαρμοζόμενης παραμόρφωσης, ε, με συνάρτηση χαλάρωσης , Γ.

$$\sigma_{\mathrm{V}} = \int_{-\infty}^{t} \Gamma(t-\tau)\varepsilon(\tau)\,\mathrm{d}\tau. \tag{11}$$

Η συνάρτηση χαλάρωσης θεωρείται ότι είναι ένα άθροισμα εκθετικών συναρτήσεων. Είναι επίσης δεδομένο ότι, πριν από τη χρονική στιγμή t = 0, στο υλικό δεν ασκείται πίεση και βρίσκεται σε ηρεμία. Η Εξίσωση (11) τότε γίνεται:

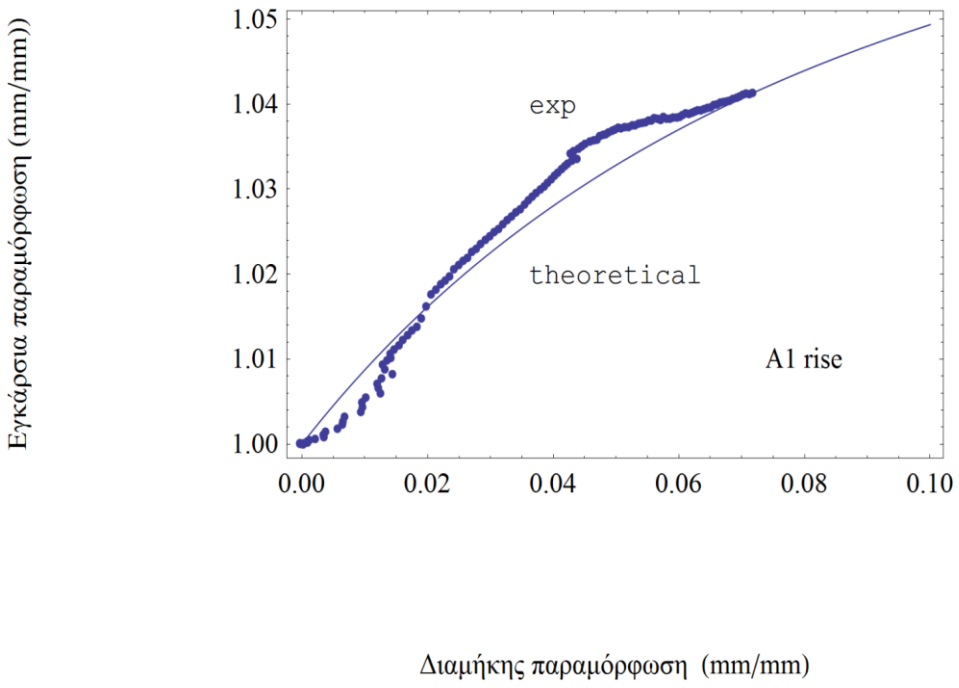
$$\sigma_{\mathrm{V}} = \int_{0}^{t} \sum_{l=1}^{L} a_l \mathrm{e}^{-\alpha_l(t-\tau)}\varepsilon(\tau)\,\mathrm{d}\tau. \tag{12}$$

Είναι επιθυμητό η ελαστική συνιστώσα της συνολικής τασης, σ_E να αντιπροσωπεύει το σύνολο της στατικής αντίδραση. Έτσι, η γραμμική ελαστική συνιστώσα του μοντέλου της εξίσωσης (12) καταργείται [50]. Με αφαίρεση της στατικής συμβολής του μοντέλου ιξωδοελαστικών δημιουργήται η εξίσωση 13

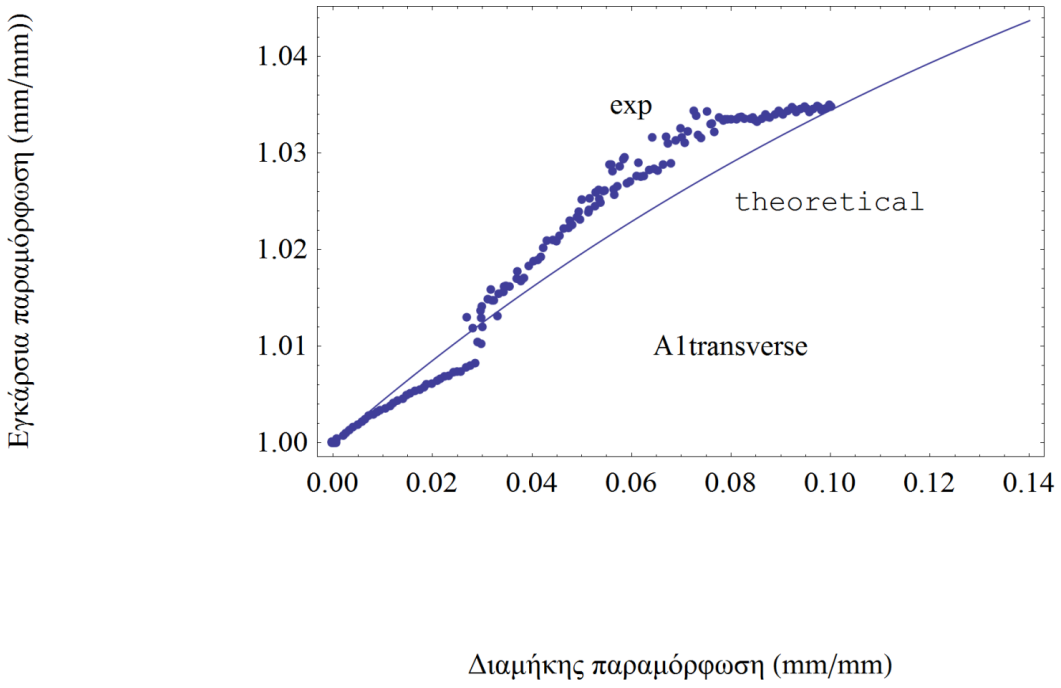
$$\sigma_{\mathrm{V}} = \int_{0}^{t} \sum_{l=1}^{L} a_l \mathrm{e}^{-\alpha_l(t-\tau)}\varepsilon(\tau)\,\mathrm{d}\tau - \sum_{l=1}^{L} \frac{a_l}{\alpha_l}\varepsilon. \tag{13}$$

12.4 Ανάλυση πειραματικών δεδομένων.

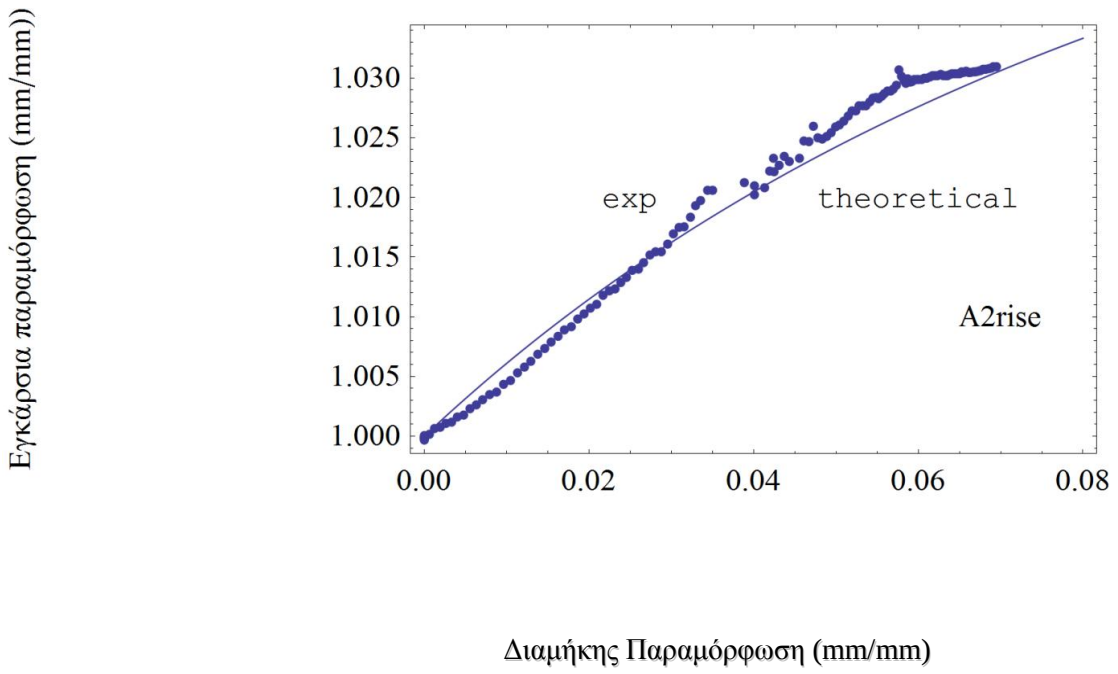
Από τα δεδομένα που προέκυψαν από τα πειράματα σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα από την έρευνα των Murphy και Rogerson έγινε επίσης εφικτή η σχεδίαση (στο πρόγραμμα “mathematica”) σε κοινό διάγραμμα τόσο της πειραματικής όσο και της θεωρητικής καμπύλης εγκάρσιας-διαμήκους παραμόρφωσης. Η δημιουργία της θεωρητικής καμπύλης βασίστηκε στις σχέσεις (10) και (13) με έναν όρο.
Τα διαγράμματα που προέκυψαν απεικονίζονται παρακάτω:



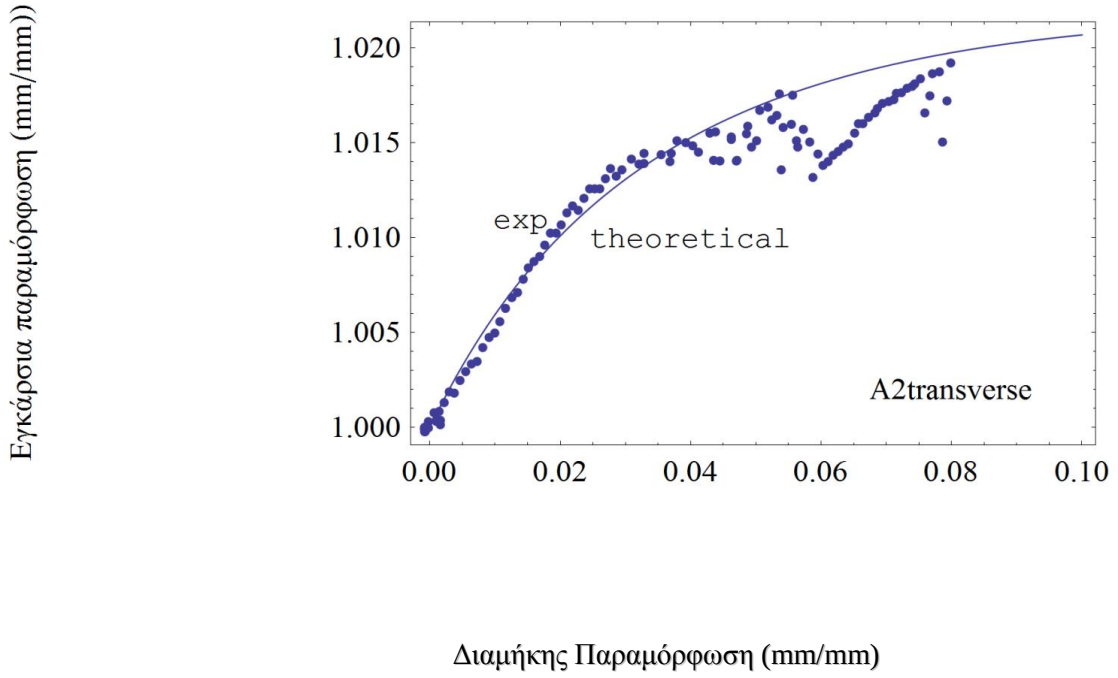
. ***Διάγραμμα 12.1 : Πειραματική και θεωρητική καμπύλη Τάσης-Παραμόρφωσης για τον αφρό A1 στην κατεύθυνση rise***



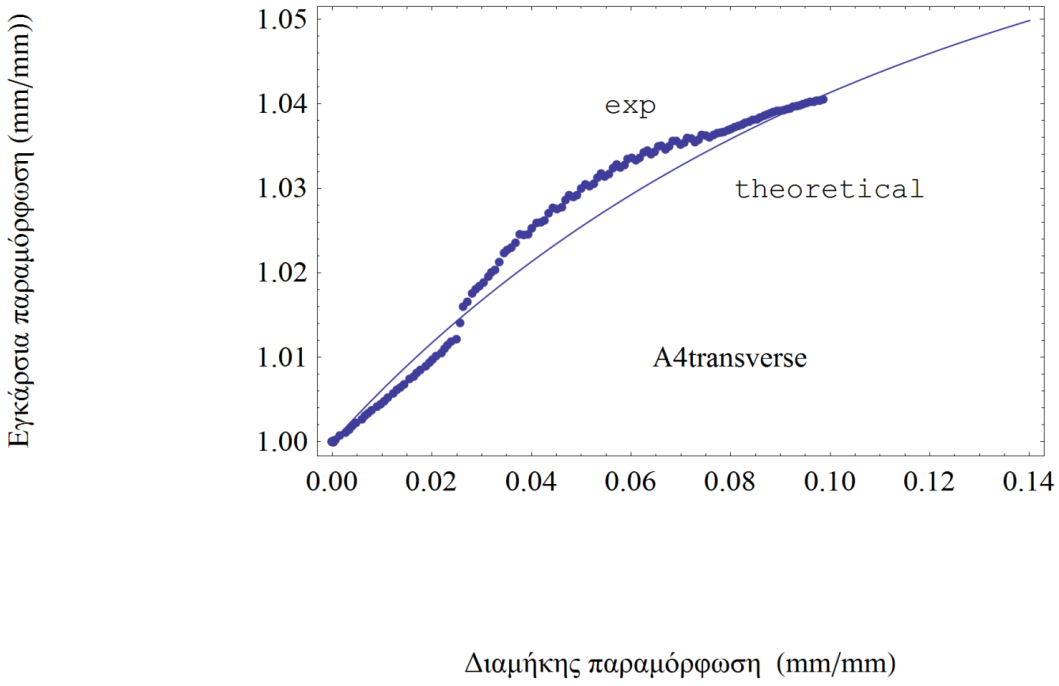
Διάγραμμα 12.2 : Πειραματική και θεωρητική καμπύλη Τάσης-Παραμόρφωσης για τον αφρό A1 στην κατεύθυνση transverse



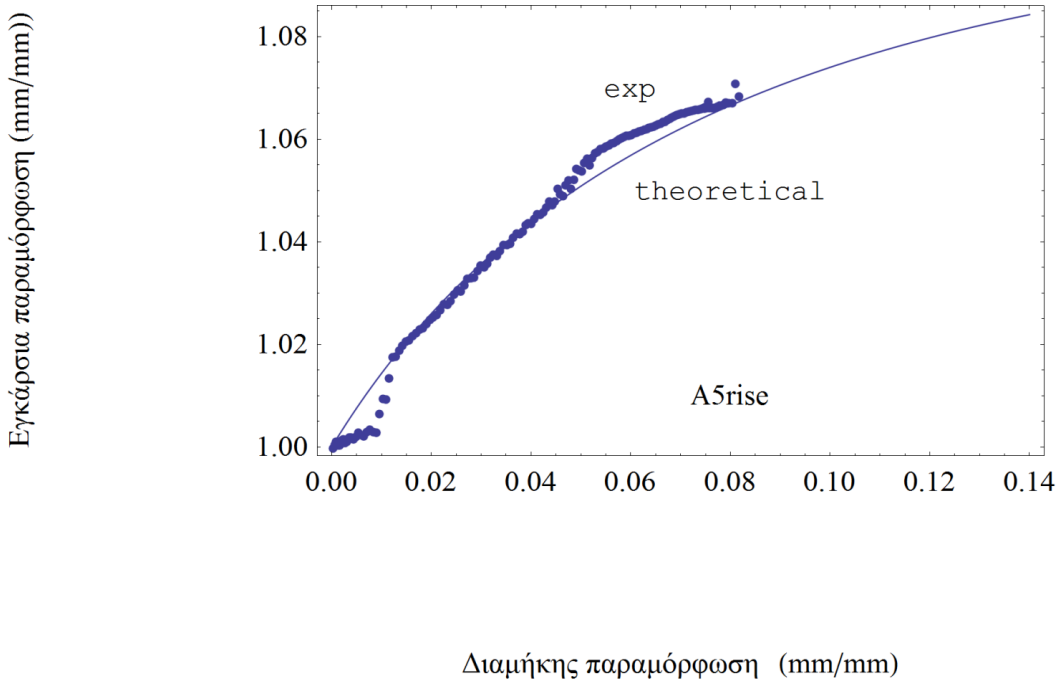
. ***Διάγραμμα 12.3 : Πειραματική και θεωρητική καμπύλη Τάσης-Παραμόρφωσης για τον αφρό Α2 στην κατεύθυνση rise***



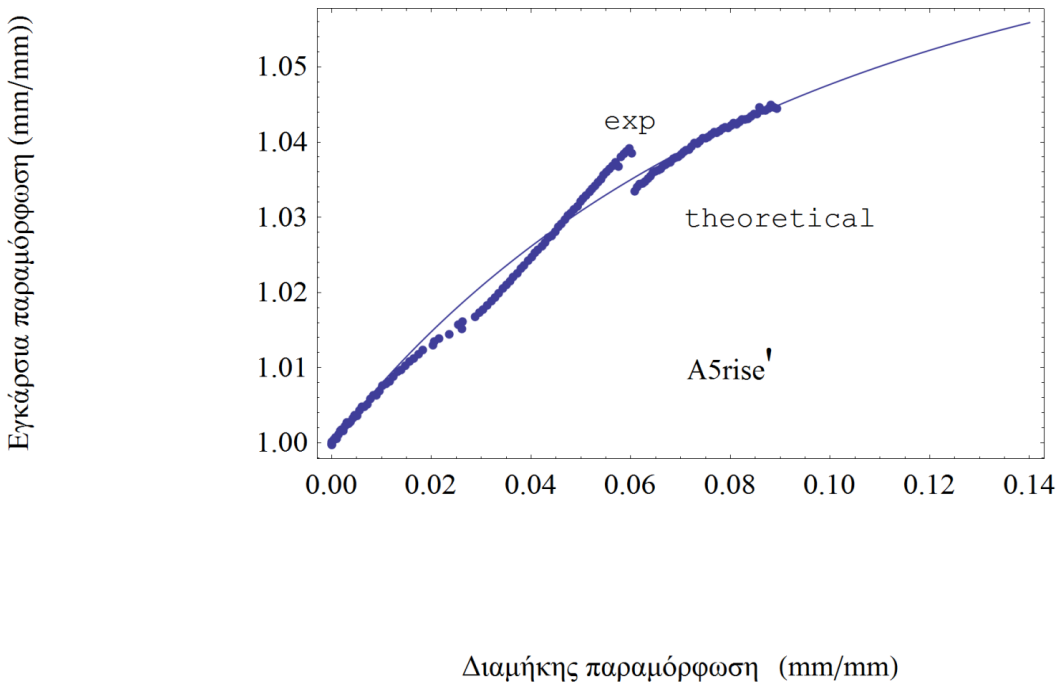
Διάγραμμα 12.4 : Πειραματική και θεωρητική καμπύλη Τάσης-Παραμόρφωσης για τον αφρό Α2 στην κατεύθυνση transverse



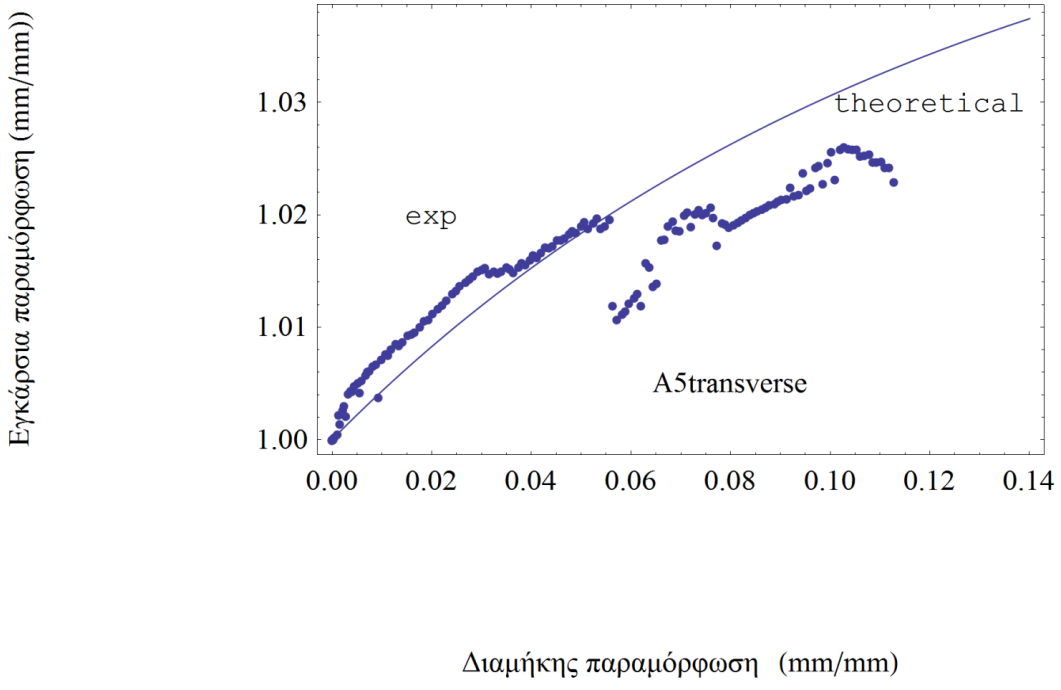
Διάγραμμα 12.5 : Πειραματική και θεωρητική καμπύλη Τάσης-Παραμόρφωσης για τον αφρό Α4 στην κατεύθυνση transverse



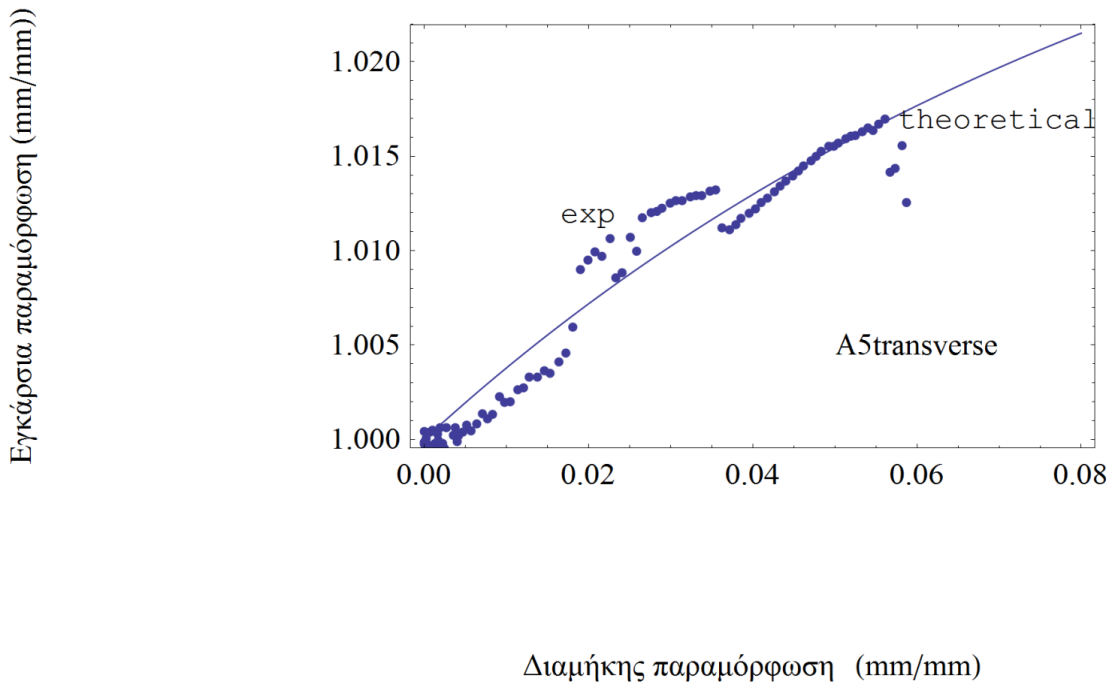
Διάγραμμα 12.6 : Πειραματική και θεωρητική καμπύλη Τάσης-Παραμόρφωσης για τον αφρό Α5 στην κατεύθυνση rise



Διάγραμμα 12.7 : Πειραματική και θεωρητική καμπύλη Τάσης-Παραμόρφωσης για τον αφρό A5 στην κατεύθυνση rise



Διάγραμμα 12.8 : Πειραματική και θεωρητική καμπύλη Τάσης-Παραμόρφωσης για τον αφρό A5 στην κατεύθυνση transverse



Διάγραμμα 12.9 : Πειραματική και θεωρητική καμπύλη Τάσης-Παραμόρφωσης για τον αφρό A5 στην κατεύθυνση transverse

Οι μεταβλητές m1 και n1των εξισώσεων, που προέκυψαν κατά τη δημιουργία των παραπάνω διαγραμμάτων, αναφέρονται στον πίνακα που ακολουθεί.

	m	n
A1rise	10	0,95
A1transverse	5	0,45
A2rise	9	0,65
A2transverse	25	0,72
A3rise	9	0,7
A3transverse	10	0,5
A4rise	6	0,55
A4transverse	7,5	0,65
A4rise	10	1,6
A4transverse	7	0,45

Πίνακας 12.1: Οι μεταβλητές m1 και n1 που προέκυψαν

Παρατηρείται ότι η προσομοίωση των θεωρητικών καμπυλών δεν μπορεί να γίνει με τις ίδιες τιμές των παραμέτρων στις δύο κατευθύνσεις του αφρού. Όμως ειδικά για την παράμετρο n, προκύπτει ότι είναι περίπου σταθερή για την κατεύθυνση ανάπτυξης ίση με 0.9 κατά μεσον όρο σε όλες τις περιπτώσεις των αφρών. Το γεγονός των διαφορετικών τιμών των παραμέτρων συνδέεται με την ανισοτροπία των υλικών αυτών.

13. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο θεωρητικό μέρος της εργασίας έγινε αναφορά στην σύνθεση των εύκαμπτων αφρών πολυουρεθάνης, στην διαδικασία παραγωγής τους αλλά και πως επηρεάζονται οι τελικές ιδιότητες των εύκαμπτων αφρών λόγω της διαφορετικής χημικής σύνθεσης τους και παραγωγής τους. Στο πειραματικό μέρος της εργασίας διαπιστώθηκαν οι ομοιότητες και οι διαφορές που παρουσιάζουν οι εύκαμπτοι αφροί που εξετάστηκαν όπως αναμένονταν από την θεωρία.

Από τις φωτογραφίες που λήφθηκαν με τη χρήση του μικροσκοπίου SEM οι αφροί εμφανίζεται να έχουν ομοιόμορφη δομή κυψελών με μεγάλο πάχος δοκών(strut), όπως και ότι υπάρχει μεγάλος μέρος ανοικτών κελιών με καθαρή δομή πλέγματος.

Από τα διαγράμματα τάσης–παραμόρφωσης για τις κατευθύνσεις rise και transverse, λόγω διαφορετικών καμπυλών και αποτελεσμάτων επιβεβαιώθηκε η ανισοτροπία των αφρών. Πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκαν σε όλα τα δοκίμια που εξετάστηκαν, τιμές του μέτρου ελαστικότητας E μεγαλύτερες στην κατεύθυνση ανάπτυξης των αφρών(rise) σε σχέση με τις αντίστοιχες της κάθετης σε αυτήν κατεύθυνση (transverse). Αντίθετα αποτελέσματα προέκυψαν για τις τιμές της παραμένουσας παραμόρφωσης και της παραμόρφωσης διαρροής, δηλαδή παρατηρήθηκαν μεγαλύτερες τιμές στην κατεύθυνση transverse απ' τις αντίστοιχες της rise.

Το ποσοστό της σκεδαζόμενης ενέργειας παρατηρήθηκε ότι είναι σε συμφωνία με την ελαστική αναπήδηση (resilience), καθώς παρατηρείται ότι ενώ η ελαστική αναπήδηση στα δοκίμια αυξάνεται τα αντίστοιχα εμβαδά βρόγχου υστέρησης φθίνουν.

Τέλος απ' τα διαγράμματα εγκάρσιας-διαμήκους παραμόρφωσης παρατηρήθηκε ότι η προσομοίωση των θεωρητικών καμπυλών δεν μπορεί να γίνει με τις ίδιες τιμές των παραμέτρων m και n στις δύο κατευθύνσεις του αφρού. Όμως ειδικά για την παράμετρο n, προκύπτει ότι είναι περίπου σταθερή για την κατεύθυνση ανάπτυξης ίση με 0.9 κατά μέσον όρο σε όλες τις περιπτώσεις των αφρών. Το γεγονός των διαφορετικών τιμών των παραμέτρων συνδέεται με την ανισοτροπία των υλικών αυτών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Herrington R; and Hock K; Flexible Polyurethane Foams, 2nd Ed., The Dow Chem Co:(1998)
2. Pinner, S. H. "Chemistry and Technology of the Organic Isocyanates"; *Plastics (London)* **1947**, 11, Apr./May, 206-211, 215.
3. Cooper, W.; Pearson, R. W.; Darke, S. "Isocyanate Reactions and the Structure of Polyurethanes"; *The Industrial Chemist* **1960**, 3, 121-126.
4. Saunders, J. H.; Frisch, K. C. *Polyurethanes, Chemistry and Technology, Part I, Chemistry*; Interscience: New York, 1962.
5. Sayigh, A. A. R.; Ulrich, H.; Farrissey, W. J. "Diisocyanates"; In *Condensation Monomers*; Wiley-Interscience: New York, 1972, 369-476.
6. Satchell, D.P.N.; Satchell, R.S. "Acylation by Ketens and Isocyanates. A Mechanistic Comparison"; *Chem. Soc. Rev.* **1975**, 4/2, 231-250.
7. Richter, R.; Ulrich, H. "Synthesis and preparative applications of isocyanates"; In *The chemistry of cyanates and their thio derivatives, Part 2;* Patai, S., Ed., John Wiley and Sons: New York, 1977
8. Smith, H. A. "Catalysis of the Formation of Urethanes"; *J. Appl. Polym. Sci.***1963**, 7, 85-95.
9. Smith, H. A. "Effect of Urethane Groups on the Reaction of Alcohols with Isocyanates"; *J. Polym. Sci*. :Part A-1 **1968**, 6, 1299-1306.
10. Hartley, F. D.; Cross, M. M.; Lord, F. W. "The Mechanism of Polyurethane Foam Formation"; In *Advances in Polyurethane Technology*; Buist, J.M.; Gudgeon, H. Eds., Maclaren and Sons: London, 1968, 127-140.
11. Cole, K. C.; Van Gheluwe, P.; Dueck, C. L.; Martineau, P.; LeRoux, J. "Thermal and FT-IR Analysis of the Polyurethane Foaming Reaction: The Effect of the Isocyanate Index"; *Proceedings of the SPI-31st Annual Technical/Marketing Conference*; Technomic: Lancaster, Pa., 1988; 2-10.
12. Spirkova, M.; Kubin, M.; Dusek, K. "Side Reactions In The Formation Of Polyurethanes: Stability Of Reaction Products Of Phenyl Isocyanate"; *J. Macromol, Sci.-Chem.* **1990**, A27(4), 509-522.
13. Dusek, K.; Spirkova, M. "Crosslinking and Network Formation in Polyurethane Systems with Excess Isocyanate"; *Cell.Polym*. **1990**, 9/2, 69- 83.
14. Kurzer F., *Chem. Rev.*, 56, 95–197, 1955.
15. Saunders, J.H. and Hansen, R.H., *Plastic Foams, Part I*, Marcel Dekker, New York, 1972, 23–108
16. Woods, G. W. *Flexible Polyurethane Foams, Chemistry and Technology;* Applied Science: New Jersey, 1982, 118-120.
17. Hersch, P., *Plast. Tech.*, 13/12, 49–53, 1967.
18. Listemann, M.L. et al., *Proceedings of the Polyurethanes World Congress 1993,*Technomic, Lancaster, PA, 1993, 595–608.
19. Brecker, L.R., *Plast. Eng.*, March, 39–42, 1977.

20. Rusch, T.E. and Raden, D.S., *Plast. Compd.*, 61–74, July/August 1980.
21. Klesper, E. “Application Of Volatile Organic Liquids for Expanding Flexible Urethane Foam”; *Rubber Age* **1958**, Oct., 84-87.
22. Miley, J.W. and Moore, P.D., *Proceedings of the SPI-26th Annual Technical Conference*, Technomic, Lancaster, PA, 1981, 83–86
23. Davis, A. and Sims, D. *Weathering of Polymers*, Applied Science, London, 1983, 222–237.
24. Lyons, J.W., *The Chemistry and Uses of Fire Retardants*, Robert Krieger Publishing, Malabar, FL, 1987.
25. Kopsheva, L.M., Shamov, I.V., and Tarakanov, O.G., *J. Appl. Chem.* USSR. Translated from *Zh. Prikl. Khim.* (Leningrad), 57/6, 1358–1361, 1984.
26. Cooper, S.L. and Tobolsky, A.V., *J. Appl. Polym. Sci.*, 10, 1837–1844, 1966.
27. Lidy,W.A.,*UTECH ‘96-Processing Workshop 3*, Crain Communications, London, 1996.
28. Lidy, W.A. et al., *Proceedings of the 1996 SPI Polyurethanes Conference*, Technomic, Lancaster, PA, 1996, 119–135
29. Priester, R.D., Turner, R.B., *Low Density CellularPlastics*, ed. N.C. Hilyard and A. Cunningham, Chapman & Hall, London, 1994,
30. Armistead, J.P., Wilkes, G.L., and Turner, R.B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 601–629,1988.
31. Gier, D.R. et al., *Polyurethanes Expo ’98*, Technomic, Lancaster, PA, 1998, 227–237.
32. Jones, R.E. and Fesman, G., *J. Cell. Plast.*, 1/1, 200–216, 1965.
33. Turner, R.B. and Wilkes, G.L., *Proceedings of the SPI/FSK Polyurethanes World Congress*, Technomic, Lancaster, PA, 1987, 935–940.
34. Jones, R.E.; Hersch, P.; Stier, G.G.; Dombrow, B.A. “Measuring Resilience of Flexible Urethane Foams”; *Plast. Tech.* **1959**, 5/9, 55-59.
35. Polis, S. “Status of Comprehensive Test Results Of Commercial Flexible Foam Slab Formulations”; *Proceedings of the SPI-24th Annual Urethane Division Technical Conference;* Technomic: Lancaster, Pa., 1978, 59-69.
36. Katz, H.S. and Milewski, J.V., *Hand Book of Fillers for Plastics*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987.
37. 3.Armistead JP; *MS Thesis*; VPI & SU: (1985)
38. Gibson LJ; Ashby MF; Cellular Solids - Structure and Properties, 2nd Ed., Cambridge University Press: (1997)
39. Kaushiva BD; Wilkes GL; *J Appl Polym Sci*: **77** (2000) 202-216
40. Dounis DV; Wilkes GL; *J Appl Polym Sci*: **65** (1997) 525-537
41. Matzke, E. B. “The Three-Dimensional Shape Of Bubbles In Foam -An Analysis Of The Role Of Surface Forces In Three-Dimensional Cell Shape Determinations”; *Amer. Jour. Bot.* **1946**, 33/1, 58-80.
42. Jones, R. E.; Fesman, G. “Air Flow Measurement and Its Relations to Cell Structure, Physical Properties, and Processability for Flexible Urethane Foam”;*J. Cell. Plast.* **1965**, 1/1, 200-216.
43. Lord Kelvin, “On the division of space with minimum partional area”, *Phil. Mag.*, 5s24, 503–514, 1887. { Kelvin, Lord;*Phil. Mag.* **1887**, 5s24: 503-514.}

44. Lord Kelvin, “On the homogeneous division of space” *Proc. R. Soc. London*, 55, 1–16, 1894.{ Kelvin, Lord; *Proc. Roy. Soc. London***1894**, 55, 1-16.}
45. Duchartre, P., Elements de botanique, Paris, 1867
46. N.J. Mills, A. Gilchrist, Modelling the indentation of low density polymer foams, Cellular Polymers 19 (6) (2000) 389–412.
47. R.W. Ogden, Large deformation isotropic elasticity – on the correlation of theory and experiment for incompressible rubberlike solids, Proceedings of the Royal Society of London A 326 (1972) 565–584.
48. R.W. Ogden, Large deformation isotropic elasticity: on the correlation of theory and experiment for compressible rubberlike solids, Proceedings of the Royal Society of London A 328 (1972) 567–583.
49. R. Hill, Aspects of invariance in solid mechanics, Advances in Applied Mechanics, vol. 18, Academic Press, New York, 1978, pp. 1–75, chapter 1.
50. R.D. Widdle Jr., Measurement and modeling of the mechanical properties of polyurethane foam, Ph.D. thesis, Purdue University, West Lafayette, IN 47907, August 2005.
51. W.H. El-Ratal, P.K. Mallick, Elastic response of flexible polyurethane foams in uniaxial tension, Journal of Engineering Materials and Technology 118 (1996) 157–161.D. Zhang, X. Zhang, G. Cheng, Compression strain measurement by digital speckle correlation, Experimental Mechanics 39 (1)(1999) 62–65.
52. J.G. Murphy, G.A. Rogerson, A method to model simple tension experiments using finite elasticity theory with an application to some polyurethane foams, International Journal of Engineering Science 40 (2002) 499–510.
53. L.J. Gibson, M.F. Ashby, Cellular Solids: Structure and Properties, second ed., Cambridge University Press, 1997.
54. R.D. Widdle Jr., A.K. Bajaj, P. Davies , *Measurement of the Poisson’s ratio of flexible polyurethane foam and its influence on a uniaxial compression model, School of Mechanical Engineering, Purdue University, West Lafayette, IN 47907-2088, USA Received 2 April 2007; accepted 7 September 2007*