

Comparative Experimental Studies of Microtalc and Nanoclay Effects on the Structural Properties of Polyethylene Foams Fabricated by Rotational Molding

Available in: <http://jips.ippi.ac.ir>

Iran. J. Polym. Sci. Technol.
(Persian),

Vol. 35, No. 1, 81-90

April-May 2022

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2022.3114.2138

Saeed Karimzadeh¹, Taher Azdast^{1*}, Ali Doniavi¹, Rezgar Hasanzadeh¹,
Milad Moradian¹, Hamidreza Akrami²

1. Mechanical Engineering Department, Faculty of Engineering, Urmia University,
P.O. Box 15311-57561, Urmia, Iran

2. Microcellular Plastics Manufacturing Laboratory, Department of Mechanical and Industrial
Engineering, University of Toronto, Toronto, Canada

Received: 11 February 2022, accepted: 25 June 2022

ABSTRACT

Hypothesis: Polymeric foams have fascinating specific properties due to their cellular and porous structure and these properties have attracted much attention in industrial and scientific societies nowadays. The variations in cellular structure of polymeric foams including expansion ratio, cell density, and cell size may affect their final properties. For this reason, it seems necessary to study the effect of process parameters on the cellular structure of polymeric foams. On the other hand, the rotational molding method is developing rapidly compared to other processing methods due to its ability to fabricate large complex hollow parts. Different process parameters can affect the structural properties of polymeric foams. Utilizing nucleation agents as a material parameter improves the structural properties of polymeric foams significantly in different processing methods.

Methods: The effect of adding two types of nucleating agents including talc microparticles and clay nanoparticles in different sizes on the structural properties of polyethylene foams made by rotational molding process was investigated. Azodicarbonamide was used as the chemical blowing agent. Talc microparticles (1% by weight) and clay nanoparticles were added to polyethylene and foamed using rotational molding process. Cell density, cell size, and expansion ratio were investigated as structural properties.

Findings: The findings revealed that the effect of talc microparticles on increasing cell density and decreasing cell size was more significant than the effect of clay nanoparticles. Cell density of polyethylene foam was improved by 96% and 89% by adding 1% (by weight) of talc microparticles and clay nanoparticles, respectively. A 20% and 17.5% decrease in the cell size of polyethylene foam was also observed with the addition of 1% (by weight) of talc microparticles and clay nanoparticles, respectively.

Keywords:

rotational molding,
foam,
talc,
nanoclay,
structural properties

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: t.azdast@urmia.ac.ir

Please cite this article using:

Karimzadeh S., Azdast T., Doniavi A., Hasanzadeh R., Moradian M., Akrami H., Comparative Experimental Studies of Microtalc and Nanoclay Effects on the Structural Properties of Polyethylene Foams Fabricated by Rotational Molding, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 35, 81-90, 2022.

مقایسه تجربی اثر میکروتالک و نانورس بر خواص ساختاری اسفنج‌های پلی‌اتیلن تولیدشده با قالب‌گیری چرخشی

دسترس پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و پنجم، شماره ۱،

صفحه ۹۰-۸۱، ۱۴۰۱

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2022.3114.2138

سعید کریم‌زاده^۱، طاهر ازدست^{۱*}، علی دنیوی^۱، رزگار حسن‌زاده^۱، میلاد مرادیان^۱، حمیدرضا اکرمی^۲

۱- ارومیه، دانشگاه ارومیه، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مکانیک، صندوق پستی ۵۷۵۶۱-۱۵۳۱۱

۲- تورنتو، دانشگاه تورنتو، دانشکده مهندسی صنایع و مکانیک، آزمایشگاه ساخت پلاستیک‌های میکروسلولی

دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۲۲، پذیرش: ۱۴۰۱/۴/۴

چکیده

فرضیه: اسفنج‌های پلیمری به دلیل داشتن ساختار سلولی و متخلخل خواص منحصر به فردی دارند و این خواص امروزه توجه ویژه‌ای را در جوامع علمی و صنعتی جلب کرده است. تغییرات در ساختار سلولی اسفنج‌ها از جمله نسبت انبساط، چگالی سلول و اندازه سلول باعث تغییر در خواص نهایی آن‌ها می‌شود. بدین دلیل، مطالعه اثر پارامترهای فرایندی بر ساختار سلولی اسفنج‌های پلیمری ضروری به نظر می‌رسد. از سوی دیگر، روش قالب‌گیری چرخشی به دلیل قابلیت زیاد در تولید قطعه‌های بزرگ توخالی با شکل‌های پیچیده در مقایسه با سایر روش‌های فرایندی به سرعت در حال توسعه است. پارامترهای فرایندی مختلفی بر خواص ساختاری اسفنج‌های پلیمری اثرگذارند. استفاده از عوامل هسته‌زا به عنوان پارامتر موادی می‌تواند به طور مؤثری بر خواص ساختاری اسفنج‌های پلیمری در روش‌های فرآوری مختلف اثرگذار باشد.

روش‌ها: بر همین اساس، در پژوهش حاضر اثر افزودن دو نوع عامل هسته‌زا شامل میکروذرات تالک و نانوذرات رس با اندازه‌های متفاوت بر خواص ساختاری اسفنج‌های پلی‌اتیلن تولیدشده با روش قالب‌گیری چرخشی بررسی شده است. از آزودی‌کربن‌آمید به عنوان عامل پفزا استفاده شد. ۱٪ وزنی از میکروذرات تالک و نانوذرات رس به پلی‌اتیلن اضافه شده و سپس در فرایند قالب‌گیری چرخشی اسفنج شدند. خواص اسفنج شامل چگالی سلول، اندازه سلول و نسبت انبساط به عنوان خواص ساختاری بررسی شدند.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، میکروذرات تالک نسبت به نانوذرات رس اثر بیشتری بر افزایش چگالی سلول و کاهش اندازه سلول دارند. چگالی سلول اسفنج‌های پلی‌اتیلن با افزودن ۱٪ وزنی نانورس و میکروتالک به ترتیب به مقدار ۸۹٪ و ۹۶٪ افزایش یافت. همچنین کاهش به مقدار ۱۷/۵ و ۲۰٪ در اندازه سلول اسفنج‌های پلی‌اتیلن به ترتیب با اضافه کردن ۱٪ وزنی نانورس و میکروتالک مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی

قالب‌گیری چرخشی،

اسفنج،

تالک،

نانورس،

خواص ساختاری

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

t.azdast@urmia.ac.ir

مقدمه

اسفنج‌های پلیمری به پلیمرهایی با ساختار سلولی اطلاق می‌شود که حداقل از دو فاز (ماتریس پلیمری جامد و فاز گاز تولیدشده از عامل پفزا) تشکیل شده باشند [۱]. اسفنج کردن یا همان ایجاد ساختار سلولی در پلیمر، ضمن کاهش مقدار ماده مصرفی می‌تواند باعث بهبود خواصی مانند خواص مکانیکی [۲]، فیزیکی [۳]، شیمیایی [۴]، دی‌الکتریک [۵]، عایق صوتی [۶] و گرمایی [۷] در پلیمر پایه شود. اسفنج‌ها بر اساس ویژگی‌های منحصر به فرد آن‌ها نظیر وزن سبک، نسبت استحکام به وزن عالی، قابلیت عایق‌کاری زیاد، جذب انرژی خوب و مقاومت ضربه‌ای زیاد کاربردهای مختلفی در صنعت حمل‌ونقل، جاذب‌های ضربه و صدا، بدنه ماشین‌های صنعتی، عایق‌های گرمایی، وسایل ورزشی، صنایع شناوری، ظروف غذا و نوشیدنی، مبلمان، بسته‌بندی و اسباب‌بازی دارند.

برای تشکیل ساختار سلولی و اسفنج کردن پلیمرها، لازم است که گاز در پلیمر حل شده و سلول‌ها پس از جوانه‌زدن، رشد کنند. عوامل پفزا (تأمین‌کننده گاز لازم برای فرایند اسفنج شدن) به دو دسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم‌بندی می‌شوند. عوامل پفزای فیزیکی گازهایی هستند که به‌طور مستقیم وارد پلیمر می‌شوند و پس از اختلاط و پخش، شرایط لازم را برای اسفنج شدن پلیمر فراهم می‌کنند. اما عوامل پفزای شیمیایی، ذرات جامدی هستند که وارد پلیمر شده و در دماهای معینی فعال می‌شوند و پس از تجزیه، گاز لازم را برای اسفنج شدن تولید می‌کنند.

تفاوت اساسی اسفنج فیزیکی و شیمیایی در مرحله اول است. در اسفنج فیزیکی، در مرحله اول گاز به داخل پلیمر تزریق می‌شود، در حالی که در اسفنج شیمیایی، ذرات جامد (عوامل پفزای شیمیایی) وارد پلیمر می‌شوند و با گرمایش، گاز آزاد می‌کنند. با تزریق گاز به داخل پلیمر، مخلوط دوفازی گاز-پلیمر ایجاد می‌شود. در این مرحله پدیده غالب، حل‌پذیری گاز داخل پلیمر است که نقشی اساسی در هر دو مرحله هسته‌زایی و رشد سلولی ایفا می‌کند. در مرحله بعد با استفاده از عاملی بیرونی، اختلاط بین پلیمر و گاز ایجاد می‌شود و با پخش مناسب گاز داخل پلیمر، مخلوط تک‌فاز گاز-پلیمر حاصل می‌شود. در اثر ناپایداری ترمودینامیکی که غالباً با کاهش فشار یا افزایش دما ایجاد می‌شود، هسته‌زایی به‌وقوع می‌پیوندد و سلول‌ها ایجاد می‌شوند. پس از این مرحله، گاز باقی‌مانده در داخل پلیمر به داخل سلول‌های ایجادشده نفوذ می‌کند و باعث رشد آن‌ها می‌شود. در این مرحله، نفوذ گاز پدیده غالب است و اثر بسزایی بر رشد سلولی دارد. با کنترل رشد سلولی به‌وسیله کنترل عوامل مؤثر بر فرایند اسفنج مانند دما و زمان اسفنج کردن و فشار سامانه می‌توان

ساختار سلولی مناسب ایجاد کرد.

در سال‌های اخیر، قالب‌گیری چرخشی توجه بسیاری را از جنبه علمی و صنعتی جلب کرده است که از جمله دلایل آن، هزینه ماشین‌کاری کم، ابزارآلات ساده و دورریز کم را می‌توان برشمرد. این فرایند برای تولید قطعه‌های بزرگ، توخالی و با شکل‌های پیچیده به‌کار گرفته می‌شود. قالب‌گیری چرخشی قابلیت تولید شکل‌های بسیار پیچیده با کمترین هزینه و ضایعات را دارد. این فرایند در فشار جو انجام می‌شود و در ابتدای آن، قالب و نیز مواد پلیمری در دمای محیط قرار دارند که این مواد طی فرایند تا دمای ذوب گرم می‌شوند و پس از پایان چرخه خنک‌کاری، دوباره به دمای محیط برمی‌گردند. مواد اولیه پلیمری که به‌طور معمول به‌حالت پودر یا مایع هستند، حین گرمادهی به یکدیگر و سطح داخلی قالب می‌چسبند و آن را پوشش می‌دهند. این پوشش ابتدا در مجاورت دیواره حفره قالب به‌حالت سست است که با ادامه یافتن چرخه گرمایش، رفته‌رفته منعقد می‌شود و حباب‌های هوای موجود بین ذرات پودر که به‌دلیل گران‌روی زیاد مذاب قابلیت حرکت به سمت سطح را ندارند، به‌طور کلی خارج می‌شوند و مذابی یکنواخت به‌دست می‌آید.

وزن کم و نسبت استحکام به وزن زیاد از دلایل اصلی رشد صنعت اسفنج در تولید مخازن پلیمری است و بر همین اساس امروزه صنعت قالب‌گیری چرخشی نیاز اساسی به دانش اسفنج پیدا کرده است. اولین پژوهش‌ها در زمینه اسفنج‌های پلی‌اتیلن تولیدشده با روش قالب‌گیری چرخشی را می‌توان به مطالعه Liu و همکاران نسبت داد [۸]. در ادامه، Park و همکاران [۹] روش قالب‌گیری چرخشی را به‌عنوان روش نوینی برای تولید اسفنج‌های پلی‌پروپیلن ثبت کردند. Chu و همکاران [۱۰] از روش قالب‌گیری چرخشی برای تولید اسفنج‌های پلیمری سلول‌باز با کاربرد جاذب صوت بهره گرفتند. Raymond و Rodrigue [۱۱] فرایند قالب‌گیری چرخشی را برای تولید اسفنج‌های کامپوزیتی پلی‌اتیلن-چوب با هدف بررسی اثر درصد وزنی چوب و عامل پفزای آزودی‌کربن‌آمید بر خواص ساختاری و مکانیکی اسفنج‌های پلی‌اتیلن-چوب مطالعه کردند. ۰/۴ و ۲۰٪ به‌ترتیب برای آزودی‌کربن‌آمید و چوب به‌عنوان درصدهای بهینه دستیابی به بهترین خواص مکانیکی و ساختاری شناسایی شدند. Ramkumar و همکاران [۱۲] شاخص جریان مذاب و استحکام ضربه‌ای اسفنج‌های پلی‌اتیلن تولیدشده با روش قالب‌گیری چرخشی را بررسی کردند و دریافتند، برای دستیابی به بهترین خواص، مقدار اسفنج شدن باید در سطحی متوسط تنظیم شود. Sánchez و همکاران [۱۳] خواص ساختاری و مکانیکی اسفنج‌های پلی‌اتیلن در فرایند قالب‌گیری چرخشی را در دستورکار قرار دادند. آن‌ها دریافتند، خواص ساختاری از جمله چگالی

شامل چگالی سلول، اندازه سلول و نسبت انبساط مطالعه شد که مقایسه اثرگذاری آن‌ها بر این خواص ساختاری، نحوه و مقدار عملکرد آن‌ها را نشان می‌دهد.

تجربی

مواد

در پژوهش حاضر از پلی اتیلن پرچگالی نوع 3840 (HD3840UA) ساخت شرکت پتروشیمی تبریز با شاخص جریان مذاب (190°C) $2/16 \text{ kg}$ ($4 \text{ g}/10 \text{ min}$) و چگالی $0/938 \text{ g}/\text{cm}^3$ به‌عنوان فاز ماتریس و آزودی‌کربن‌آمید تهیه‌شده از شرکت DuPont microfilm به‌عنوان عامل پفزا استفاده شد. نانورس مونت‌موریلونیت K-10 محصول Sigma-Aldrich با متوسط اندازه ذرات $1/5 \text{ nm}$ و چگالی متوسط $0/6 \text{ g}/\text{cm}^3$ و میکروذرات تالک محصول Merck با متوسط اندازه ذرات $5 \mu\text{m}$ و چگالی متوسط $2/7 \text{ g}/\text{cm}^3$ به‌عنوان عامل هسته‌زا استفاده شدند. پلی اتیلن پیوندخورده با مالئیک انیدرید (PE-g-MA) محصول شرکت آریپلیمر پیشگام با چگالی متوسط $0/945 \text{ g}/\text{cm}^3$ به‌عنوان عامل سازگارکننده بین ماتریس و نانوذرات به‌کار گرفته شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

در پژوهش حاضر از دستگاه قالب‌گیری چرخشی طراحی و ساخته‌شده توسط نویسندگان استفاده شد. به‌منظور تولید نمونه‌ها، قالب استوانه‌ای شکل با قطر و طول 20 cm ساخته‌شده از جنس فولاد St-37 به‌کار گرفته شد. پودر پلیمر، عامل پفزا، سازگارکننده و عوامل هسته‌زا ابتدا مخلوط شدند. پیش از شروع فرایند، قالب به مدت 10 min در دمای 200°C پیش‌گرم شد. سپس، مواد مخلوط‌شده داخل قالب ریخته شد. قالب به مدت 20 min با سرعت 24 rpm داخل محفظه در دمای 200°C چرخانده شد. سپس، قالب از داخل کوره خارج شده و به‌وسیله پاشش آب تا دمای محیط سرد شد. سه نمونه با شرایط فرایندی یکسان و شرایط موادی مختلف تولید شدند. نمونه اول مربوط به اسفنج پلی اتیلن خالص دارای 1% وزنی آزودی‌کربن‌آمید به‌عنوان عامل پفزا است. نمونه‌های ۲ و ۳ به ترتیب اسفنج‌های پلی اتیلن دارای 1% وزنی میکروذرات تالک و نانوذرات رس هستند که اثر افزودن این عوامل هسته‌زا را بر خواص ساختاری اسفنج‌های پلی اتیلن تولیدشده با روش قالب‌گیری چرخشی مشخص می‌کنند. گفتمی است، در نمونه ۳ از 3% وزنی پلی اتیلن پیوندخورده با مالئیک انیدرید نیز به‌عنوان عامل سازگارکننده بین ماتریس پلیمری و

اسفنج و خواص مکانیکی به‌شدت متأثر از درصد وزنی عامل پفزی آزودی‌کربن‌آمید هستند. Fletes و همکاران [۱۴] از روش قالب‌گیری چرخشی برای تولید صفحه‌های لایه‌ای اسفنج‌شده پلیمر-چوب بهره گرفتند و از عامل پفزی آزودی‌کربن‌آمید برای ایجاد ساختار سلولی در پلی اتیلن استفاده کردند. نتایج نشان داد، افزایش مقدار چوب سبب افزایش ۲۳ و 29% به ترتیب در مدول کششی و خمشی شد، اما این خواص با افزایش درصد وزنی آزودی‌کربن‌آمید کاهش یافت. طبق یافته‌ها باید تعادلی از خواص مکانیکی و کاهش وزن با انتخاب صحیح درصد وزنی چوب و آزودی‌کربن‌آمید به‌دست آید.

یکی از پارامترهای مهم در فرایند اسفنج‌کردن از جمله اسفنج‌کردن با روش قالب‌گیری چرخشی، استفاده از عوامل هسته‌زا در ترکیب موادی است. پژوهش‌های فراوانی در این زمینه انجام شده است. Wong و همکاران [۱۵] در مطالعه جامعی سازوکار اثرگذاری عوامل هسته‌زا بر فرایند اسفنج‌کردن را در اسفنج‌های پلی پروپیلن بررسی کرده و فرایند اسفنج‌شدن را از لحظه آغاز با تجهیزات ویژه تصویربرداری کردند. نتایج نشان داد، آثار وجود این عوامل افزون بر ایفای نقش به‌عنوان محل‌های شروع تولید سلول‌های گاز در ارتباط با اثر آن‌ها روی شعاع بحرانی بقای سلول‌های گاز نیز است. این پارامتر از مواردی است که در پژوهش حاضر دقیق بررسی شده است. در پژوهش دیگری اثر دو نوع مختلف از نانورس‌ها بر خاصیت چگالی سلول اسفنج‌های پلی پروپیلن بررسی شد [۱۶]. دسته اول نانورس‌ها دارای طولی بین 200 nm تا 600 nm و ضخامتی در حد 50 nm تا 200 nm بودند، در حالی که دسته دوم طولی در محدوده 100 nm تا 200 nm و ضخامتی به کوچکی 1 nm داشتند. برخلاف تصور ابتدایی نتایج نشان داد، اسفنج‌های تولیدشده با افزودنی‌های دسته اول، چگالی سلول نهایی بیشتری داشتند. دلیل این موضوع به بیشتر بودن تنش‌های کششی محلی در اطراف ذرات با اندازه بزرگ‌تر نسبت داده شد که در مطالعه حاضر با جزئیات بررسی شده است.

از آنجا که امروزه صنعت اسفنج قالب‌گیری چرخشی به‌سرعت در حال پیشرفت است و از سوی دیگر طبق نمونه‌های ذکرشده در بند قبلی مقدمه، افزایش نانوذرات و عوامل هسته‌زا در صنعت اسفنج‌های پلیمری، سبب تغییر خواص مختلف این مواد می‌شود، در مطالعه حاضر بررسی اثر افزودن نانوذرات رس (به‌عنوان یکی از مهم‌ترین نانوذرات تقویت‌کننده در ماتریس‌های پلیمری و عوامل هسته‌زا در اسفنج‌های پلیمری) و میکروذرات تالک (به‌عنوان یکی از مهم‌ترین عوامل هسته‌زا در اسفنج‌های پلیمری) بر خواص ساختاری اسفنج‌های پلی اتیلن در فرایند قالب‌گیری چرخشی بررسی شد. اثرگذاری میکروذرات تالک و نانوذرات رس بر خواص ساختاری

نتایج و بحث

نانوذرات رس استفاده شد.

نمونه‌های تولید شده به منظور دستیابی به شکست ترد که به سالم ماندن ساختار سلولی سطح مقطع نمونه‌ها منجر می‌شود، در نیتروژن مایع قرار داده شده و شکسته شدند. سپس، سطح مقطع شکست نمونه‌ها با طلا پوشش یافت. تصاویر ساختار سلولی از سطح مقطع شکسته شده نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی JEOL JSM-6060 (SEM) گرفته شد. تصاویر با نرم افزار Image-Pro به منظور بررسی تعداد و اندازه سلول‌ها بررسی شدند. چگالی سلول یکی از مهم‌ترین پارامترها برای بررسی کیفیت اسفنج شدن است که به عنوان تعداد سلول‌های موجود در واحد حجم تعریف می‌شود. هرچقدر مقدار چگالی سلول بیشتر باشد، تعداد سلول‌های بیشتری در واحد حجم ایجاد می‌شود و مطلوب‌تر است.

یکی از پارامترهای مهم دیگری که برای بررسی کیفیت اسفنج مطالعه می‌شود، متوسط اندازه سلول است. این پارامتر برای بررسی خواص ساختاری اسفنج‌ها مورد توجه گسترده قرار گرفته است و در حجم ثابت از پلیمر اسفنج شده، رابطه عکس با مقدار چگالی سلول دارد، به طوری که هرچقدر مقدار چگالی سلول بیشتر باشد، مقدار اندازه سلول کمتر خواهد بود و بر عکس. برای هر نمونه حداقل ۱۰۰ سلول بررسی شد. متوسط اندازه سلول‌های بررسی شده به عنوان اندازه سلول گزارش شد. همچنین تعداد سلول‌های مشاهده شده در واحد حجم نمونه‌ها نیز به عنوان چگالی سلول در نظر گرفته شد [۱۷]. نسبت انبساط به عنوان شاخصی از درجه اسفنج شدن در پژوهش حاضر بررسی شد. طبق تعریف، نسبت انبساط برابر با نسبت چگالی نمونه جامد به چگالی نمونه اسفنج شده است [۱۸]. به منظور محاسبه چگالی نمونه‌ها از روش ارشمیدس استفاده شد. اگر ظرف دارای آب با چگالی ρ_w روی ترازوی دقیقی قرار گرفته باشد و جسمی با جرم M_b در آن غوطه‌ور شود، به طوری که تمام سطح آن را آب فرا گیرد، در این حالت ترازو تغییر وزن ΔM را نشان می‌دهد که برابر با جرم آب هم‌حجم جسم غوطه‌ور شده است. در این صورت چگالی نمونه (ρ_i) مطابق معادله (۱) محاسبه می‌شود [۱۹]:

$$\rho_i = \frac{M_b}{\Delta M} \cdot \rho_w \quad (1)$$

نمونه‌ها به کمک ترازوی جواهرات شرکت A&D با دقت 0.001 g وزن شدند. از آب مقطر دوبار تقطیر شده ساخت شرکت اطلس شیمی با چگالی 0.998 g/cm^3 به منظور انجام آزمایش ارشمیدس استفاده شد. گفتنی است، آزمون چگالی برای هر نمونه سه مرتبه تکرار شده و میانگین آن‌ها به عنوان داده نهایی گزارش شده است.

نتایج مربوط به اندازه سلول، چگالی سلول و نسبت انبساط نمونه‌های تولید شده بررسی شد و اثرگذاری میکروذرات تالک و نانوذرات رس بر این خواص مطالعه و با یکدیگر مقایسه شد. شکل ۱ ریزنگارهای میکروسکوپی الکترونی پویشی سطح مقطع نمونه‌ها را نشان می‌دهد. پارامترهای چگالی سلول و اندازه سلول با استفاده از این تصاویر میکروسکوپی الکترونی محاسبه شد و نسبت انبساط از چگالی نهایی اسفنج به دست آمد که طبق معادله (۱) محاسبه شده است. از آنجا که فرایند تولید قالب‌گیری چرخشی به شکلی است که در مرحله اختلاط، مواد تحت تنش برشی قرار نمی‌گیرند و اختلاط به شکل فیزیکی انجام می‌شود، در این حالت به عنوان مثال لایه‌های نانورس و میکروتالک مصرفی در ماتریس مذاب پلیمر باز نشده و فقط اختلاط فیزیکی بودر پلیمر با ذرات و سایر اجزای پودری باعث می‌شود که این افزودنی‌ها همانند پرکننده عمل کنند و پدیده‌های بین‌لایه‌ای رخ ندهد. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، نمونه‌های اسفنج پلی اتیلن خالص دارای چگالی سلول 6880 cells/cm^3 با اندازه سلول متوسط $553/5 \mu\text{m}$ است. همچنین نسبت انبساط برای نمونه‌های اسفنج پلی اتیلن خالص $2/4$ برابر است. با توجه به اینکه در نمونه‌های اسفنج پلی اتیلن خالص، عامل هسته‌زا وجود ندارد، پس گاز آزاد شده به وسیله عامل پف‌زای آزودی‌کربن‌آمید بیشتر صرف رشد سلولی شده است. بنابراین، سلول‌هایی نسبتاً بزرگ به دست آمده و با رشد سلولی زیاد، نسبت انبساط نیز نسبتاً زیاد بوده است. با مقایسه نتایج مربوط به نمونه‌های ۱ و ۲ اثرگذاری میکروذرات تالک مشخص می‌شود. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، افزودن میکروذرات تالک سبب افزایش چگالی سلول، کاهش اندازه سلول و کاهش نسبت انبساط شده است. در اسفنج‌های پلی اتیلن دارای میکروذرات تالک، چگالی سلول 13500 cells/cm^3 ، اندازه سلول $443/6 \mu\text{m}$ و نسبت انبساط $1/9$ حاصل شد. افزودن ۱٪ وزنی میکروذرات تالک به اسفنج پلی اتیلن سبب شد که چگالی سلول به مقدار ۹۶٪ (از 6880 cells/cm^3 به 13500 cells/cm^3) بهبود یابد. همچنین کاهش به مقدار ۲۰٪ (از $553/5 \mu\text{m}$ به $443/6 \mu\text{m}$) در اندازه سلول با افزودن میکروذرات تالک به اسفنج پلی اتیلن مشاهده شد. درباره اندازه نانومواد افزودنی، تمرکز پژوهش‌ها بر اطلاعات بیان شده توسط سازنده محصول بوده است که در مطالعه پیشین نویسنده‌گان و سایر گروه‌های پژوهشی صحت اندازه آن بررسی و تأیید شده است [۲۰، ۲۱]. از این رو، مقدار گزارش شده در پژوهش حاضر مطابق نتایج گزارش شده توسط تولیدکننده است. شایان ذکر است،

استدلالاتی بیان شده درباره عوامل هسته‌زا و شعاع بحرانی مستقل از اندازه ذرات افزودنی است و هر نوع افزودنی در هر بازه‌ای از جمله میکرو یا نانو به عنوان عامل هسته‌زا عمل می‌کند و با تبدیل هسته‌زایی همگن به هسته‌زایی ناهمگن، شرایط هسته‌زایی را بهبود می‌بخشد. مرحله هسته‌زایی یکی از مهم‌ترین مراحل در تشکیل ساختار اسفنج پلیمری است که رابطه تنگاتنگی با مفاهیم کار بحرانی مورد نیاز و شعاع بحرانی دارد. شعاع بحرانی در اسفنج‌های پلیمری مطابق معادله (۲) تعریف می‌شود [۱]:

$$R_{cr} = \frac{2\gamma_{lg}}{P_{bub} - P_{iacal}} \quad (2)$$

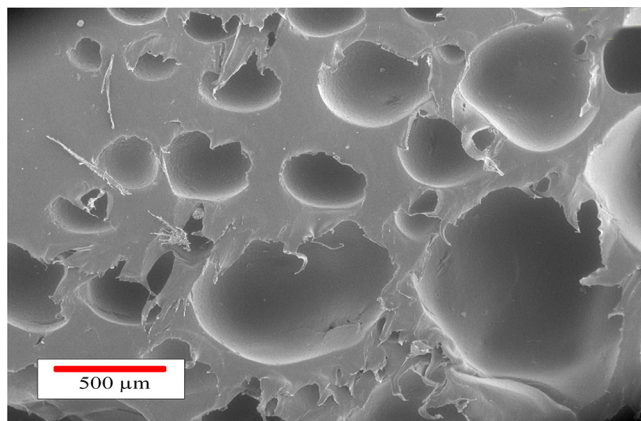
در این معادله، R_{cr} شعاع بحرانی، γ_{ia} کشش سطحی بین مذاب پلیمری و حباب گاز (سلول)، P_{bub} فشار حباب و P_{iacal} فشار موضعی است. از لحاظ ترمودینامیکی مفهوم شعاع بحرانی بدین صورت است که اگر شعاع سلول به مقدار شعاع بحرانی برسد (مقدار کار بحرانی برای رسیدن به شعاع بحرانی را دریافت کند)، می‌تواند رشد خودبه‌خود داشته باشد، در غیر این حالت سلول منهدم و نابود می‌شود [۲۲]. مقدار کار بحرانی لازم برای رسیدن به شعاع بحرانی در مدل هسته‌زایی همگن (بدون وجود عوامل هسته‌زا) برابر است با [۱]:

$$\Delta W_{cr,hom} = \frac{16\pi\gamma_{lg}^3}{3(P_{bub} - P_{iacal})^2} \quad (3)$$

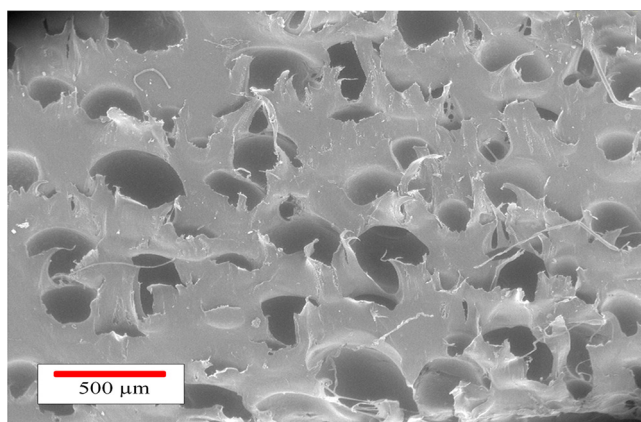
در حالی که در مدل هسته‌زایی ناهمگن (در مجاورت عوامل هسته‌زا)، مقدار کار بحرانی لازم برای رسیدن به شعاع بحرانی مطابق معادله (۴) به‌دست می‌آید [۱]:

$$\Delta W_{cr,het} = \frac{16\pi\gamma_{lg}^3}{3(P_{bub} - P_{iacal})^2} \times F = \Delta W_{cr,hom} \times F \quad (4)$$

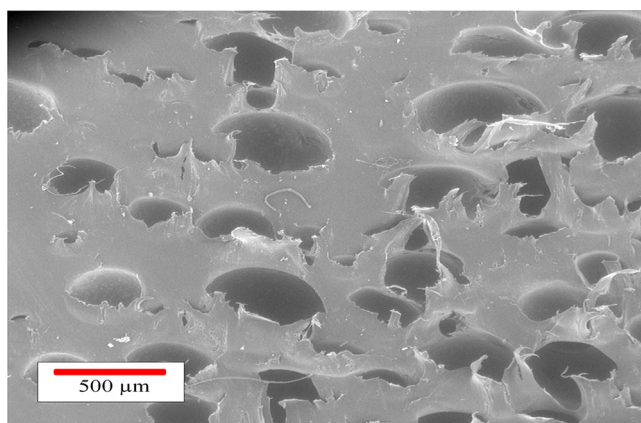
F فاکتوری بوده که به هندسه مسئله وابسته است. مشاهدات هندسی نشان می‌دهند، در تمام حالت‌های ممکن، مقدار F همواره کمتر از ۱ است. به عبارت دیگر، همواره در حالت هسته‌زایی ناهمگن (در مجاورت عوامل هسته‌زا) مقدار انرژی لازم برای رساندن حباب به شعاع بحرانی کمتر از حالت هسته‌زایی همگن است. در واقع اگر عوامل هسته‌زا به فرایند اضافه شوند، سطح انرژی لازم برای رساندن حباب‌ها به شعاع بحرانی که لازمه رشد خودبه‌خود سلول‌هاست، کاهش می‌یابد و تعداد سلول‌های بیشتری می‌توانند شرایط رشد را به‌دست آورند و بر این اساس چگالی سلول افزایش می‌یابد [۲۳، ۲۴].



(a)

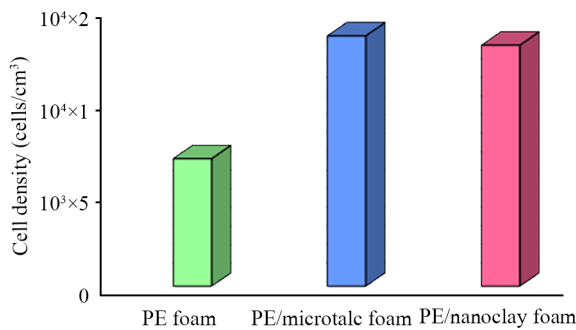


(b)



(c)

شکل ۱- عکس‌های SEM نمونه‌های تولید شده: (a) پلی‌اتیلن خالص، (b) پلی‌اتیلن دارای میکروتالک و (c) پلی‌اتیلن دارای نانورس.
Fig. 1. SEM images of the produced samples: (a) pure polyethylene, (b) polyethylene containing microtalc and (c) polyethylene containing nanoclay.



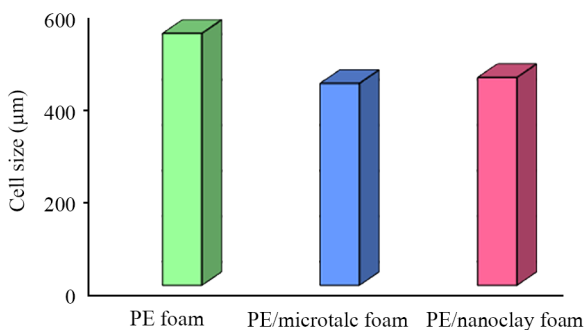
شکل ۲- مقایسه اثر میکروتالک و نانورس بر چگالی سلول.

Fig. 2. Comparison of the effect of microtalc and nanoclay on cell density.

دستگاه فرایند در نظر گرفته می‌شود. هر چند که در حقیقت فشارهای موضعی به‌ویژه در اطراف عوامل هسته‌زا مدام در حال نوسان هستند. بنابراین، فشار موضعی به‌صورت مجموع فشارهای سامانه و تغییرات فشار موضعی تعریف می‌شود و شعاع بحرانی را می‌توان به‌صورت معادله (۵) بیان کرد [۱]:

$$R_{cr} = \frac{2\gamma_{lg}}{P_{bub} - (P_{sys} - \Delta P_{iacal})} \quad (5)$$

در این معادله، ΔP_{iacal} نوسان‌های فشارهای موضعی است. اگر این نوسان‌های فشارهای موضعی مثبت بوده یا به‌عبارتی تنش‌ها فشاری باشند، مطابق معادله (۳) مقدار شعاع بحرانی افزایش می‌یابد که برای هسته‌زایی سلولی نامطلوب است. از سوی دیگر، اگر بتوان تنش‌های کششی ایجاد کرد، ΔP_{iacal} منفی می‌شود و با توجه به معادله،



شکل ۳- مقایسه اثر میکروتالک و نانورس بر اندازه سلول.

Fig. 3. Comparison of the effect of microtalc and nanoclay on cell size.

با توضیحات ارائه‌شده، افزایش چگالی سلول با افزودن میکروذرات تالک به اسفنج پلی اتیلن توجیه می‌شود. افزایش چگالی سلول همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، با کاهش اندازه سلول همراه خواهد بود. از سوی دیگر، با افزودن عامل هسته‌زای میکروتالک، گاز حاصل از تجزیه عامل پف‌زای آزودی‌کربن‌آمید بیشتر صرف هسته‌زایی می‌شود، بنابراین رشد سلول‌ها نسبت به اسفنج پلی اتیلن خالص کمتر است (مقایسه اندازه سلول نیز مؤید این مطلب است) و در نتیجه نسبت انبساط در اسفنج‌های پلی اتیلن دارای میکروذرات تالک از اسفنج‌های پلی اتیلن خالص کمتر خواهد بود. رفتار مشابهی درباره نانوذرات رس نیز مشاهده شد. با افزودن نانوذرات رس به اسفنج پلی اتیلن، چگالی سلول افزایش و اندازه سلول و نسبت انبساط کاهش یافتند. در نمونه‌های اسفنج پلی اتیلن دارای نانورس، چگالی سلول 13000 cells/cm^3 ، اندازه سلول $456/7 \mu\text{m}$ و نسبت انبساط $1/5$ حاصل شد. نتایج نشان می‌دهد، چگالی سلول در نمونه‌های اسفنج پلی اتیلن-نانورس به‌مقدار 89% (13000 cells/cm^3 نسبت به 6880 cells/cm^3) نسبت به اسفنج پلی اتیلن خالص بهبود یافته است. همچنین کاهش اندازه سلول به‌مقدار $17/5\%$ (از $553/5 \mu\text{m}$ به $456/7 \mu\text{m}$) در نمونه‌های اسفنج پلی اتیلن-نانورس مشاهده شد. افزایش چگالی سلول و کاهش اندازه سلول در اثر افزودن نانورس در اسفنج‌های پلی اتیلن ناشی از نقش هسته‌زایی نانوذرات رس است که به‌طور مفصل درباره میکروذرات تالک بررسی شد. در واقع، افزودن ذراتی مانند میکروتالک و نانورس با دو سازوکار مختلف سبب بهبود هسته‌زایی در اسفنج‌های پلیمری می‌شود. یکی از سازوکارها نقش هسته‌زایی و کاهش شعاع بحرانی در اثر هسته‌زایی ناهمگن است که پیش‌تر به آن اشاره شد. سازوکار دیگر ایجاد تنش‌های موضعی در مذاب پلیمری است که به نوبه خود سبب کاهش شعاع بحرانی و افزایش هسته‌زایی می‌شود [۲۵].

مقایسه اثرگذاری میکروذرات تالک و نانوذرات رس بر چگالی سلول و اندازه سلول اسفنج‌های پلی اتیلن به‌ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. نتایج مؤید این مطلب بوده که اثرگذاری میکروذرات تالک بر افزایش چگالی سلول و کاهش اندازه سلول چشمگیرتر از نانوذرات رس است. مطابق نتایج، میکروذرات تالک نسبت به نانوذرات رس اثر بیشتری به‌مقدار $3/85\%$ بر بهبود چگالی سلول و $2/78\%$ بر کاهش اندازه سلول دارند. اثرگذاری بیشتر میکروذرات تالک بر چگالی سلول و اندازه سلول به‌معنای ایفای بهتر نقش هسته‌زایی میکروتالک نسبت به نانورس است که دلیل این موضوع را می‌توان در ابعاد بزرگ‌تر میکروتالک نسبت به نانورس دانست. در معادله شعاع بحرانی (معادله (۲))، فشار داخلی

جدول ۱- ترکیب موادی نمونه‌های تولیدشده.

Table 1. Material composition of produced samples.

Sample	a	b	c
Polyethylene (wt%)	99	98	95
Microtalc (wt%)	0	1	0
Nanoclay (wt%)	0	0	1
Azodicarbonamide (wt%)	1	1	1
Polyethylene grafted with maleic anhydride (wt%)	0	0	3
Density (g/cm ³)	0.938	0.963	0.933

جدول ۲- نتایج آزمایش نمونه‌ها.

Table 2. Results of sample testing.

Sample	Cell density (cells/cm ³)	Cell size (μm)	Expansion ratio
a	6880	553.5	2.4
b	13500	443.6	1.9
c	13000	456.7	1.5

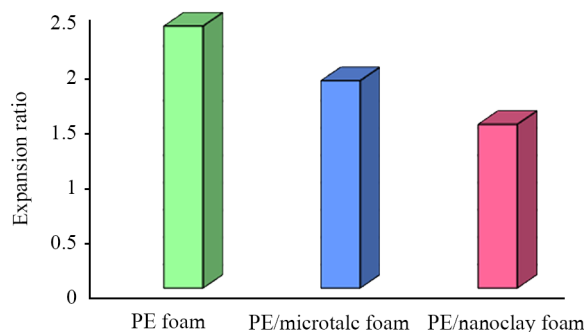
کمتر بودن نسبت انبساط اسفنج‌های پلی‌اتیلن دارای نانورس نسبت به نمونه‌های مشابه دارای میکروتالک است. نتایج حاکی از آن است که نسبت انبساط نمونه‌های اسفنج پلی‌اتیلن دارای نانورس به مقدار ۲۱٪ کمتر از نسبت انبساط نمونه‌های اسفنج پلی‌اتیلن دارای میکروتالک است. در مقدار وزنی مشابه (که در پژوهش حاضر ۱٪ وزنی است)، تعداد ذرات نانورس به مراتب بیشتر از میکروذرات تالک است. بیشتر بودن تعداد ذرات نانورس به معنی بیشتر بودن محل‌های هسته‌زایی است. در نتیجه، فاصله محل‌های هسته‌زایی کاهش می‌یابد که به نوبه خود می‌تواند سبب به‌خطر افتادن پایداری سلولی شده [۲۶] و در اثر پدیده‌های مختلفی مانند انهدام سلولی [۲۷] سبب از دست رفتن گاز شود. بنابراین، عوامل نام‌برده می‌توانند سبب کاهش نسبت انبساط شوند.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، مقایسه اثرگذاری دو عامل هسته‌زای میکروتالک و نانورس بر خواص ساختاری اسفنج‌های پلی‌اتیلن تولیدشده با روش قالب‌گیری چرخشی مطالعه شد. اثر این دو عامل هسته‌زا با ابعاد

مقدار شعاع بحرانی کاهش می‌یابد که موجب افزایش چگالی سلول می‌شود. بنابراین می‌توان گفت، هر عاملی که باعث به‌وجود آمدن تنش‌های کششی در سامانه شود، برای هسته‌زایی سلولی فرایند اسفنج مطلوب است. برای مقایسه عوامل هسته‌زا با ابعاد هندسی متفاوت می‌توان گفت که ذرات معدنی با ابعاد بزرگ‌تر، مقاومت بیشتری در برابر حرکت با جریان مذاب دارند و تغییرات فشار بیشتری ایجاد می‌کنند و تنش‌های بیشتری در اطراف آن‌ها تجمع می‌یابند. در کل تغییرات تنش در اطراف ذرات معدنی بزرگ‌تر، بیشتر از ذرات مشابه کوچک‌تر است و تنش‌های کششی بزرگ‌تری ایجاد می‌کنند که برای هسته‌زایی فرایند اسفنج کردن مطلوب هستند. بنابراین اثرگذاری بهتر میکروتالک نسبت به نانورس بر هسته‌زایی قابل توجه است. این موضوع در مطالعه Wong و همکاران [۱۶] نیز تأیید شده است.

مقایسه اثرگذاری میکروذرات تالک و نانوذرات رس بر مقدار نسبت انبساط اسفنج‌های پلی‌اتیلن در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، افزودن هر دو عامل هسته‌زای میکروتالک و نانورس سبب کاهش نسبت انبساط اسفنج‌های پلی‌اتیلن می‌شود که به دلیل ایفای نقش هسته‌زایی این عوامل است. به عبارت دیگر، افزودن میکروتالک و نانورس سبب می‌شود، هسته‌زایی در اسفنج‌های پلی‌اتیلن به‌صورت چشمگیری زیاد شود و گاز حاصل از عامل پفزا برای هسته‌زایی سلول‌های بیشتری مصرف شود و در نتیجه گاز در دسترس برای رشد سلولی که کنترل‌کننده نسبت انبساط است، کاهش یابد. در حالی که در نمونه‌های اسفنج پلی‌اتیلن خالص، قسمت بیشتر گاز حاصل از عامل پفزا صرف رشد سلولی شده و در پی آن نسبت‌های انبساط بیشتری حاصل می‌شود. در نتیجه، نسبت انبساط در اسفنج‌های پلی‌اتیلن دارای میکروتالک و نانورس نسبت به اسفنج‌های پلی‌اتیلن خالص کمتر است. اما نکته حائز اهمیت،



شکل ۴- مقایسه اثر میکروتالک و نانورس بر نسبت انبساط.

Fig. 4. Comparison of the effect of microtalc and nanoclay on the expansion ratio.

۱۳۰۰۰ و 13500 cells/cm^3 افزایش یافت. همچنین نسبت انبساط اسفنج‌های پلی‌اتیلن با افزودن هر دو عامل هسته‌زا کاهش یافت.

قدردانی

از همکاری دانشگاه تورنتو در تهیه، آماده‌سازی و تحلیل نتایج میکروسکوپی الکترونی پویشی تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- Azdest T. and Hasanzadeh R., Increasing Cell Density/Decreasing Cell Size to Produce Microcellular and Nanocellular Thermoplastic Foams: A Review, *J. Cell Plast.*, **57**, 769-797, 2021.
- Azdest T., Lee R.E., Hasanzadeh R., Moradian M., and Shishavan S.M., Investigation of Mechanical and Morphological Properties of Acrylonitrile Butadiene Styrene Nanocomposite Foams from Analytical Hierarchy Process Point of View, *Polym. Bull.*, **76**, 2579-2599, 2019.
- Pikhurov D.V., Sakhatskii A.S., and Zuev V.V., Rigid Polyurethane Foams with Infused Hydrophilic/Hydrophobic Nanoparticles: Relationship between Cellular Structure and Physical Properties, *Eur. Polym. J.*, **99**, 403-414, 2018.
- Cherukupally P., Acosta E.J., Hinestroza J.P., Bilton A.M., and Park C.B., Acid-Base Polymeric Foams for the Adsorption of Micro-Oil Droplets from Industrial Effluents, *Environ. Sci. Technol.*, **51**, 8552-8560, 2017.
- Moradian M., Azdest T., and Doniavi A., Investigating the Effect of Foam Properties on the Attenuation of Coaxial Cables with Foamed Polyethylene Dielectric, *Polym. Adv. Technol.*, **31**, 3328-3340, 2020.
- Wang G., Zhao G., Dong G., Mu Y., Park C.B., and Wang G., Lightweight, Super-Elastic, and Thermal-Sound Insulation Bio-Based PEBA Foams Fabricated by High-Pressure Foam Injection Molding with Mold-Opening, *Eur. Polym. J.*, **103**, 68-79, 2018.
- Hasanzadeh R., Azdest T., Doniavi A., and Lee R.E., Multi-Objective Optimization of Heat Transfer Mechanisms of Microcellular Polymeric Foams from Thermal-Insulation Point of View, *Therm. Sci. Eng. Prog.*, **9**, 21-29, 2019.
- Liu G., Park C.B., and Lefas J.A., Production of Low-Density LLDPE Foams in Rotational Molding, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 1997-2009, 1998.
- Park C.B., Liu G., Liu F., Pop-Iliev R., D'uva S., and Zhang B., Production of Foamed Low-Density Polypropylene by Rotational Molding, Google Patents, 2000.
- Chu R.K., Naguib H.E., and Atalla N., Synthesis and Characterization of Open-Cell Foams for Sound Absorption with Rotational Molding Method, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 1744-1754, 2009.
- Raymond A. and Rodrigue D., Foams and Wood Composite Foams Produced by Rotomolding, *Cell Polym.*, **32**, 199-212, 2013.
- Ramkumar P., Kulkarni D., Abhijit V., and Cherukumudi A., Investigation of Melt Flow Index and Impact Strength of Foamed LLDPE for Rotational Moulding Process, *Procedia Manuf.*, **6**, 361-367, 2014.
- Moscoso-Sánchez F.J., Mendizábal E., Jasso-Gastinel C.F., Ortega-Gudiño P., Robledo-Ortíz J.R., González-Núñez R., and Rodrigue D., Morphological and Mechanical Characterization of Foamed Polyethylene via Biaxial Rotational Molding, *J. Cell Plast.*, **51**, 489-503, 2015.
- Vázquez Fletes R.C., Cisneros López E.O., Moscoso Sánchez F.J., Mendizábal E., González Núñez R., Rodrigue D., and Gudiño P.O., Morphological and Mechanical Properties of Bilayers Wood-Plastic Composites and Foams Obtained by Rotational Molding, *Polymer*, **12**, 503, 2020.
- Wong A., Guo Y., and Park C.B., Fundamental Mechanisms of Cell Nucleation in Polypropylene Foaming with Supercritical Carbon Dioxide-Effects of Extensional Stresses and Crystals, *J. Supercrit. Fluids*, **79**, 142-151, 2013.
- Wong A., Wijnands S.F., Kuboki T., and Park C.B., Mechanisms of Nanoclay-Enhanced Plastic Foaming Processes: Effects of Nanoclay Intercalation and Exfoliation, *J. Nanopart. Res.*, **15**,

- 1-15, 2013.
17. Azdast T. and Hasanzadeh R., A Review on Principles and Fundamentals of Fabrication of Polymeric Foams in Regards to Increasing Cell Density/Reducing Cell Size, *Modares Mech. Eng.*, **19**, 211-222, 2019.
 18. Hasanzadeh R., Azdast T., and Doniavi A., Thermal Conductivity of Low-Density Polyethylene Foams Part II: Deep Investigation Using Response Surface Methodology, *J. Therm. Sci.*, **29**, 159-168, 2020.
 19. Wei L., Zhang J., Yu F., Zhang W., Meng X., Yang N., and Liu Sh., A Novel Fabrication of Yttria-Stabilized-Zirconia Dense Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells by 3D Printing Technique, *Int. J. Hydrog Energy*, **44**, 6182-6191, 2019.
 20. Hasanzadeh R., Darvishi M.M., and Azdast T., Synergetic Effect of MWCNT/Nanoclays on Microcellular Polystyrene Hybrid Nanocomposite Foams, *Carbon Lett.*, **30**, 367-371, 2020.
 21. Rostami M., Azdast T., Hasanzadeh R., and Moradian M., A Study on Fabrication of Nanocomposite Polyethylene Foam Through Extrusion Foaming Procedure, *Cell Polym.*, **40**, 231-243, 2021.
 22. Suethao S., Shah D.U., and Smitthipong W., Recent Progress in Processing Functionally Graded Polymer Foams, *Materials*, **13**, 4060, 2020.
 23. Chen Y., Weng C., Wang Z., Maertens T., Fan P., Chen F., Zhong M., Tan J., and Yanga J., Preparation of Polymeric Foams with Bimodal Cell Size: An Application of Heterogeneous Nucleation Effect of Nanofillers, *J. Supercrit Fluids*, **147**, 107-115, 2019.
 24. Zhao J., Qiao Y., Wang G., Wang C., and Park C.B., Lightweight and Tough PP/Talc Composite Foam with Bimodal Nanoporous Structure Achieved by Microcellular Injection Molding, *Mater. Des.*, **195**, 109051, 2020.
 25. Wong A. and Park C.B., The Effects of Extensional Stresses on the Foamability of Polystyrene-Talc Composites Blown with carbon Dioxide, *Chem. Eng. Sci.*, **75**, 49-62, 2012.
 26. Leung S.N., Wong A., Guo Q., Park C.B., and Zong J.H., Change in the Critical Nucleation Radius and Its Impact on Cell Stability During Polymeric Foaming Processes, *Chem. Eng. Sci.*, **64**, 4899-4907, 2009.
 27. Shi Z., Ma X., Zhao G., Wang G., Zhang L., and Li B., Fabrication of High Porosity Nanocellular Polymer Foams Based on PMMA/PVDF Blends, *Mater. Des.*, **195**, 109002, 2020.