

Evaluation of Parameters in Preparation of PVC/PU Blend Foams

Mohammad Hossein Navid Famili* and Hamideh Mortezaei

Polymer Engineering Group, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University,
P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran

Received: 3 March 2015, accepted: 21 November 2015

ABSTRACT

The components' content of foams, based on thermoplastic/thermoset blends, was studied by reaction extrusion method. For this purpose, a co-rotating twin screw extruder was designed and assembled. A high pressure-high temperature vessel was used in which the pressure could be dropped quickly. The foaming was carried out at saturation pressure of 68 bar in 2 s at 170°C. The results showed that the poly(vinyl chloride)/polyurethane (100/0) sample absorbed up to 8.09 % CO₂ gas and produced foams with a cell average of 6 μm and a cell density of 6×10⁹ cell/cm³. In the blend ratios of 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 and 50/50, up to 4% by weight of CO₂ gas was absorbed and no suitable foams were produced. Since the amount of gas diffusivity in the polyurethane was more than that in poly(vinyl chloride), the amount of gas leakage was equally increased by increases in polyurethane content, therefore there was no sufficient absorbed gas available for foam formation. It should be noted that the swelling caused by gas evolution is reduced due to the cross-linking structure which is highly resistant against the volume expansion. During the foaming step, the cross-linking density should be high enough to prevent viscous flow failure but not to the extent to initiate brittle failure in expanding bubbles. Therefore, it can be perceived that the optimum crosslinking density associated with the maximum foam expansion ratio could be achieved when the other processing parameters were fixed.

Keywords:

reaction extrusion,
co-rotating twin screw
extruder,
saturation,
cross-link,
cell density

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: nfamili@modares.ac.ir

بررسی پارامترها در تهیه اسفنج‌های حاصل از آمیخته‌های پلی‌وینیل کلرید-پلی‌یورتان

محمد حسین نوید فامیلی*، حمیده مرتضایی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۱۵

دریافت: ۱۳۹۴/۳/۱۷، پذیرش: ۱۳۹۴/۱۰/۷

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و نهم، شماره ۲،
صفحه ۱۷۰-۱۵۷، ۱۳۹۵
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

در این مطالعه، دستیابی به اسفنج‌های حاصل از آمیخته‌های گرمانرم-گرماسخت به روش اکستروژن واکنشی با تغییر درصد وزنی آمیخته بررسی شد. بدین منظور، اکسترودر دوپیچی همسوگرد طراحی و ساخته شد. برای اشباع‌سازی، مخزن فشار قوی دمازیاد با امکان کاهش بسیار سریع فشار استفاده شد. زمان، دمای اسفنج‌سازی و فشار اشباع‌سازی به ترتیب 170°C ، ۲ s و ۶۸ bar در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد، نمونه‌های پلی‌وینیل کلرید-پلی‌یورتان با درصد وزنی ۰/۱۰۰، حداکثر ۸/۰۹٪ وزنی گاز جذب کردند و اسفنج‌های دارای متوسط سلول $6\ \mu\text{m}$ و چگالی سلول $6 \times 10^9\ \text{cell}/\text{cm}^3$ تولید شدند. در پنج درصد وزنی دیگر (۱۰/۹۰، ۲۰/۸۰، ۳۰/۷۰، ۴۰/۶۰، ۵۰/۵۰) حداکثر ۴٪ وزنی گاز جذب شده و اسفنج‌های مناسبی تولید نشدند. از آنجا که مقدار نفوذ گاز در پلی‌یورتان بیش از پلی‌وینیل کلرید است، مقدار نشت گاز نیز زیاد است. بنابراین، گاز کافی در نمونه برای اسفنج‌سازی جذب نشد. همچنین، مقاومت زیاد شبکه به ازدیاد حجم، نسبت تورم ایجاد شده به وسیله انحلال گاز را کاهش می‌دهد. مقدار شبکه‌ای شدن باید به اندازه کافی زیاد باشد تا از شکست به وسیله جریان گرانیو جلوگیری کند و به اندازه کافی کم باشد تا از شکست ترد در زمان گسترش حباب‌های در حال رشد طی اسفنج‌سازی اجتناب شود. می‌توان دریافت، مقدار شبکه بهینه برای دستیابی به حداکثر نسبت انبساط اسفنج‌های پلی‌وینیل کلرید-پلی‌یورتان، زمانی که سایر پارامترهای فرایندپذیری ثابت باشند، وجود دارد.

واژه‌های کلیدی

اکستروژن واکنشی،
آمیخته،
اشباع‌سازی،
شبکه عرضی،
چگالی سلول

مقدمه

اسفنج‌های پلیمری موادی شامل حفره‌های گازی شکل هستند که با ماتریس چگال پلیمری احاطه شده‌اند. در اوایل دهه ۱۹۸۰، Suh مفهوم اسفنج‌سازی میکروسلولی را پیشنهاد داد. اسفنج میکروسلول دارای ساختار منحصر به فردی با قطر سلول کمتر از $10 \mu\text{m}$ و چگالی سلول بیش از 10^9 cells/cm^3 است [۴-۱]. نیاز به سبک‌کردن پلاستیک‌ها برای برخی کاربردها نظیر ضربه‌گیرها، جاذب‌های ارتعاشی و عایق‌های گرمایی و صوتی سبب شد تا اسفنج‌هایی از جنس پلاستیک تهیه شوند [۵]. همه اسفنج‌های پلاستیک صرف‌نظر از اینکه چگونه دسته‌بندی می‌شوند، شامل دو فازند. فاز جامد که پلیمر بوده و فاز گازی که عامل پف‌زاست. عوامل پف‌زای به‌کار رفته برای ساخت اسفنج شامل عوامل پف‌زای فیزیکی و شیمیایی هستند [۶]. در فرایند اسفنج‌سازی میکروسلول ناپوسته، نمونه پلیمر در مخزن فشارزیاد قرار داده می‌شود و مخزن در دمای اشباع‌سازی معین زیر فشار قرار می‌گیرد. پس از یک دوره زمانی، فشار به‌سرعت به جو رها می‌شود و به سلول‌های هسته‌زایی شده مدت زمانی برای رشد اجازه داده می‌شود. رشد سلول‌ها با سردکردن به دمایی کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای متوقف می‌شود. دمای اشباع‌سازی معمولاً به‌عنوان دمای اسفنج‌سازی اطلاق می‌شود، اگرچه در بعضی آزمون‌ها دمای اشباع‌سازی نمونه متفاوت از دمای اسفنج‌سازی طراحی می‌شود [۷]. روش‌های جدیدی مبتنی بر پلیمرشدن یکی از اجزای سازنده آمیخته در پلیمر دیگر ابداع شده است. در این موارد، انجام عملیات پلیمرشدن و اختلاط اجزا به‌طور هم‌زمان و در محیط مذاب یکی از پلیمرها یا در حلال مشترک انجام می‌شود. فاز پلیمرشونده در این آمیخته‌ها می‌تواند گرمانرم یا گرماسخت باشد. اگر فاز پلیمرشونده گرماسخت باشد، آمیخته‌های گرمانرم-گرماسخت به‌وجود می‌آیند. از مثال‌های آمیخته‌های گرمانرم-گرماسخت، آمیخته‌های پلاستیک‌های گرمانرم و لاستیک‌هاست. در این موارد فرایند پخت لاستیک، هم‌زمان با اختلاط لاستیک با پلیمر گرمانرم انجام می‌شود. محصول نهایی این عملیات، الاستومر گرمانرم است. به دلیل ماهیت شکننده پلی‌وینیل کلرید اصلاح نشده، به آن نرم‌کننده‌های لاستیکی یا سیال‌های روغنی شکل گوناگون اضافه می‌شود. از طرفی، به دلیل مشکلاتی نظیر مهاجرت نرم‌کننده و کاهش خواص مکانیکی، که در حالت استفاده از نرم‌کننده‌های روغنی پدید می‌آید، تولید الاستومرهای گرمانرم برپایه پلی‌وینیل کلرید و لاستیک‌ها اهمیت یافته است [۸،۹]. پلی‌وینیل کلرید، پلاستیکی جزئی بلوری است که تقریباً در 240°C ذوب می‌شود و دارای دمای انتقال شیشه‌ای حدود 80°C است. به دلیل ناپایداری گرمایی ذاتی، فرایندپذیری آن در محدوده 200°C - 170°C در زیر

دمای ذوب بلوری محدود می‌شود [۱۱، ۱۰]. Kumar و همکاران [۱۲] اسفنج‌های میکروسلولی پلی‌وینیل کلرید را در دماهای اسفنج‌سازی متغیر از 55°C تا 120°C به‌دست آوردند. آن‌ها نشان دادند، در بیش از محدوده دمایی 55°C - 120°C ، چگالی هسته‌زایی سلولی به‌طور نمایی افزایش می‌یابد. میانگین قطر حباب با دما نسبتاً ثابت است. همچنین آن‌ها مشاهده کردند، زمان اسفنج‌سازی ۲۰ s تا ۳۰ s برای دست‌یابی به حباب‌های با قطر تقریباً $10 \mu\text{m}$ مناسب است. Rabinovitch و همکاران [۱۱] اثر دما را بر چگالی اسفنج مطالعه و مشاهده کردند، زمانی که دما افزایش می‌یابد، سلول‌های اسفنج رشد می‌کنند و یکنواخت‌تر می‌شوند. در دماهای خیلی زیاد، سلول‌های بزرگ ادغام (coalescen) و متلاشی می‌شوند که باعث ایجاد شکل‌شناسی نایکنواخت می‌شوند. الاستومرهای پلی‌یورتان، دسته‌ای از محصولات به‌دست آمده از واکنش پلی‌ال پلی‌اتری و ایزوسیانات هستند که به دلیل ماهیت برگشت‌پذیری پس از تغییر شکل (کشسانی)، همچنین چگالی زیاد از سایر پلی‌یورتان‌ها متمایزند. در تولید الاستومرهای پلی‌یورتان، ایزوسیانات، پلی‌ال پلی‌اتری و عامل زنجیرافزا به‌عنوان اجزای سازنده اصلی با هم ترکیب می‌شوند. افزایش وزن مولکولی پلی‌ال پلی‌اتری به‌کار رفته در ترکیب پلی‌یورتان موجب افزایش چقرمگی و تغییر طول در نقطه پارگی الاستومر پلی‌یورتان می‌شود [۱۷-۱۳]. بخش شکل‌پذیر به ساختار پلی‌ال پلی‌اتری مربوط می‌شود و قطعه سخت به واکنش دی‌ایزوسیانات با گروه‌های هیدروکسیل، عامل زنجیرافزا و پلی‌ال پلی‌اتری نسبت داده می‌شود. شبکه‌ها، نواحی سخت ماتریس الاستومری را مانند اتصالات کووالانسی در الاستومرها تقویت می‌کنند. در نتیجه، پارامترهای مؤثر روی خواص الاستومری پلی‌یورتان، ساختار شیمیایی قطعه نرم و سخت و اندازه نسبی میان قطعه‌های نرم و سخت هستند [۱۴]. اسفنج‌های الاستومری پلی‌یورتان شبکه‌ای‌شونده به شکل اسفنج‌های انعطاف‌پذیر و سخت وجود دارند. در حالی که اسفنج‌های انعطاف‌پذیر به مقدار کمی دارای شبکه‌اند، اسفنج‌های سخت به مقدار زیادی شبکه‌ای هستند. پلی‌یورتان‌های انعطاف‌پذیرتر و کشسان‌تر و نرم‌تر زمانی حاصل می‌شود که بخش‌های پلی‌اتیلن گلیکول دو عاملی خطی، که پلی‌ال‌های پلی‌اتری نامیده می‌شود، برای ایجاد اتصالات یورتان استفاده شود. تولیدات سخت‌تر زمانی حاصل می‌شود که پلی‌ال‌های چند عاملی به‌کار برده شود. این موضوع باعث ایجاد ساختار سه‌بعدی بسیار شبکه‌ای شده می‌کند [۱۸]. مقدار چگالی اتصالات عرضی کم، گرانیروی پلیمر را افزایش می‌دهد. مقدار چگالی شبکه عرضی متوسط سبب ایجاد خواص الاستومری در پلیمر و مقدار چگالی شبکه عرضی زیاد باعث سخت یا شیشه‌ای شدن پلیمر می‌شود. همه فرایندهای اسفنج‌سازی شبکه‌ای‌شده

برای تولید اسفنج با کمترین چگالی مقدار بهینه‌ای برای مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده وجود دارد. زمانی که مقدار پیوندهای عرضی افزایش می‌یابد، تحرک پذیری مولکولی زنجیرهای پلیمر کاهش پیدا می‌کند که بر انتقال گرمای پلی‌اولفین‌ها، مانند دمای انتقال شیشه‌ای، دمای ذوب و تبلور اثر می‌گذارد.

Bellengerb و Legrand [26] نشان دادند، زمانی که دمای پخت از 20°C - به حدود 140°C افزایش می‌یابد، Tg اپوکسی شبکه‌ای شده با آمین به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده افزایش می‌یابد.

طبق پژوهش Yamaguchi و Abe [27] طی مرحله انبساط اسفنج پلی‌اتیلن شبکه‌ای شده با Tc کمتر، این اسفنج به مقدار زیادی پیش از بلورینگی جمع می‌شود. دلیل آن به کاهش حجم گاز در سلول‌های حاصل نسبت داده می‌شود. بنابراین نسبت انبساط کاهش می‌یابد. ایزدی و همکاران [28] از محلول پلیمر دی‌متیل فرامید و گاز کربن دی‌اکسید به‌عنوان ضدحلال برای ایجاد ساختار متخلخل پلی‌یورتان گرماسخت استفاده کردند. آن‌ها مشاهده کردند، حداقل زمان درنگ مناسب برای دست‌یابی به ساختار قابل قبول 120 min است. همچنین، با کاهش دمای ریخته‌گری سازوکار جدایی فاز و لایه چگال تحت تأثیر قرار می‌گیرد و ضخامت لایه چگال کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، با تغییر نسبت زنجیر افزا-پلی‌ال خواص ترمودینامیکی و سینتیکی سامانه تحت تأثیر قرار گرفت، اندازه سلول‌ها کوچک‌تر و یکنواخت‌تر شد و مقدار تخلخل افزایش یافت. Chen و همکاران [19, 29] نشان دادند، مقدار بهینه‌ای از عامل شبکه‌ای‌کننده برای دست‌یابی به اسفنج‌های با حداکثر انبساط در مقدار ثابت عامل پف‌زای شیمیایی (CBA) وجود دارد. زمانی که مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده عرضی کم است، استحکام مذاب به اندازه کافی برای نگه‌داشتن ساختارهای حباب زیاد نیست. زمانی که مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده عرضی افزایش می‌یابد، چگالی سلول و نسبت انبساط افزایش می‌یابد. با مقادیر عامل شبکه‌ای‌کننده اضافی، نسبت انبساط اسفنج‌ها کاهش می‌یابد. دلیل آن است که پیوندهای عرضی بسیار زیاد رشد حباب را در اسفنج‌سازی محدود می‌کند. پیوندهای عرضی اضافی باعث ایجاد تغییرشکل کشسان‌تر می‌شوند. بنابراین، جزء کشسان در رشد حباب افزایش می‌یابد. این بدان معنی است که نسبت انبساط کاهش می‌یابد. زمانی که عامل پف‌زای به‌کار گرفته شده برای اسفنج‌سازی افزایش یابد، مقدار بهینه عامل شبکه‌ای‌کننده برای دست‌یابی به اسفنج‌های با حداکثر نسبت انبساط افزایش می‌یابد. برای دست‌یابی به حداکثر نسبت انبساط در اسفنج‌های EVA مقدار بهینه‌ای برای پیوندهای عرضی وجود دارد.

ساختار اسفنج اساساً اندازه سلول اسفنج، چگالی سلول و

می‌توانند شامل سه مرحله اساسی تشکیل مخلوط، ایجاد پیوند عرضی و اسفنج‌سازی باشند. ایجاد پیوند عرضی ناحیه تخت لاستیکی پلیمر مذاب را گسترش می‌دهد و محدود دمایی را در اسفنج‌های پایدار تولیدی گسترده می‌کند. برای بهبود شکل‌شناسی و خواص اسفنج و دست‌یابی به اسفنج بهینه با استفاده از مقدار پیوندهای عرضی بهینه، درک کامل سازوکار اینکه چگونه شبکه‌ای شدن روی اسفنج‌سازی اثر می‌گذارد، حائز اهمیت است [19]. Yamaguchi و همکاران [20] اثرهای آمیخته‌سازی پلی‌اتیلن شبکه‌ای شده به مقدار کم را روی خواص رئولوژی و اسفنج‌سازی آن بررسی کردند. آن‌ها دریافتند، مقدار کم شبکه‌ای شده نیز رفتار سخت‌شدگی کرنشی را در گرانشی افزایش می‌دهد. این افزایش از تغییرشکل اسفنج جلوگیری کرده و به ایجاد اسفنج‌های پلی‌اتیلن با نسبت انبساط بیشتر و توزیع بهتر سلول کمک می‌کند. همچنین، اثر مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده روی گرانشی پلی (اتیلن-کو-اکتن) بررسی و نتایج به شکل‌شناسی و چگالی اسفنج مربوط نسبت داده شد. افزون بر این، آن‌ها متوجه شدند، مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده بهینه $5/2\%$ AZDC در 160°C است. [21] Tai و همکاران [22] دریافتند، چگالی پیوندهای عرضی عامل مهمی برای کنترل اندازه سلول است. آن‌ها ادعا کردند، اندازه سلول می‌تواند تقریباً با نسبت فشار گاز به چگالی پیوندهای عرضی مقیاس‌بندی شود. Shih و همکاران [23] اثر مقدار پیوندهای عرضی را روی ساختار و خواص مکانیکی اسفنج‌های SBS/PS/SBR مطالعه کردند. نتایج نشان داد، زمانی که مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده افزایش یابد، چگالی سلول اسفنج‌ها افزایش می‌یابد. دلیل آن است که استحکام مذاب و گرانشی آمیخته‌ها به مقدار زیادی برای جلوگیری از نفوذ و ترکیب حباب‌های گاز به دلیل افزایش مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده افزایش می‌یابد. مقدار پیوندهای عرضی مازاد مانع انبساط اسفنج می‌شود، در حالی که مقدار پیوندهای عرضی ناکافی به شکست حباب و از دست دادن گاز منجر می‌شود. بنابراین، بررسی مقدار بهینه شبکه‌ای شدن برای انبساط زیاد اسفنج بررسی شد. Lasman و همکاران [24] خواص انبساط پلی‌اتیلن شبکه‌ای شده با پراکسید را همراه با کسر ژل پلیمر مطالعه کردند. مشخص شد، برای دست‌یابی به حداکثر نسبت انبساط اسفنج‌های پلی‌اتیلن، مقدار ژل در شروع انبساط اسفنج باید حدود 30% - 40% باشد و میانگین اندازه سلول با افزایش مقدار ژل کاهش می‌یابد. مقدار پیوند عرضی بیش از 45% باعث پدیده تقسیم اسفنج می‌شود که انبساط اسفنج را محدود می‌سازد. مقدار شبکه‌ای شدن کمتر از 20% باعث شکست سلول می‌شود. Marcilla و همکاران [25] اسفنج‌سازی پلی‌اتیلن شبکه‌ای شده را در فشار جو مطالعه کردند. نتایج نشان داد،

آمیخته پلی‌وینیل کلرید-پلی‌یورتان با ترکیب درصد‌های مختلف بررسی شد. نوآوری در پژوهش حاضر، استفاده از روش اکستروژن واکنشی برای پلیمرشدن و ایجاد شبکه عرضی با درصد‌های وزنی متفاوت پلی‌یورتان سخت و در نهایت تولید اسفنج از آمیخته تولیدی به روش ناپیوسته و بررسی ترکیب درصد‌های مختلف آمیخته در اسفنج تولیدی است. گفتنی است، در این مطالعه برای فراورش پلی‌وینیل کلرید در دمای فرایند کمتر بدون وجود روان‌کننده، از اکستروژن واکنشی پلی‌یورتان در بستر ماتریس پلی‌وینیل کلرید استفاده شد. ترکیب درصد‌های وزنی متفاوت برای دستیابی به مقدار شبکه عرضی متفاوت ارزیابی شد.

تجربی

مواد

پلی‌وینیل کلرید تعلیقی با مقدار k معادل ۶۵ از پتروشیمی آبادان با وزن مولکولی 30000 g/mol ، چگالی 1.41 g/cm^3 و دمای انتقال شیشه‌ای 83°C تهیه شد. پلی‌یورتان استفاده شده در این پژوهش، از نوع الاستومرهای شبکه‌ای شونده است. بدین منظور از PMDI، PTMEG و 1,4-BDO برای ساختن آن استفاده شد. ترکیب MDI استفاده شده نوع خام متیلن دی‌فنیل ایزوسیانات با نام MDI پلیمری نیز شناخته می‌شود. این ترکیب محصول شرکت Huntsman است که نوع استفاده شده در این گزارش با نام Suprasec 5025 عرضه می‌شود. چگالی آن 1.23 g/cm^3 ، وزن معادل ۱۳۶ گرم بر اکی والان و عدد ایزوسیانات 31.5% است. پلی‌ال پلی‌اتری به‌کار رفته به‌عنوان فاز نرم پلی‌یورتان، از نوع پلی‌تترامتیل اتر گلیکول PTMEG بود که با وزن مولکولی ۳۰۰۰ از شرکت پویش با چگالی 0.974 g/cm^3 و وزن معادل $1516/216$ گرم بر اکی والان و دمای ذوب $35-40^\circ\text{C}$ است. ۴،۱- بوتان دی‌ال (1,4-BDO) عامل زنجیرافزای استفاده شده دارای وزن مولکولی $90/12 \text{ g/mol}$ ، چگالی 1.01 g/cm^3 و دمای ذوب 20°C از شرکت Panreac اسپانیا تهیه شد. برای جلوگیری از تخریب گرمایی پلی‌وینیل کلرید از سرب استنارات ساخت شرکت همپار استفاده شد.

دستگاه‌ها

همزن پروانه‌ای دور متغیر با سرعت 2000 rpm ، به منظور توزیع هر چه بهتر ترکیب پلی‌وینیل کلرید و پایدارکننده گرمایی، همچنین توزیع هر چه بهتر مونومرهای تشکیل‌دهنده پلی‌یورتان اعم از پلی‌ال،

شکل‌شناسی سلول را نشان می‌دهد. شرایط مهم اسفنج‌سازی ناپیوسته شامل فشار، دما، غلظت گاز، زمان اسفنج‌سازی، ترکیب درصد آمیخته گرمانرم-گرماسخت است. فشار اشباع‌سازی بیشتر یا سرعت رهاسازی فشار و هسته‌زایی بیشتر و اندازه سلول کوچک‌تر را برای هر دو فرایند اسفنج‌سازی ناپیوسته و پیوسته موجب می‌شود. هسته‌زایی بیشتر در غلظت بیشتر گاز به دلیل مکان‌های بیشتر هسته‌زایی و ناپایداری ترمودینامیکی به‌عنوان نیروی پیشران هسته‌زایی سلول گسترش می‌یابد.

Park و همکاران دریافتند، چگالی سلول بیشتر زمانی مشاهده می‌شود که کربن دی‌اکسید بیشتری در مذاب پلیمر حل شود. چگالی سلول با افزایش انحلال‌پذیری کربن دی‌اکسید افزایش و اندازه سلول کاهش می‌یابد. اثر دمای اسفنج‌سازی خیلی پیچیده است و به نظر می‌رسد، جواب ساده‌ای برای تغییر ساختار سلول با دمای اسفنج‌سازی وجود ندارد و این موضوع وابسته به سامانه اسفنج‌سازی است. زمان اسفنج‌سازی، زمانی است که نمونه در حمام با دمای زیاد قرار داده می‌شود. در اسفنج‌سازی ناپیوسته مشاهده شد، اندازه سلول به‌سرعت در چند ثانیه اول رشد می‌کند و سپس به مقدار مشخصی می‌رسد. در مقابل، چگالی سلول ابتدا کاهش می‌یابد و سپس ثابت می‌شود. همچنین، زمان اسفنج‌سازی طولانی باعث تداخل سلول‌های اسفنج با یکدیگر می‌شود.

در فرایند اسفنج‌سازی ناپیوسته، زمان اشباع‌سازی کوتاه همیشه باعث جذب غلظت کم کربن دی‌اکسید می‌شود. در نتیجه، چگالی هسته‌زایی سلول کم برای زمان اشباع‌سازی کوتاه‌تر مشاهده می‌شود [۷]. Kim و همکاران [۳۰] برای بهبود حالت کشسانی و کاهش چگالی اسفنج کوپلیمر اتیلن وینیل استات (EVA) آن را با لاستیک طبیعی (NR) آمیخته کردند. آمیخته‌های EVA/NR با چهار ترکیب درصد وزنی $70/30$ ، $80/20$ ، $90/10$ و $100/0$ در دماهای ۱۵۵، ۱۶۰ و 165°C اسفنج شدند. آمیخته EVA/NR (۹۰/۱۰) اسفنج شده در 165°C چگالی کمتر، حالت کشسانی بهتر و استحکام پارگی بیشتر از اسفنج EVA نشان می‌دهد. Jung و همکاران [۴] مشاهده کردند، زمانی که نسبت اجزای آمیخته تغییر می‌کند، ساختار سلول اسفنج می‌تواند تغییر کند.

تاکنون مطالعات بسیار کمی در زمینه اسفنج‌های حاصل از آمیخته‌ها، به‌ویژه آمیخته‌های گرمانرم-گرماسخت انجام شده است. بدین منظور در این پژوهش با آگاهی از اینکه اندازه سلول و مکان آن به‌شدت در نواحی الاستومری پخش شده در بستر گرمانرم با به‌کارگیری ترکیب درصد‌های متفاوت از آمیخته‌ها اثر می‌پذیرد و همچنین اثر ترکیب درصد آمیخته روی انحلال‌پذیری و نفوذپذیری گاز، اسفنج‌سازی

بدین منظور، چیدمان بهینه پیچ در دستور کار قرار گرفت. نیم‌رخ دمایی اکسترودر ۱۷۰/۱۹۰/۱۸۰/۱۹۰/۱۲۵ و دمای دای ۱۷۰°C قرار داده شد. در این مطالعه، دو پارامتر دمای اسفنج‌سازی و ترکیب درصد آمیخته‌های پلی‌وینیل کلرید-پلی‌یورتان مطالعه شده است. بنابراین، در الگویی که برای اسفنج‌سازی طراحی شد، ۶ دمای اسفنج‌سازی و ۱۱ ترکیب درصد متفاوت آمیخته بررسی شد. فشار اشباع‌سازی در تمام آزمون‌ها در مقدار ثابت ۱۰۰ bar برای اشباع‌سازی نمونه‌ها به‌کار گرفته شد. این آزمون‌ها برای دستیابی به دمای بهینه برای ایجاد اسفنج به‌کار گرفته شد. پس از تعیین دمای بهینه ایجاد اسفنج یعنی ۱۷۰°C، غلظت گاز روی ایجاد اسفنج‌های پلی‌وینیل کلرید و آمیخته‌های پلی‌وینیل کلرید-پلی‌یورتان اشباع‌سازی نمونه‌ها با استفاده از گاز کربن دی‌اکسید در فشار ۶۸ bar در ۶ ترکیب درصد وزنی پلی‌وینیل کلرید-پلی‌یورتان (۰/۱۰۰، ۱۰/۹۰، ۲۰/۸۰، ۳۰/۷۰، ۴۰/۶۰، ۵۰/۵۰) بررسی شد.

تهیه نمونه‌های پلی‌وینیل کلرید-سرب استئارات و پلی‌وینیل کلرید-سرب استئارات-پلی‌یورتان

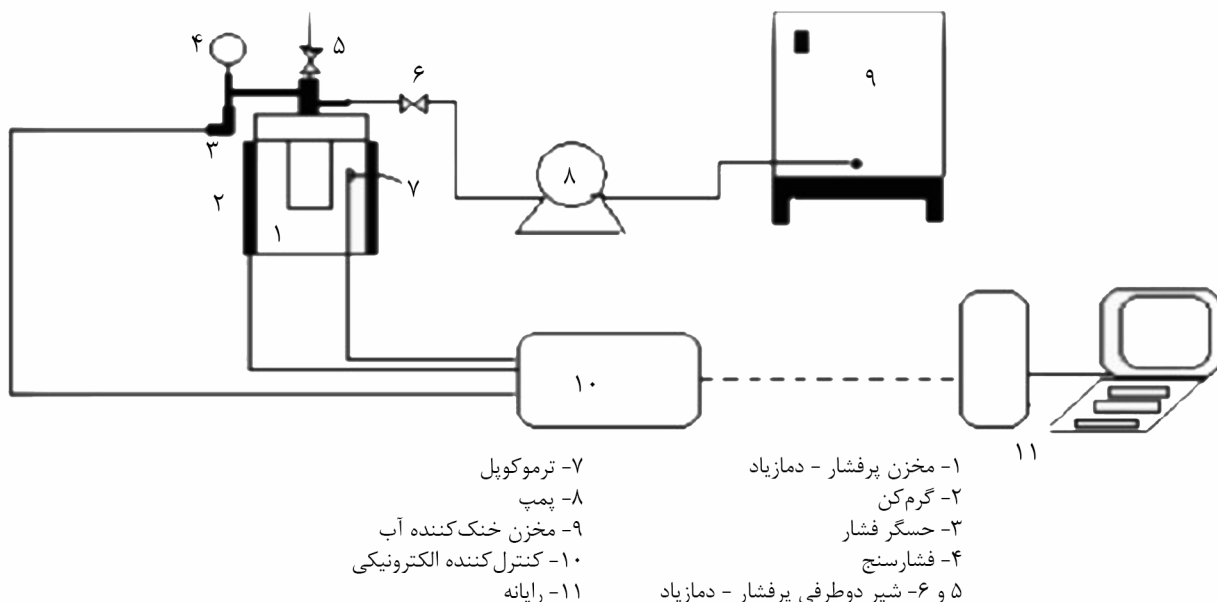
برای تهیه نمونه نخست، پایدارکننده سرب استئارات و پلی‌وینیل کلرید، ۲۰ قسمت پایدارکننده گرمایی به ازای ۱۰۰ قسمت پلی‌وینیل کلرید، در همزن پروانه‌ای با سرعت ۲۰۰۰ rpm به مدت ۱۵ min با هم مخلوط شدند. آمیخته نهایی تهیه شده به وسیله سامانه تغذیه با سرعت مشخص به اکسترودر دوپیچی همسوگرد وارد شد و نیم‌رخ دمایی

دی‌ایزوسیانات و عامل زنجیرافزا در ترکیب پلی‌وینیل کلرید و پایدارکننده گرمایی استفاده شد. اکسترودر دوپیچی همسوگرد در هم فرورونده برای ایجاد سرعت برش و اختلاط بهتر در این ترکیبات استفاده شد. پرس داغ ۵ تن دستی برای تولید ورق‌هایی با ضخامت ۱ mm به‌کار گرفته شد.

قالب شامل دو صفحه از فولاد زنگ‌نزن براق بود که یک ورق آن با ضخامت ۱ mm دارای سوراخی به قطر ۶ cm بود، به‌عنوان فاصله‌انداز بین دو صفحه بالایی و پایینی استفاده شد. سمبه برای بریدن نمونه‌ها به شکل قرص‌هایی با قطر ۱ cm استفاده شد. همچنین، برای تولید اسفنج‌های پلیمری با ساختار دلخواه سامانه اشباع‌سازی فشار زیاد که پیش‌تر شرح داده شد (شکل ۱) برای انحلال گاز در قرص‌های تولیدی با قطر ۱ cm استفاده شد. این سامانه شامل مخزن فشارقوی با دمای زیاد بوده و دارای دو شیر گاز با قابلیت ایجاد کاهش فشار آنی و قابل استفاده در دما و فشار زیاد است. برای اندازه‌گیری و کنترل فشار داخل مخزن فشارسنج و حسگری پرفشار نیز روی آن تعبیه شده است. این سامانه دارای گرم‌کنی با توان گرمایی ۳۰۰۰ W است. همچنین، برای کنترل دما و فشار روی این مخزن نرم‌افزارهای کنترل‌کننده دما و فشار به‌کار گرفته شده است [۲۰].

روش‌ها

آمیخته پلی‌وینیل کلرید-سرب استئارات و آمیخته پلی‌وینیل کلرید-سرب استئارات-پلی‌یورتان با اکسترودر دوپیچی همسوگرد تهیه شد.



شکل ۱- طرح کلی سامانه اشباع‌سازی فشار زیاد تولید اسفنج [۳۱].

آزمون تعیین ویژگی‌های ساختاری اسفنج ساخته شده

برای تعیین ویژگی‌های ساختاری اسفنج دو نوع آزمون متداول، شامل آزمون اندازه‌گیری چگالی اسفنج و بررسی ساختار سلول از جمله اندازه و چگالی سلول‌ها از طریق تصاویر میکروسکوپ الکترونی انجام شد.

آزمون تعیین چگالی اسفنج

برای اندازه‌گیری چگالی نمونه‌ها از استاندارد ASTM D2395 استفاده شد. این روش که ویژه اندازه‌گیری چگالی چوب است (چگالی چوب در حدود ۰/۴ است) می‌تواند برای اندازه‌گیری چگالی نمونه‌ها با دقت بسیار خوبی به کار گرفته شود.

آزمون میکروسکوپ الکترونی

میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، مدل XL30 ساخت شرکت Philips هلند به کار گرفته شد. برای تهیه تصویر از شناساگر پراش بازگشتی و الکترون ثانویه استفاده شد. همچنین برای رسانا کردن سطح نمونه‌ها از آلیاژ طلا-پالادیم استفاده می‌شود که با دستگاه پوشاننده شرکت BAL-TEC مدل SCDOOS روی سطح نمونه‌ها نشاند می‌شود. اندازه حباب‌ها با قطر متوسط حباب‌های اسفنج معین شد که به کمک نرم‌افزار Measurement اندازه‌گیری شده‌اند.

نتایج و بحث

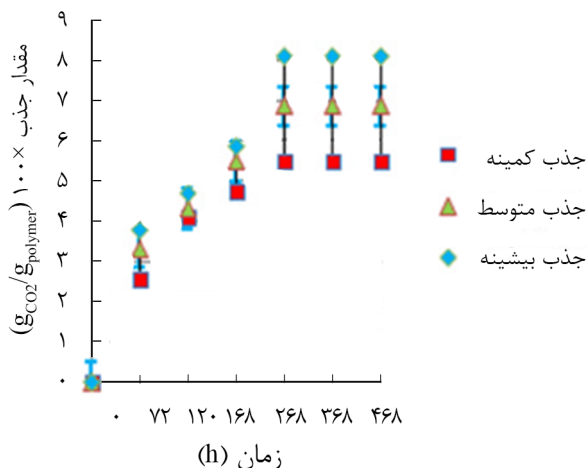
همان‌طور که اشاره شد، اکسترودر دوپیچی همسوگرد برای اختلاط و پخش بهتر پلی‌یورتان شبکه‌ای شونده در بستر پلی‌وینیل کلرید به کار گرفته شد. عکس‌های میکروسکوپ الکترونی نشان داده شده در شکل ۲ گویای این ادعاست که استفاده از این دستگاه به همراه طراحی ویژه پیچ‌های آن روش مؤثری برای پخش بهتر سرب استئارات در بستر ماتریس پلی‌وینیل کلرید و اختلاط بهتر الاستومر پلی‌یورتان شبکه‌ای شونده در بستر ماتریس پلی‌وینیل کلرید و پخت پلی‌یورتان است. تصاویر نمایانگر آن است که اختلاط و پخش سرب استئارات در بستر ماتریس پلی‌وینیل کلرید در شکل ۲-الف به خوبی انجام شده و برای آمیخته پلی‌وینیل کلرید-پلی‌یورتان (۵۰/۵۰)، شکل ۲-ب؛ پخش سرب استئارات و پخت پلی‌یورتان در بستر پلی‌وینیل کلرید انجام شده است. اشباع‌سازی پلی‌وینیل کلرید-سرب استئارات و پلی‌وینیل کلرید-سرب استئارات-پلی‌یورتان در دمای ۲۵°C (دمای محیط) و فشار ۶۸ bar انجام شد. نمونه‌ها در شش زمان متفاوت

اکسترودر ۲۵/۱۹۰/۱۸۰/۱۹۰/۱۹۰ و سرعت پیچ ۶۰ rpm برای فراورش آمیخته در نظر گرفته شد. نمونه‌های حاصل پس از خروج از دای بریده و برای ایجاد صفحه‌های مدنظر از پرس داغ ۵ تنی استفاده شد. قالب بین صفحه‌های پرس داغی گذاشته شد که در دمای ۱۴۰°C تنظیم شده بودند. برای تهیه نمونه‌های پلی‌وینیل کلرید-سرب استئارات-پلی‌یورتان ابتدا اجزای واکنش‌دهنده پلی‌یورتان شامل PTMEG، MDI و ۴،۱-بوتان دی‌ال به مدت ۱ min به‌طور دستی با هم مخلوط شدند. سپس، با پلی‌وینیل کلرید به مدت ۵ min در سرعت کم داخل همزن، مخلوط شدند. در این مرحله از اختلاط که پیش از خوراک‌دهی مواد به دستگاه اکسترودر دوپیچی همسوگرد در دمای محیط انجام شد، ترکیب مونومرهای پلی‌یورتان به‌طور تدریجی و هم‌زمان با چرخش همزن به پلی‌وینیل کلرید افزوده شده و جذب پلی‌وینیل کلرید شد. آمیزه نهایی برای ادامه واکنش به اکسترودر دوپیچی همسوگرد خوراک‌دهی شد. ادامه واکنش در اکسترودر دوپیچی همسوگرد با نیم‌رخ دمایی ۲۵/۱۹۰/۱۸۰/۱۹۰/۱۹۰ و سرعت پیچ ۶۰ rpm برای فراورش آمیخته در نظر گرفته شد. زمان اقامت مدنظر ۱۰ min با طراحی پیچ اشاره شده میسر شد.

ساخت اسفنج

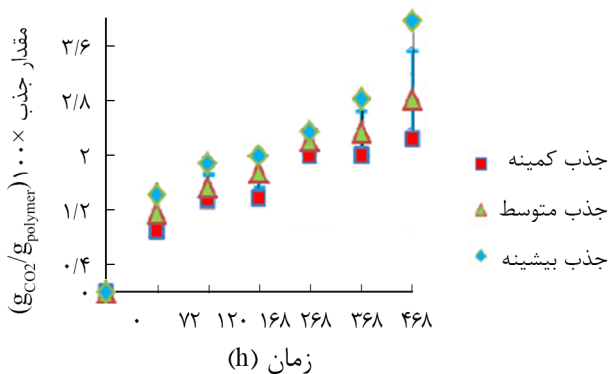
برای تهیه اسفنج به روش ناپیوسته از کپسول کربن دی‌اکسید استفاده شد. در آغاز واشر سیلیکونی روی صفحه بالایی مخزن با قابلیت عملکرد در دمای مدنظر برای آب‌بندی بین فلنج و سیلندر مخزن در شیار قرار گرفت که بدین منظور روی سیلندر مخزن تعبیه شده بود. برای اطمینان از آب‌بندی مخزن و عدم نشت گاز، واشرها با استفاده از چسب ویژه آب‌بندی روی شیارها ثابت شد. سپس با سفت کردن پیچ‌ها، مخزن به‌طور کامل آب‌بندی شد. با تنظیم دما و فشار به منظور اطمینان از اشباع‌سازی، نمونه‌ها اشباع شدند. فشار کپسول کربن دی‌اکسید ۶۸ bar بود. با تنظیم فشار، نمونه‌ها در زمان‌های متفاوت از مخزن انتقال یافته و توزین شدند، زمان بازکردن پیچ‌های سیلندر حداکثر حدود ۱ min و توزین نمونه‌ها و مجدداً قرارگرفتن نمونه در سیلندر حداکثر حدود ۵ min طول کشید تا سرانجام غلظت لازم حاصل شد.

پس از پایان اشباع‌سازی نمونه‌ها، در آخرین مرحله فشار به‌سرعت به وسیله شیر خروج گاز تخلیه و به صفر رسید. سپس، نمونه‌ها از مخزن در حداقل زمان ممکن وارد حمام روغن سیلیکونی که به دمای ۱۷۰°C رسیده بود شدند. نمونه‌ها پس از ۲ s از حمام روغن وارد مایع خنک حاوی آب، اتیلن گلیکول و یخ شدند.

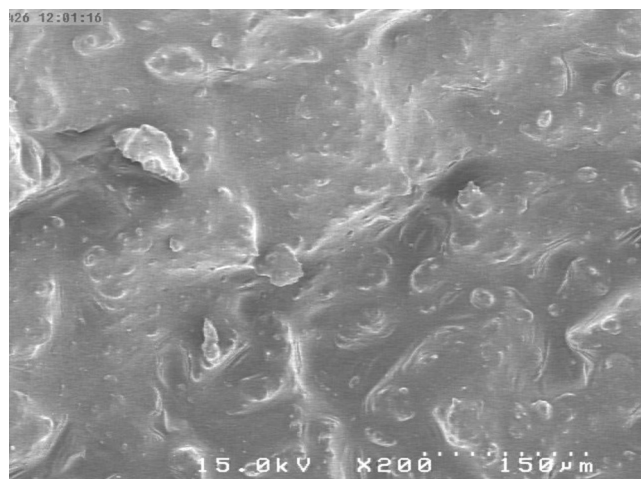


شکل ۳- مقدار جذب گاز کربن دی‌اکسید در PVC/PU (۱۰۰/۰) در واحد زمان.

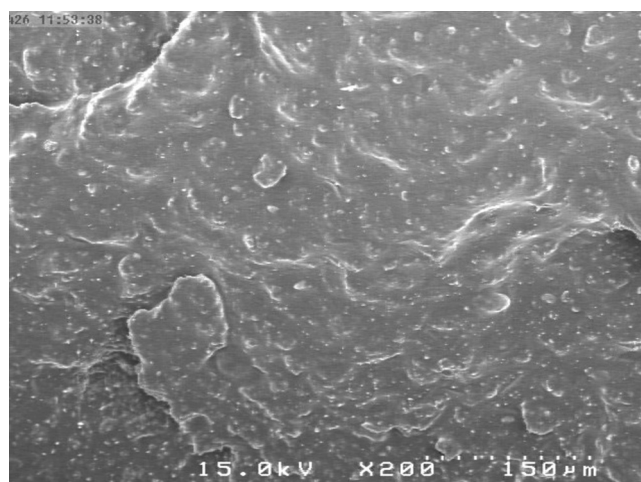
گاز در بهترین حالت پس از گذشت تقریباً ۲۰ روز کمتر از ۴٪ وزنی است. افزایش مقدار پیوندهای عرضی، انحلال‌پذیری را در آمیخته مربوط کاهش داده و سپس به مقدار ثابتی می‌رسد. همچنین، پیوندهای عرضی مقاومت بیشتری به ازدیاد حجم ایجاد می‌کنند و نسبت تورم ایجاد شده با انحلال گاز را کاهش می‌دهند و بستر کمتری برای مولکول‌های کوچک گاز ایجاد می‌شود. برای دستیابی به حداکثر نسبت انبساط اسفنج‌های آمیخته مربوط مقدار بهینه‌ای برای پیوندهای عرضی وجود دارد. می‌توان پیش‌بینی کرد، نمودار قله‌ای شکل می‌تواند برای تشریح وابستگی میان نسبت انبساط اسفنج و مقدار پیوندهای عرضی به کار برده شود. با توجه به اینکه زمان اقامت آمیخته پلی‌وینیل کلرید-سرب استئارات-پلی‌یورتان در اکسترودر دوپیچی همسوگرد در محدوده پخت به‌طور کامل تنظیم



شکل ۴- مقدار جذب گاز کربن دی‌اکسید در PVC/PU (۹۰/۱۰) در واحد زمان.



(الف)

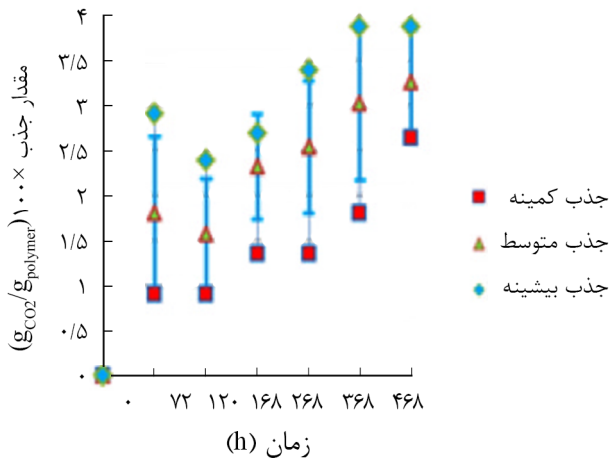


(ب)

شکل ۲- تصاویر SEM مربوط به آمیخته‌های حاصل از اکسترودر واکنشی: (الف) پلی‌وینیل کلرید-سرب استئارات و (ب) پلی‌وینیل کلرید-پلی‌یورتان (۵۰/۵۰).

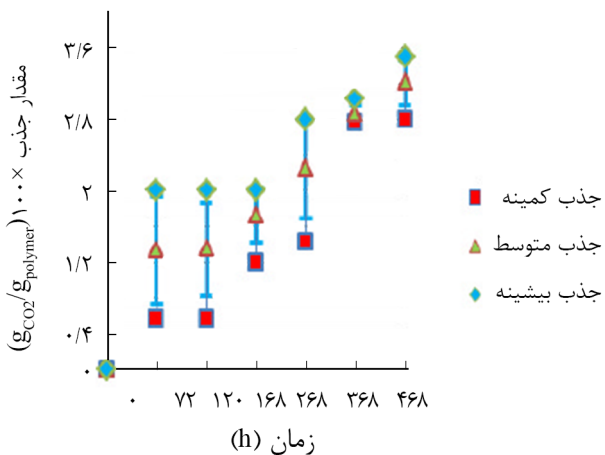
۷۲، ۱۶۸، ۱۲۰، ۲۶۸، ۳۶۸ و ۴۶۸ h از مخزن خارج و وزن شدند. این عمل در حداقل زمان ممکن (۶ min) انجام شد. شکل‌های ۳ تا ۸ مقدار جذب گاز کربن دی‌اکسید جذب شده در نمونه‌های PVC/PU را با ترکیب درصد‌های وزنی ۱۰۰/۰، ۹۰/۱۰، ۸۰/۲۰، ۷۰/۳۰، ۵۰/۴۰ و ۵۰/۵۰ نشان می‌دهد. چهار نمونه در هر ترکیب درصد وزنی استفاده و مقدار جذب گاز در هر نمونه با توزین نمونه‌ها محاسبه شد. در نهایت، داده‌های حاصل متوسط‌گیری شده و مقادیر حداکثر و حداقل در هر بازه زمانی روی نمودار مشخص شد. همچنین، انحراف معیار داده‌ها از مقدار متوسط اندازه‌گیری و در نمودارهای ۳ تا ۸ نشان داده شده است.

از بررسی شکل‌های ۴ تا ۸ مشاهده می‌شود، حداکثر مقدار جذب

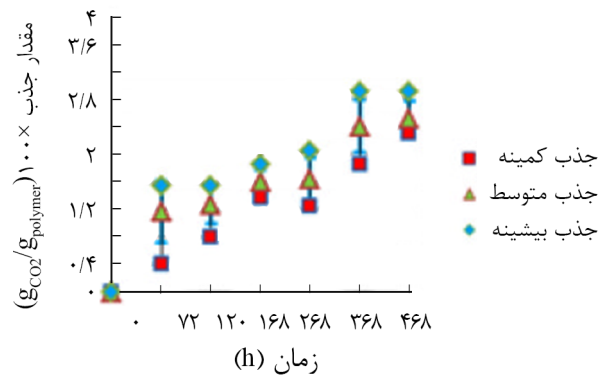


شکل ۷- مقدار جذب گاز کربن دی‌اکسید در PVC/PU (۶۰/۴۰) در واحد زمان.

حداقل درصد وزنی گاز جذب شده باید حدود ۷/۵٪ وزنی باشد تا به اسفنج‌هایی با ساختار سلولی تقریباً یکنواخت دست یافت. از طرفی، تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های اسفنج شده PVC/PU با درصد وزنی ۱۰۰/۰ با مقادیر وزنی گاز جذب شده متفاوت در شکل ۱۵ همان‌طور که اشاره شد، بیانگر آن است که با افزایش غلظت گاز جذب شده، افزایش چگالی سلول مشاهده شد و ساختار یکنواخت‌تری از سلول‌ها در بستر پلیمر ایجاد می‌شود. همچنین، تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های اسفنج نشده پلی‌وینیل کلرید-پلی‌یورتان با مقادیر وزنی ۱۰/۹۰، ۳۰/۷۰، ۴۰/۶۰ و ۵۰/۵۰٪ در شکل ۱۶ نشان داده شده است. به دلیل جذب بسیار کم گاز حدود ۲/۵٪ وزنی در نمونه وینیل کلرید-پلی‌یورتان (۲۰/۸۰)، این نمونه

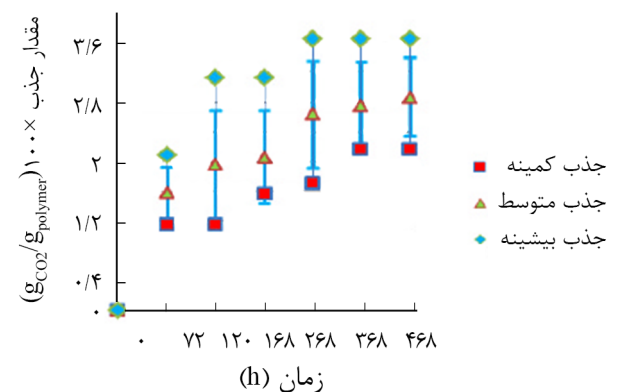


شکل ۸- مقدار جذب گاز کربن دی‌اکسید در PVC/PU (۵۰/۵۰) در واحد زمان.

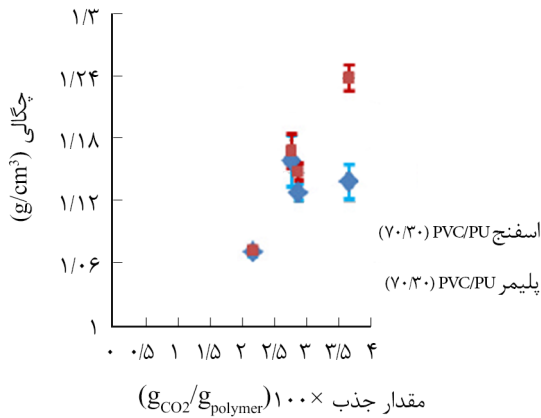


شکل ۵- مقدار جذب گاز کربن دی‌اکسید در PVC/PU (۸۰/۲۰) در واحد زمان.

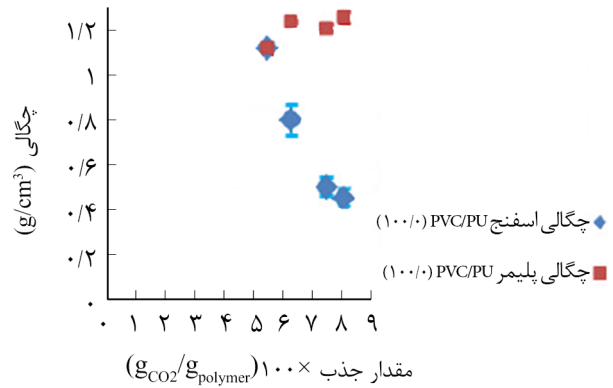
شده بود، می‌توان بیان کرد، به دلیل پخت کامل پلی‌یورتان و ایجاد پیوندهای عرضی بسیار زیاد در بستر ماتریس، انحلال‌پذیری گاز کربن دی‌اکسید در آمیخته مزبور کاهش می‌یابد. همچنین، به دلیل استحکام زیاد نمونه حاصل، رشد سلول محدود می‌شود. از بررسی شکل ۳ نیز مشاهده می‌شود، حداکثر جذب گاز پس از گذشت ۲۰ روز ۸/۰۹٪ وزنی بوده که به سبب نفوذپذیری کمتر کربن دی‌اکسید در پلی‌وینیل کلرید در مقایسه با پلی‌یورتان است. نفوذپذیری کمتر باعث نشت گاز کمتری از نمونه می‌شود و کارایی عامل پف‌زا را برای تولید و رشد حباب افزایش می‌دهد. چگالی اسفنج‌ها و نمونه‌های حاصل از آمیخته پلی‌وینیل کلرید-پلی‌یورتان با استفاده از روش گفته شده اندازه‌گیری شد. البته برای نمونه‌های حاوی پلی‌یورتان به جای آب از روغن گلیسرین با چگالی بیش از ۱ استفاده شد. نتایج در شکل‌های ۹ تا ۱۴ نشان داده شده است. مشاهده شد، چگالی PVC/PU با درصد وزنی ۱۰۰/۰ با افزایش مقدار جذب گاز کاهش می‌یابد. برای ایجاد اسفنج،



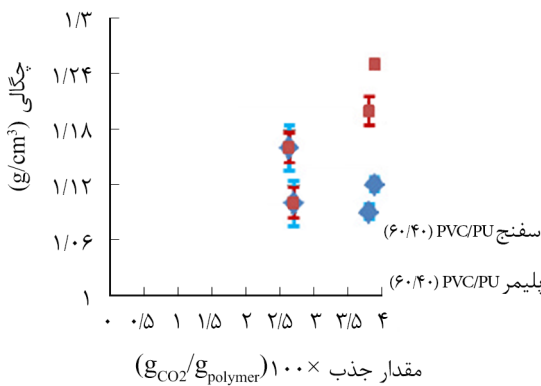
شکل ۶- مقدار جذب گاز کربن دی‌اکسید در PVC/PU (۷۰/۳۰) در واحد زمان.



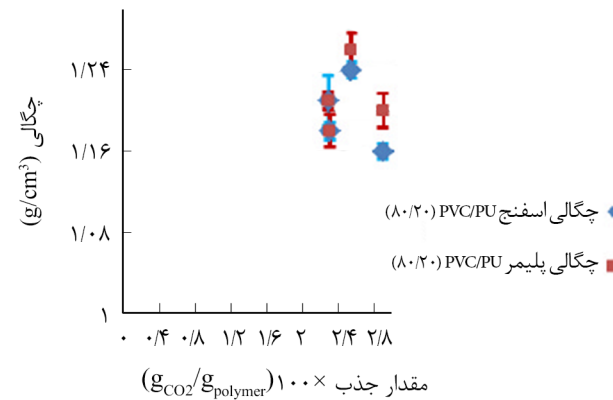
شکل ۱۲- چگالی نمونه‌های آمیخته PVC/PU (۳۰/۷۰) و اسفنج حاصل در درصد‌های وزنی متفاوت جذب کربن دی‌اکسید.



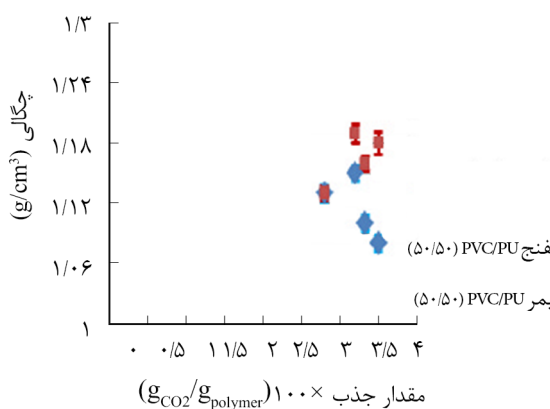
شکل ۹- چگالی نمونه‌های آمیخته PVC/PU (۰/۱۰۰) و اسفنج حاصل در درصد‌های وزنی متفاوت جذب کربن دی‌اکسید.



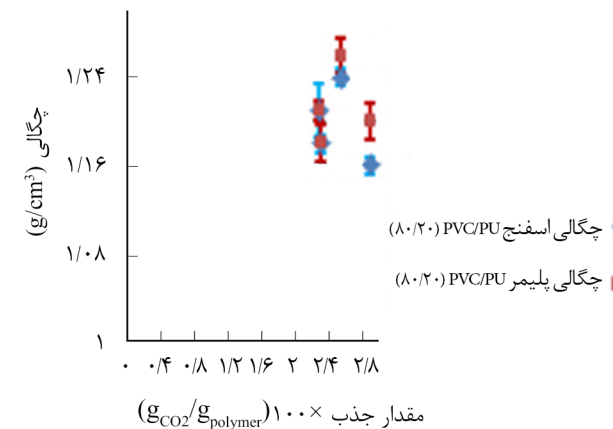
شکل ۱۳- چگالی نمونه‌های آمیخته PVC/PU (۴۰/۶۰) و اسفنج حاصل در درصد‌های وزنی متفاوت جذب کربن دی‌اکسید.



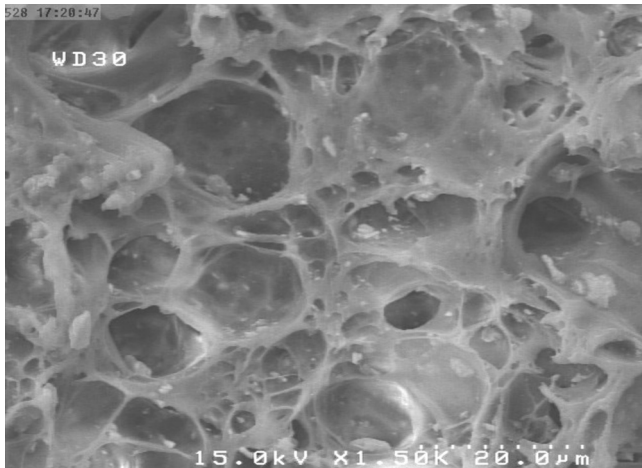
شکل ۱۰- چگالی نمونه‌های آمیخته PVC/PU (۱۰/۹۰) و اسفنج حاصل در درصد‌های وزنی متفاوت جذب کربن دی‌اکسید.



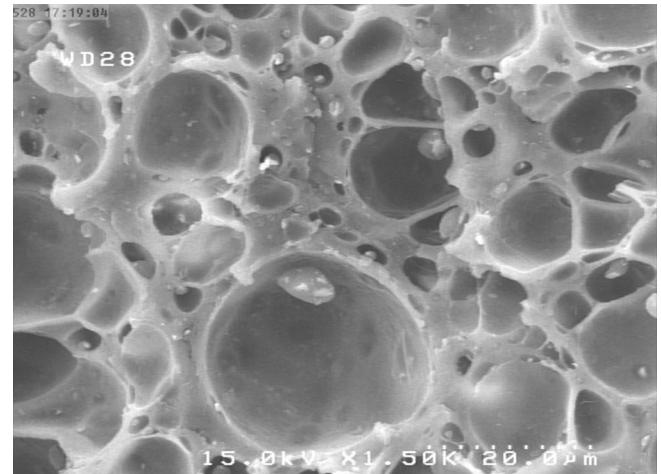
شکل ۱۴- چگالی نمونه‌های آمیخته PVC/PU (۵۰/۵۰) و اسفنج حاصل در درصد‌های وزنی متفاوت جذب کربن دی‌اکسید.



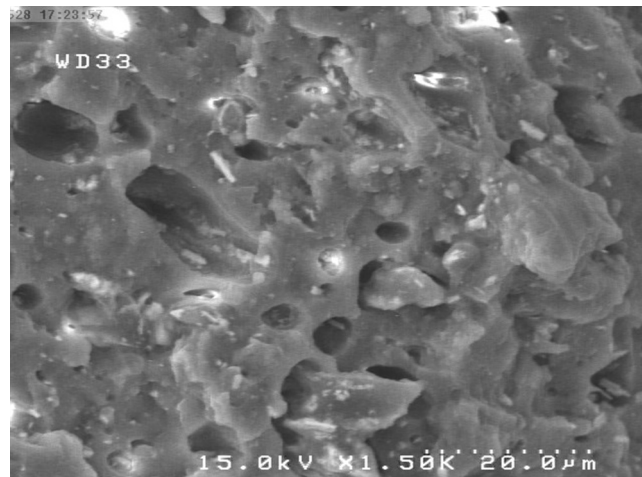
شکل ۱۱- چگالی نمونه‌های آمیخته PVC/PU (۲۰/۸۰) و اسفنج حاصل در درصد‌های وزنی متفاوت جذب کربن دی‌اکسید.



(ب)



(الف)

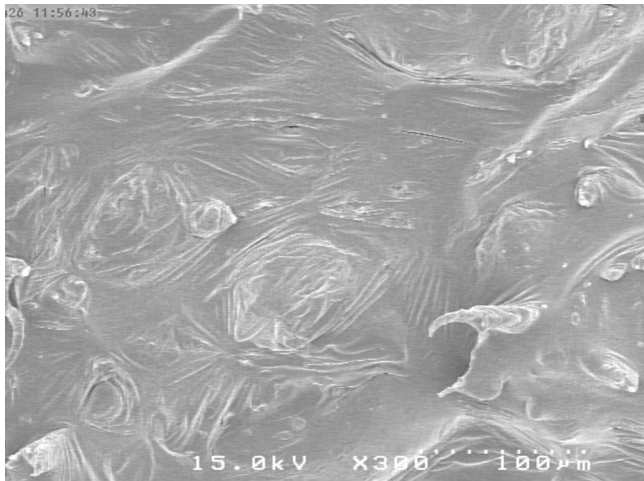


(ج)

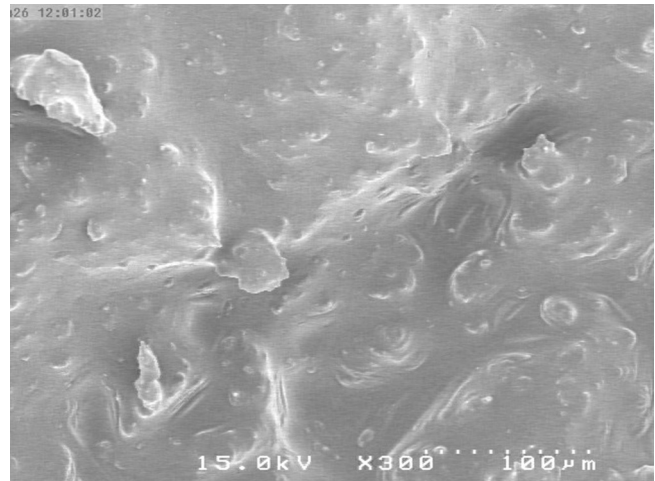
شکل ۱۵- تصاویر SEM مربوط به اسفنج‌های PVC/PU (۰/۱۰۰) در درصد‌های وزنی جذب گاز کربن دی‌اکسید متفاوت: (الف) ۸/۰۹٪، (ب) ۷/۵٪ و (ج) ۶/۳٪.

داده و قابلیت انبساط گاز را به دلیل سختی ترکیب کاهش می‌دهد. بنابراین، در نمونه‌های حاوی پلی‌یورتان به دلیل مقدار پیوندهای عرضی بسیار و پخت کامل و ایجاد ترکیبی سخت امکان انبساط گاز درون ماتریس پلیمر وجود نخواهد داشت و گاز جذب شده به جای اینکه به ایجاد اسفنج کمک کند، از نمونه‌ها خارج می‌شود. با بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی در سه درصد وزنی جذب گاز کربن دی‌اکسید متفاوت و استفاده از معادله (۱) چگالی حباب‌ها با شمارش تعداد حباب‌ها در هر تصویر معین شد. n تعداد حباب‌های شمارش شده، M بزرگ‌نمایی عکس و A مساحت عکس است. ρ_f چگالی اسفنج و ρ_0 چگالی پلیمر اسفنج نشده است. نتایج حاصل از محاسبه چگالی حباب و میانگین اندازه سلول‌ها در شکل‌های ۱۷ و ۱۸ بیانگر آن است که چگالی سلول در بهترین حالت با مقدار جذب گاز

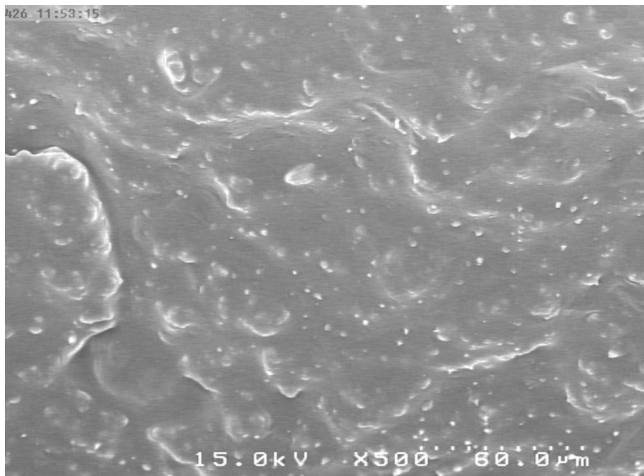
ارزیابی نشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در این نمونه‌ها ساختار اسفنجی مشاهده نمی‌شود. در شکل‌های ۱۰ تا ۱۴ مشاهده شد، چگالی نمونه‌های اسفنج شده نسبت به نمونه‌های حاصل از آمیخته متناظر در ترکیبات حاوی پلی‌یورتان تفاوت آشکاری را نشان نمی‌دهد و فقط گویای آن است که مقدار گاز جذب شده برای ایجاد اسفنج کافی نیست. انحلال‌پذیری به واسطه وجود پیوندهای عرضی زیاد کاهش یافته و نشت گاز از نمونه به دلیل نفوذپذیری زیاد گاز کربن دی‌اکسید در نمونه‌های یاد شده افزایش می‌یابد. بنابراین، گاز کافی برای انجام اسفنج‌سازی موجود نیست. از این‌رو، می‌توان چنین استنباط کرد، با افزایش دمای فرایند و گشتاور به‌طور هم زمان سرعت پخت سریع می‌شود. وجود پیوندهای عرضی بیشتر گرانشی را افزایش



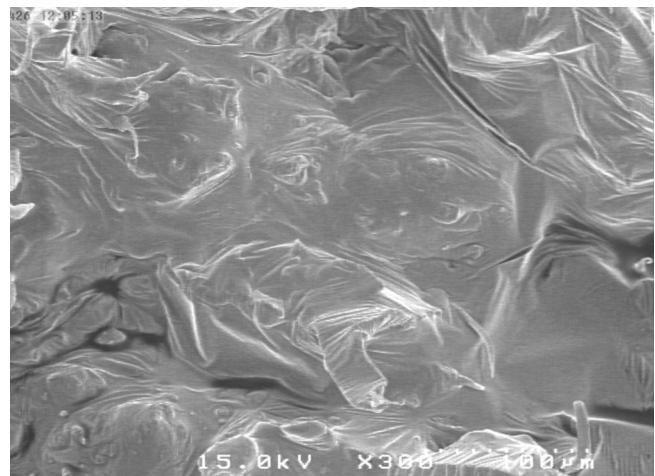
(ب)



(الف)

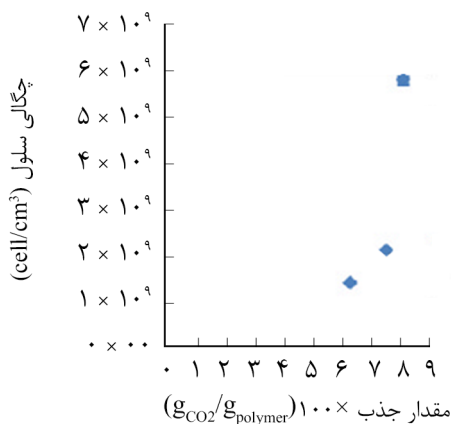


(د)

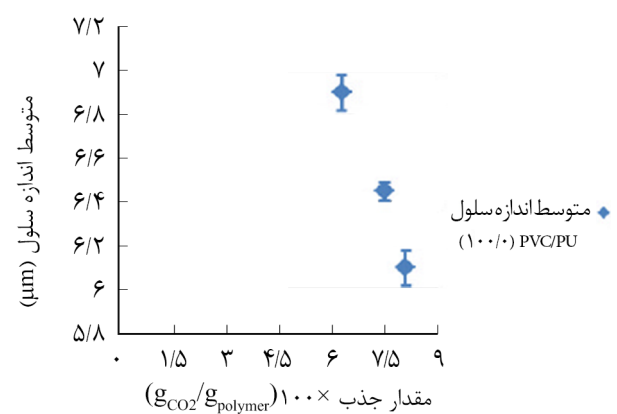


(ج)

شکل ۱۶- تصاویر SEM مربوط به اسفنج‌های PVC/PU: (الف) ۱۰/۹۰، (ب) ۳۰/۷۰، (ج) ۴۰/۶۰ و (د) ۵۰/۵۰ با حداقل ۳٪ وزنی جذب گاز کربن دی‌اکسید.



شکل ۱۸- میانگین اندازه سلول نمونه‌های PVC/PU (۱۰۰/۰) در درصد‌های وزنی متفاوت جذب کربن دی‌اکسید.



شکل ۱۷- چگالی سلول نمونه‌های PVC/PU (۱۰۰/۰) در درصد‌های وزنی متفاوت جذب کربن دی‌اکسید.

جذب شده کاهش می‌یابد. میانگین اندازه سلول در هر سه حالت تقریباً $6 \mu\text{m}$ است. از آنجا که نفوذپذیری گاز کربن دی‌اکسید در پلی‌یورتان بیش از پلی‌وینیل کلرید است، نشت گاز نیز از آن با سرعت بیشتری از سطح رخ می‌دهد و انحلال‌پذیری گاز در ترکیبات حاوی پلی‌یورتان کاهش می‌یابد. آمیخته پلی‌وینیل کلرید-پلی‌یورتان دارای محدوده چگالی پیوند عرضی بهینه برای اسفنج‌سازی است. درضمن، نظر به اینکه نمونه‌های مزبور فرایند پخت را به‌طور کامل طی کرده بودند، نمونه‌های حاصل دارای شبکه سه‌بعدی فشرده می‌شوند. ازدیاد حجم در آن‌ها امکان‌پذیر نبوده و مکان لازم برای انبساط گاز فراهم نشد. از طرفی، چگالی ترکیبات حاوی پلی‌یورتان اسفنج شده نسبت به نمونه‌های متناظر پیش از فرایند اسفنج‌سازی تفاوت آشکاری را نشان نمی‌دهد. دلیل آن است که با افزایش دمای فرایند اکستروژن واکنشی و گشتاور به‌طور هم‌زمان، سرعت پخت سریع می‌شود و چگالی پیوند عرضی به‌طور مداوم افزایش می‌یابد تا به نقطه اشباع می‌رسد. یعنی آمیخته به‌طور کامل دارای شبکه‌ای شده نامیده می‌شود. وجود پیوندهای عرضی بیشتر گرانشی را افزایش داده و قابلیت انبساط گاز را به دلیل سختی ترکیب کاهش می‌دهد.

کربن دی‌اکسید $8/09$ تقریباً $10^9 \text{ cell/cm}^3 \times 1/6$ است و این مقدار با کاهش روند غلظت گاز جذب شده کاهش می‌یابد. میانگین اندازه سلول در هر سه حالت تقریباً $6 \mu\text{m}$ است و با افزایش جذب ساختار یکنواخت‌تری حاصل می‌شود.

$$N_0 = \left[\frac{\rho_f}{\rho_0} \right] \left[\frac{nM^2}{A} \right]^{3/2} \quad (1)$$

نتیجه‌گیری

بررسی مقدار گاز جذب شده در مخلوط PVC/PU (۱۰۰/۰) پس از تقریباً ۲۰ روز نشان داد که نمونه‌ها پس از اشباع، با توجه به مقدار گاز جذب شده ساختار اسفنج شده‌ای می‌یابند. همچنین، حداقل درصد وزنی گاز جذب شده باید حدود ۷/۵٪ وزنی باشد تا اسفنج‌های با ساختار سلولی تقریباً یکنواخت حاصل شود. چگالی سلول در بهترین حالت با مقدار جذب گاز کربن دی‌اکسید $8/09$ تقریباً $10^9 \text{ cell/cm}^3 \times 1/6$ است و این مقدار با کاهش روند غلظت گاز

مراجع

1. Landrock A.H., *Handbook of Plastic Foams: Types, Properties, Manufacture and Applications*, Noyes, USA, 246-264, 1995.
2. Ito S., Matsunaga K., Tajima M., and Yoshida Y., Generation of Microcellular Polyurethane with Supercritical Carbon Dioxide, *Appl. Polym. Sci.*, **106**, 3581-3586, 2007.
3. Park C.B., Behraves A.H., and Venter R.D., Low Density Microcellular Foam Processing in Extrusion Using CO_2 , *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 1812-1823, 1998.
4. Jung U.P., *Investigation of Foaming Behavior of Thermoplastic Polyolefin (TPO) Blend*, Bachelor Thesis, Department of Mechanical and Industrial Engineering University of Toronto, March 2007.
5. Albooyeh A. and Fereidoon A., Effect of Mesoporous Silica and Hydroxyapatite Nanoparticles on the Tensile and Dynamic-Mechanical Thermal Properties of Polypropylene and Polypropylene Foam, *Polym. Sci. Technol.*, **5**, 423-439, 2014.
6. Xu Q. and Zhao Y., Supercritical CO_2 -Assisted Synthesis and Characterization of a Polystyrene/Thermal Polyurethane Blend, *Appl. Polym. Sci.*, **96**, 2016-2020, 2005.
7. Han X., *Continuous Production of Microcellular Foams*, PhD Thesis, The Ohio State University, 2003.
8. Baena J., *Processing and Kinetic Studies of the Reactive Blends of Poly(vinyl chloride) (and Thermoplastic Polyurethanes)*, PhD Thesis, Acron University, December 2006.
9. Coaker A.W., *Handbook on Poly(vinyl chloride)*, Chadbourne, USA, 1999, 107-119.
10. Ruckdaschel H., Altstadt V., and Muller A.H.E., Foaming of Polymer Blends-Chance and Challenge, *Cell. Polym.*, **6**, 367-380, 2007.
11. Hadadi H., *Reaction Blending to Prepare PVC/Thermoset PU Blends*, MSc Thesis, Tarbiat Modares University, 2007.
12. Kumar V. and Weller J.E., Montecillo.R, Microcellular PVC, *SPE Technical Papers*, **92**, 1450-1456, 1992.
13. Crawford R.J., *Plastics Engineering*, Butterworth-Heinemann, England, 1-40, 2005.
14. Barikani M. and Barmar M., Thermoplastic Polyurethane Elastomers: Synthesis, and Study of Effective Structural Parameters, *Iran. Polym. J.*, **5**, 26-265, 1996.

15. Michaeli W. and Heinz R., Foam Extrusion of Thermoplastic Polyurethanes (TPU) Using CO₂ as a Blowing agent, *Macromol. Mater. Eng.*, **284/285**, 1438-7492, 2000.
16. Zhao P., Hua X., Wang Y., Zhu J., and Wen Q., Structure and Properties of Polyurethane Elastomer Cured in Graded Temperature Field, *Mater. Sci. Eng: A*, **457**, 231-235, 2007.
17. Pzto S. and Ferguson J., Polyurethane Elastomers, *Polym. Sci.*, **16**, 695-836, 1991.
18. Harikrishnan G., Umasankar Patro T., and Khakhar D.V., Polyurethane Foam Clay Nanocomposites: Nanoclays as Cell Openers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 7126-7134, 2006.
19. Chen N., *The Effects of Crosslinking on Foaming of EVA*, PhD Thesis, Department of Mechanical and Engineering University of Toronto, 2012.
20. Yamaguchi M., Suzuki K., and Maeda S., Enhanced Strain Hardening in Elongational Viscosity for HDPE/Crosslinked HDPE Blend. I. Characteristic of Crosslinked HDPE, *Appl. Polym. Sci.*, **1**, 73-78, 2002.
21. Gendron R. and Vachon C., Effect of Viscosity on Low Density Foaming of Poly(ethylene-co-octene) Resins, *Cell. Plast.*, **2**, 117-132, 2003.
22. Tai H.J., Bubble Size Distribution and Elastic Retraction in Crosslinked Metallocene Polyolefin Elastomer Foams, *Polym. Res.*, **12**, 457-464, 2005.
23. Shih R.S., Kuo S.W., and Chang F.C., Thermal and Mechanical Properties of Microcellular Thermoplastic SBS/PS/SBR Blend: Effect of Crosslinking, *Polymer*, **52**, 752-759, 2011.
24. Lasman H.R., Foaming Agents for Polyolefins, *S.P.E.*, **18**, 1184-1191, 1962.
25. Marcilla A., Garcia-Quesada J.C., Beltran M.I., and Ruiz-Femenia R., Study of the Formulations and Process Conditions in the Crosslinking of Polyethylene Foams at Atmospheric Pressure, *Appl. Polym. Sci.*, **107**, 2028-2037, 2008.
26. Legranda M. and Bellengerb V., Estimation of the Crosslinking Ratio and Glass Transition Temperature during Curing of Amine-Crosslinked Epoxies, *Compos. Sci. Technol.*, **10**, 1485-1489, 2001.
27. Abe S. and Yamaguchi M., Study on the Foaming of Cross-linked Polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2146-2155, 2001.
28. Izadi M., Navid Famili M.H., and Maghsoud Z., Preparation of Porous Thermoset Polyurethane with Supercritical CO₂ as Non-solvent, *Polym. Sci. Technol.*, **2**, 101-109, 2014.
29. Parks K.L. and Beckman E.J., Generation of Microcellular Polyurethane Foams via Polymerization in Carbon Dioxide: Foam Formation and Characterization, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2417-2431, 1996.
30. Kim M.S., Park C., Chowdhury S., and Kim G., Physical Properties of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer (EVA)/Natural Rubber (NR) Blend Based Foam, *Appl. Polym. Sci.*, **94**, 2212-2216, 2004.
31. Janani H., *Study Effect of Temperature and Surface Properties of Nanoparticle on Nanostructure Production in Polymeric Foams*, MSc Thesis, Tarbiat Modares University, 2009.