

Heterogeneous Nucleation in Batch Foaming of Polystyrene in Presence of Nanosilica as a Nucleating Agent

Seyed Esmail Zakiyan, Mohamad Hossein N. Famili*, and Mohammad Ako

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

Received 4 March 2012, accepted 3 July 2012

ABSTRACT

A theoretical hypothesis was put forward on the effect of nanoparticle size on cell nucleation in polystyrene (PS) matrix foam. At first the heterogeneous factor was calculated in different wetting angles from zero to 180°. Then, to verify this hypothesis a combination of the solution and melting methods was used to prepare PS-nanosilica nanocomposites at different concentrations and different sizes of nanosilica. In this regard a novel apparatus, including a high-pressure/high-temperature vessel capable of instantaneous pressure release and stabilization control, was used to prepare a polystyrene-nanosilica nanocomposite foam in its melt state. To reach the foaming conditions, the vessel was pressurized with dry ice at the specified temperature. After reaching the foaming conditions, the sample was saturated with supercritical carbon dioxide (CO₂) for 8 more hours. Then, the pressure was released with an on/off valve and the temperature was instantaneously dropped to below glass transition temperature. The scanning electron microscopy pictures were used to calculate the effect of nanosilica on the main foaming parameters including cell density and cell size. The results showed that a small amount of nanosilica has substantial effect on decreasing cell size and increasing the cell density. Moreover, the foam quality and structure was improved by addition of the nanoparticle.

Keywords:

heterogeneous
nucleation,
batch foaming,
cell density,
nanosilica,
polystyrene

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

هسته‌گذاری ناهمگن در اسفنجی شدن ناپیوسته پلی‌استیرن با استفاده از نانوسیلیکا به عنوان عامل هسته‌زا

سیداسماعیل زکیان، محمدحسین نویدفامیلی*، محمد آکو

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

دریافت: ۹۰/۱۲/۱۴، پذیرش: ۹۱/۴/۱۳

چکیده

در این پژوهش، نخست پیش‌فرض نظری سازوکار اثر اندازه نانوذرات بر هسته‌گذاری سلول در زمینه پلی‌استیرنی نسبت به حالت اسفنج پلی‌استیرنی خالص با اندازه‌گیری ضریب ناهمگنی در محدوده کامل از زاویه ترشوندگی ۰ تا ۱۸۰° بررسی شد. با ترکیب روش در محلول و مذاب نانوکامپوزیت پلی‌استیرن - نانوسیلیکا با اندازه و غلظت‌های متفاوت از نانوسیلیکا تهیه شد. از دستگاهی با قابلیت کارایی در دما و فشار زیاد، کاهش آنی فشار و سرعت تثبیت زیاد در تهیه اسفنج پلی‌استیرن - نانوسیلیکا در حالت مذاب استفاده شد. برای ایجاد شرایط تولید اسفنج، مخزن با یخ خشک در دمای مشخص به فشار رسانده شد. پس از ایجاد شرایط فرایندی، نمونه‌ها به مدت ۸ h با کربن دی‌اکسید ابربحرانی سیرشده و سپس فشار، به طور ناگهانی به کمک شیرهای قطع و وصل آزاد شد. برای بررسی اثر نانوسیلیکا بر پارامترهای اساسی ساختار اسفنج (چگالی سلول و اندازه سلول) میکروسکوپ الکترونی پویشی به کار گرفته شد. نتایج نشان داد، وجود مقدار کمی نانوسیلیکا در افزایش چگالی سلول و کاهش اندازه سلول اثر بسزایی دارد. همچنین، افزایش غلظت نانوذرات این اثربخشی را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، کیفیت و ساختار اسفنج نانوکامپوزیتی نسبت به اسفنج پلی‌استیرنی بهبود می‌یابد.

واژه‌های کلیدی

هسته‌گذاری ناهمگن،
اسفنجی شدن ناپیوسته،
چگالی سلول،
نانوسیلیکا،
پلی‌استیرن

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
nfamili@modares.ac.ir

مقدمه

امروزه، اسفنج‌های پلیمری در مقایسه با محصولات جامد پلاستیکی به‌طور گسترده استفاده می‌شوند. اسفنج پلیمری با چگالی سلول زیاد و توزیع یکنواخت اندازه سلول از خواص فیزیکی و مکانیکی عالی شامل انعطاف‌پذیری، استحکام ضربه‌پذیری، استحکام شکست، عمرخستگی و عایق گرمایی و صوتی خوب برخوردار است [۱-۳]. به‌طورکلی، اسفنج‌های پلیمری از دیدگاه‌های مختلف دسته‌بندی می‌شوند. در همین راستا می‌توان آنها را براساس ماهیت به سه گروه انعطاف‌پذیر، نیمه‌انعطاف‌پذیر و سخت دسته‌بندی کرد. اسفنج‌ها از لحاظ ساختاری به دو گروه اسفنج سلول باز [۴] و سلول بسته [۵،۶] دسته‌بندی می‌شوند. این ترکیبات با توجه به چگالی سلولی و اندازه سلول نیز در سه گروه درشت‌سلولی، ریزسلولی و نانوسلولی قرار می‌گیرند. اسفنج‌های گرمانرم با روش‌های مختلفی تولید می‌شوند که از آن جمله می‌توان به قالب‌گیری تزریقی [۷،۸]، تولید ناپیوسته با استفاده از مخزن فشار زیاد [۶-۴] و اکستروژنی [۹-۱۱] اشاره کرد. در دهه اخیر، استفاده از افزودنی‌ها به عنوان عامل هسته‌گذار در فرایند تولید اسفنج مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. پیشگامان مطالعه در این زمینه Colton و Suh بودند که اسفنج‌سازی سامانه دوجزئی پلی‌استیرن را با روی استئارات بررسی کرده‌اند [۱۲]. نتایج پژوهش آنها نشان داد، وجود افزودنی با کاهش کشش بین‌سطحی و افزایش انرژی پتانسیل بین‌مولکولی و در نتیجه کاهش سد انرژی فعال‌سازی منجر به افزایش چشمگیری در تجمع سلول‌ها در اسفنج تولید شده می‌شود.

Zhai اثر نانوسیلیکا را روی اسفنج پلی‌کربنات بررسی کرد [۱۳]. او نتیجه گرفت، اسفنج حاصل از پلی‌کربنات خالص توزیع اندازه سلول پهن‌تر و چگالی سلول کمتری در مقایسه با اسفنج نانوکامپوزیتی پلی‌کربنات - نانوسیلیکا دارد. McClurg در پژوهشی اشاره کرد، مقدار زیادی از نانوذرات با اندازه یکسان و سطح ترننده که به‌طور یکنواخت پراکنده شده، عامل هسته‌زای مناسبی برای تولید اسفنج دلخواه شامل چگالی سلول زیاد و اندازه سلول کوچک خواهد بود [۱۴]. وجود افزودنی بر سه مرحله ابتدایی انحلال، هسته‌گذاری و رشد اثر بسزایی دارد. با وجود اینکه سازوکار دقیق هسته‌گذاری همچنان در دست بررسی است، به‌طورکلی مشخص شده که اندازه ذرات افزودنی، شکل ذرات، درصد وزنی، توزیع ذرات و سطح آنها بر کارایی هسته‌گذاری اثر دارد [۱۵-۱۲].

در این پژوهش، اندازه و درصد وزنی نانوذرات سیلیکا و اثر آن روی دو مشخصه اساسی اسفنج‌های پلی‌استیرنی یعنی اندازه سلول و چگالی سلول بررسی شده و نتایج مربوط به نمونه‌های نانوکامپوزیت

اسفنجی پلی‌استیرن با اسفنج پلی‌استیرن خالص مقایسه شده است. در تهیه نمونه‌های نانوکامپوزیتی تلاش شد، با ترکیبی از روش‌های در محلول و مذاب، پراکندگی و توزیع مناسبی از نانوذرات در زمینه پلیمری ایجاد شود. این موضوع منجر به یکنواختی در توزیع اندازه سلول، توزیع یکنواخت سلول در سطح اسفنج و در نهایت خواص بهینه در نمونه اسفنجی می‌شود. نوآوری این پژوهش در بررسی هم‌زمان اثر اندازه و مقدار نانوذرات بر چگالی سلول و اندازه سلول است. از طرفی تاکنون مطالعات کمی در زمینه اسفنج‌های نانوکامپوزیتی حاصل از نانوذرات سیلیکا انجام شده است. همچنین در این پژوهش، با توجه به وجود نانوسیلیکا در زمینه پلیمر ضریب ناهمگنی سد انرژی در محدوده کامل زاویه ترشوندگی محاسبه و رسم شده است.

اساس نظری هسته‌گذاری

هسته‌گذاری تشکیل فاز دوم (یک حباب گاز) در فاز اولیه (محلول پلیمری) را نشان می‌دهد. پس از آنکه تعداد کافی از مولکول‌های گاز در زمینه پلیمری حل شد، با ایجاد ناپایداری ترمودینامیکی انحلال‌پذیری گاز در زمینه پلیمری کاهش می‌یابد و ذرات گاز از محلول پلیمری جدا می‌شوند. اگر سامانه ناخالصی نداشته باشد، هسته‌گذاری همگن رخ می‌دهد و می‌توان از معادله (۱) برای بیان انرژی آزاد هسته‌گذاری سامانه استفاده کرد [۱۶]:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta P + 4\pi r^2 \sigma_{\text{mix}} \quad (1)$$

در این معادله r شعاع حباب، ΔP افت فشار و σ_{mix} کشش بین‌سطحی پلیمر و گاز است. مقدار بیشینه ΔG را با ΔG^* نشان می‌دهند و زمانی حاصل می‌شود که حباب به شعاع بحرانی r^* برسد یا وقتی که تعدادی بحرانی از مولکول‌های گاز در کنار هم وجود داشته باشند. اگر از انرژی آزاد نسبت به شعاع مشتق گرفته و برابر صفر قرار داده شود، شعاع بحرانی به شکل معادله (۲) به دست می‌آید [۱۷]:

$$r^* = \frac{2\sigma_{\text{mix}}}{\Delta P} \quad (2)$$

نکته شایان توجه اینکه در این معادله‌ها شکل هسته‌ها به منظور حداقل‌سازی مقاومت در برابر هسته‌گذاری کروی فرض شده است. با قراردادن شعاع بحرانی در معادله (۱) مقدار سد انرژی آزاد فعال‌سازی برای تشکیل هسته بحرانی مطابق معادله (۳) به دست می‌آید [۱۸]:

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16\pi\sigma_{\text{mix}}^3}{3\Delta P^2} \quad (3)$$

جدول ۲ - مشخصات نانوذرات سیلیکا.

نام	قطر ذرات (nm)	سطح ذرات (m ² /g)
ایروسیل ۲۰۰	۱۲	۲۰۰
ایروسیل ۹۰	۲۰	۹۰
ایروسیل ۵۰	۴۰	۵۰

کشش سطحی بین پلی‌استیرن و کربن دی‌اکسید ابربحرانی استفاده شده است [۲۰]:

$$\sigma_{mix} = \sigma_{PS} \left(\frac{\rho_{mix}}{\rho_{PS}} \right)^4 (1 - \omega)^4 \quad (9)$$

در این معادله ρ_{mix} چگالی مخلوط پلیمر و گاز، ρ_{PS} چگالی پلی‌استیرن و σ_{PS} کشش سطحی پلی‌استیرن خالص است که به روش بیان شده مطابق با مرجع [۲۱] معین شد. σ_{mix} کشش بین سطحی پلی‌استیرن و کربن دی‌اکسید و ω کسر وزنی گاز جذب‌شده در پلیمر است که به وسیله آزمون جذب سطحی مطابق با روش Tang [۲۲] معین شد. در جدول ۱ مقادیر پارمترها مورد نیاز در معادله (۹) برای تعیین کشش بین سطحی پلی‌استیرن و کربن دی‌اکسید ابربحرانی گزارش شده است.

تجربی

مواد

مواد استفاده شده در این پژوهش شامل پلی‌استیرن با مصرف عمومی (GPPS ۱۵۴۰) محصول پتروشیمی تبریز با چگالی ۱/۰۴ g/cm³ و شاخص جریان مذاب ۱۱ g/۱۰min به عنوان زمینه پلیمری، نانوذره سیلیکا محصول شرکت Degussa آلمان که مشخصات آن در

جدول ۳ - مشخصات فیزیکی یخ خشک.

مقدار	خواص
CO ₂	فرمول شیمیایی
۱/۲ تا ۱/۶	چگالی (kg/dm ³)
۳۱	دمای بحرانی (°C)
۷/۳	فشار بحرانی (MPa)
-۷۸/۵	دمای تصعید (°C)
۵۷۱	گرمای نهان تصعید (kJ/kg)
جامد سفید	شکل ظاهری

در سامانه‌های پلیمری حاوی مواد افزودنی، هسته‌گذاری ناهمگن متداول است. در این حالت بهره تولید سلول‌ها بسته به عوامل مختلفی مثل نوع، اندازه و شکل ذرات هسته‌ساز متغیر است. وجود ذرات افزودنی منجر به کاهش کشش بین سطحی، افزایش انرژی پتانسیل بین مولکولی و در نتیجه کاهش سد انرژی فعال‌سازی و سرانجام افزایش چگالی سلول اسفنج پلیمری می‌شود. تغییرات انرژی آزاد برای هسته‌گذاری ناهمگن را می‌توان با معادله (۴) بیان کرد. در این معادله ضریب ناهمگنی برای تصحیح انرژی فعال‌سازی به دست آمده از معادله هسته‌گذاری همگن به کمک معادله (۵) بیان شده است [۱۸]:

$$\Delta G_{het} = F(\theta_c) \Delta G_{hom} \quad (4)$$

در معادله (۴) تابع $F(\theta_c)$ ضریب ناهمگنی و θ_c زاویه ترشوندگی است.

تعیین ضریب ناهمگنی به ازای زاویه ترشوندگی و اندازه نانوذرات

برای تعیین ضریب ناهمگنی، Fletcher معادله (۵) را به شکل تابعی از زاویه ترشوندگی و شعاع نانوذرات ارائه کرد [۱۹]:

$$f(m, n) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1-nm}{g} \right)^3 + \frac{n^3}{2} \left[2 - 3 \left(\frac{n-m}{g} \right) + \left(\frac{n-m}{g} \right)^3 \right] + \frac{3}{2} mn^2 \left[\left(\frac{n-m}{g} \right) - 1 \right] \quad (5)$$

که ضرایب مربوط به معادله (۵) به شکل معادله‌های (۶) تا (۸) است:

$$m = \cos \theta_c \quad (6)$$

$$n = \frac{R}{r^*} \quad (7)$$

$$g = (1 + n^2 - 2mn)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

در این معادله‌ها R شعاع نانوذره، n نسبت شعاع نانوذره به شعاع بحرانی هسته و m و g نیز توابعی از زاویه ترشوندگی و نسبت شعاع نانوذره به شعاع بحرانی هسته هستند. از آنجا که اندازه‌گیری کشش سطحی در دما و فشار زیاد بسیار مشکل است، در این پژوهش از معادله (۹) که توسط Beckman و Goel بیان شده برای تعیین مقدار

جدول ۱ - مقادیر مربوط به f(m,n).

ρ_{mix} (g/cm ³)	σ_{mix} (mJ/m ²)	σ_{PS} (mJ/m ²)	ω (%)	r^* (nm)
۰/۹۷	۲۱/۸۶	۳۷	۶	۲/۹۱

جدول ۴ - مشخصات تولوئن ۴۲۳۰.

مقدار	خواص
۰/۸۷	چگالی (g/cm ³)
۹۲/۱	وزن مولکولی
بیش از ۹۹	خلوص (%)

اطمینان از حذف کامل حلال و بهبود پراکنش نانوذرات در زمینه پلیمری از اکسترودر دوپیچی همسانگرد با دمای ۲۰۰°C و سرعت پیچ ۷۰ rpm استفاده شد. نمونه‌های نانوکامپوزیتی با مقادیر ۱/۰، ۱ و ۲٪ از اندازه‌های مختلف سیلیکا، به وسیله پرس گرم ۵ تنی در دمای ۱۴۰°C، فشار ۷۰ kg/cm² و زمان ۳ min به وسیله قالبی با ضخامت ۱ mm و قطر ۶ cm تهیه شد.

ساخت اسفنج

برای تهیه اسفنج از نمونه‌ها از مخزن طراحی شده در گروه پلیمر دانشگاه تربیت مدرس استفاده شد [۶]. طی هر فرایند ۴ نمونه در داخل مخزن گذاشته شد که یک نمونه آن پلی استیرن خالص به عنوان نمونه شاهد برای ردیابی روند تغییرات و اثر نانوذرات بود. فرایند تولید اسفنج در دمای ۱۴۰°C و فشار ۱۵۰ bar و فشار ۱۵۰ bar برای همه نمونه‌ها انجام شد. برای ایجاد فشار ۱۵۰ bar با توجه به دمای گفته شده و حجم دقیق مخزن طراحی شده، جرم یخ خشک مورد نیاز با استفاده از معادله حالت مناسب (پینگ رابینسون) معین شد. از آنجا که دمای تصعید یخ خشک ۷۸°C است، بنابراین در دمای محیط و در فاصله زمانی توزین تا ریختن آن در مخزن و بستن پیچ مقداری از آن تصعید می‌شد. بنابراین، جرم یخ خشک محاسبه شده از معادله حالت با سرعت تصعید یخ خشک و زمان مورد نیاز برای بستن پیچ‌های مخزن که به‌طور تجربی معین شد، اصلاح شد. پس از قراردادن نمونه‌ها در مخزن برای اطمینان از سیرشدگی کامل آنها، نمونه‌ها به مدت ۸ h در شرایط فرایندی مدنظر نگه داشته شدند. در نهایت با کاهش آبی فشار مخزن به فشار اتمسفر، فرایند تثبیت ساختار اسفنج با استفاده از سیال اتیلن گلیکول انجام شد که دمای آن با یخ خشک تا ۸°C - کاهش یافته بود.

اندازه‌گیری چگالی اسفنج

چگالی نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM D2395 اندازه‌گیری شد. این روش که مخصوص اندازه‌گیری چگالی چوب است، می‌تواند برای اندازه‌گیری چگالی نمونه‌های اسفنج شده نیز با دقت بسیار خوبی استفاده شود. براساس این استاندارد، برای اندازه‌گیری چگالی از بشر محتوی آب مقطر، سوزن و ترازوی رقمی با دقت ۰/۰۰۱ g استفاده می‌شود. در این حالت با قراردادن ظرف محتوی آب مقطر با چگالی ۱ g/cm³ روی ترازو و صفرکردن آن، نمونه اسفنج شده با سوزن درون ظرف محتوی آب غوطه‌ور می‌شود، طوری که هیچ تماسی با دیواره‌های ظرف نداشته باشد. مقدار وزنی که ترازو نشان می‌دهد، برابر وزن آب جابه‌جا شده و نمایانگر حجم نمونه است. با داشتن وزن و

جدول ۲ آمده به عنوان عامل هسته‌زا، کربن دی‌اکسید با خلوص بیش از ۹۹٪ به حالت یخ خشک محصول شرکت واحه که مشخصات کامل‌تر آن در جدول ۳ بیان شده به عنوان عامل پف‌زا و همچنین تولوئن با کد ۴۲۳۰ محصول قطران شیمی با مشخصات آمده در جدول ۴ است.

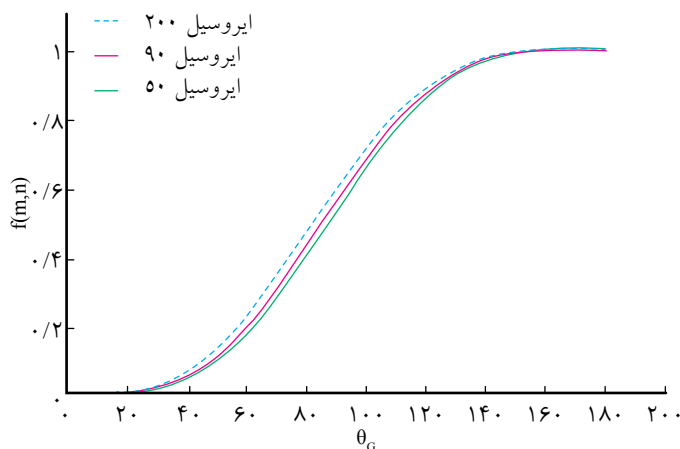
دستگاه‌ها

میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل XL300 ساخت شرکت Philips هلند، حمام خشک و پرس گرم ۵ تنی ساخت شرکت شهاب ماشین ایران، همگن‌ساز مکانیکی با سرعت ۱۵۰۰۰ rpm و اکسترودر دوپیچی همسانگرد با قطر ۱۶ mm و نسبت قطر به طول ۳۰ ساخته شده در گروه پلیمر دانشگاه تربیت مدرس از جمله تجهیزات استفاده شده است.

روش‌ها

ساخت نانوکامپوزیت

نمونه‌های نانوکامپوزیتی پلی استیرن - نانوسیلیکا با ترکیبی از روش در محلول و مذاب تهیه شد. بدین روش که برای هر نوع نانوذره ابتدا محلول ۲۰٪ وزنی پلی استیرن در تولوئن با همزن مغناطیسی تهیه شد. هم‌زمان با آن مقدار مشخصی نانوذره با توجه به درصد مورد نیاز نانوکامپوزیت به تولوئن اضافه شد و به وسیله همزن مکانیکی در شرایط چرخش ۱۲۰۰۰ rpm به مدت ۱ h محلول نانوذره در تولوئن مخلوط شد تا محلول کاملاً شفاف و یکنواختی از نانوذرات در تولوئن ایجاد شود. کوکی [۲۳] در پژوهشی نشان داد، به کمک همزن مکانیکی با دور زیاد می‌توان توزیع یکنواخت و قابل قبولی از نانوذرات را در محلول ایجاد کرد. سپس، محلول ۲۰٪ وزنی پلی استیرن به محلول شفاف نانوسیلیکا اضافه شد و فرایند اختلاط محلول نانوکامپوزیتی به مدت ۱ h دیگر در همزن با سرعت زیاد ادامه یافت. پس از آن، ظرف محتوی محلول درون ظرف شیشه‌ای مسطحی ریخته و درون خشک‌کن با دمای ۹۰°C به مدت ۲۴ h قرار داده شد تا حلال تولوئن حذف شود. مطابق آنچه شرح داده شد، انواع نمونه‌های نانوکامپوزیتی با روش در محلول تهیه شد. برای



شکل ۱- ضریب کاهش سد انرژی با تغییر زاویه ترشوندگی و اندازه نانوذرات.

از سوی دیگر در شکل ۱ مشاهده می‌شود، هر چه شعاع انحناى سطح بزرگ‌تر باشد، این مسئله منجر به کاهش بیشتر انرژی بحرانی مورد نیاز برای هسته‌گذاری می‌شود که در تناقض با نتایج تجربی به دست آمده است. در توضیح این تناقض باید گفت، در مدل بیان شده توسط Fletcher مقدار ضریب ناهمگنی فقط بر حسب تغییرات دو پارامتر زاویه ترشوندگی و اندازه نانوذرات است، درحالی‌که ضریب ناهمگنی علاوه بر این دو عامل به متغیرهایی نظیر مقدار نانوذرات، شکل نانوذره و زبری‌های سطح نیز وابسته است. نتایج کمی این پژوهش و مقایسه آن با نتایج تجربی نشان داد، فقط در حالتی که متغیرهای بیان شده ثابت باشند، مدل Fletcher می‌تواند مدل مناسبی باشد.

در این پژوهش، اثر اندازه و مقدار نانوذرات سیلیکا بر چگالی و اندازه سلول در اسفنج پلی‌استیرینی تولید شده بررسی شده است. در بخش تهیه مواد با ترکیب روش در محلول و مذاب تلاش شد که توزیع یکنواختی از نانوذرات در نمونه نانوکامپوزیتی ایجاد شود. همچنین تلاش شد، ساختار اسفنج در تمام بخش‌های نمونه نانوکامپوزیتی ایجاد شود که نتایج عکس‌های میکروسکوپ الکترونی پوششی با بزرگ‌نمایی کم ۱۰۰ در شکل ۲ مؤید این موضوع است.

اثر مقدار و اندازه نانوذرات سیلیکا بر چگالی سلول

شکل‌های ۳ تا ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نمونه‌های اسفنج شده نانوکامپوزیت با ابروسیل ۲۰۰، ۹۰ و ۵۰ را با بزرگ‌نمایی ۴۰۰ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانوذرات متوسط اندازه سلول کاهش و چگالی سلول افزایش می‌یابد. افزایش چگالی سلول هم‌زمان با کاهش اندازه سلول منجر به ایجاد اسفنج با خواص فیزیکی و مکانیکی بهتر می‌شود. بنابراین، استفاده از مقدار مناسبی نانوذرات می‌تواند در دست‌یابی به اسفنج با چگالی

حجم نمونه و با توجه به اینکه حجم سوزن قابل صرف‌نظر کردن است، می‌توان چگالی نمونه‌ها را با دقت مناسبی معین کرد.

تعیین چگالی و اندازه سلول اسفنج

برای تعیین چگالی و اندازه سلول، اسفنج تهیه‌شده به مدت ۳۰ min در نیتروژن مایع قرار داده شد تا اسفنج انعطاف‌پذیر تهیه‌شده به شکل کاملاً شکننده درآید. سپس، به وسیله پنس نمونه‌ها از مقطع عرضی شکسته شدند. پس از پوشش‌دهی سطح آنها با طلا به کمک میکروسکوپ الکترونی پوششی با بزرگ‌نمایی ۴۰۰ برابر و ولتاژ ۱۵ kV از مقطع عرضی نمونه عکس‌برداری شد. چگالی سلول‌ها براساس نانوکامپوزیت‌های اسفنجی‌شده با شمارش تعداد سلول‌های موجود در یک عکس از معادله (۱۰) معین شد [۱۲]:

$$N_f = \left(\frac{nM^2}{A}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{1-V_f}\right) \quad (10)$$

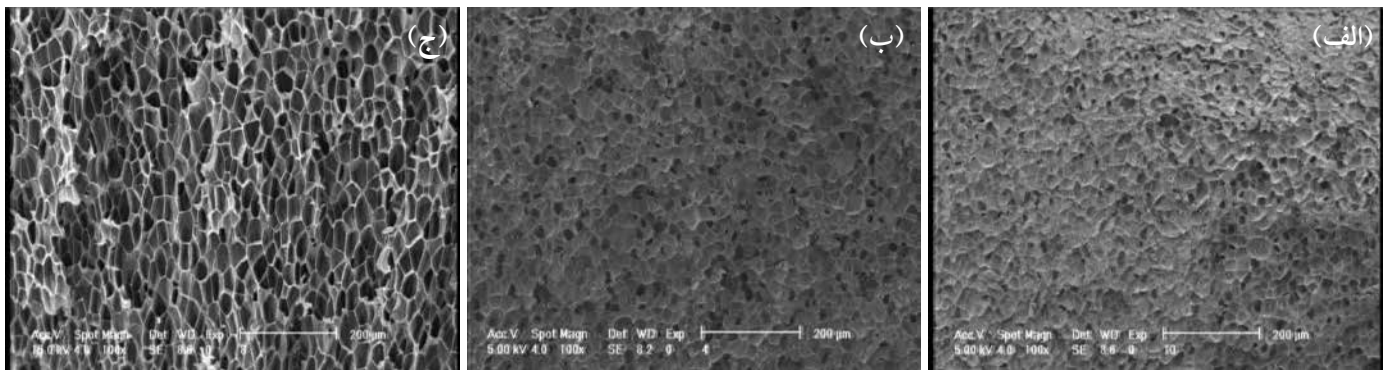
در این معادله، n تعداد سلول‌های شمارش‌شده در تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی، M بزرگ‌نمایی عکس، A مساحت تصویر (cm²) و V_f کسر حجمی سلول‌هاست که با معادله (۱۱) می‌توان آن را به‌طور تقریبی محاسبه کرد [۱۲]:

$$V_f = 1 - \frac{\rho_f}{\rho} \quad (11)$$

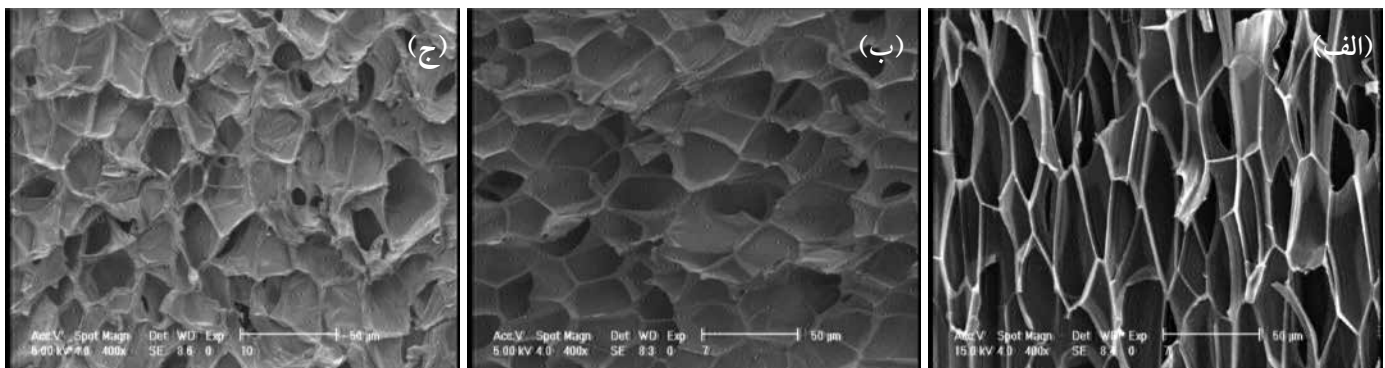
در این معادله ρ و ρ_f به ترتیب چگالی اسفنج پلیمری و چگالی نمونه پلیمری اسفنج‌نشده است. متوسط اندازه سلول از متوسط قطر ۳۵ سلول موجود در هر تصویر معین شد.

نتایج و بحث

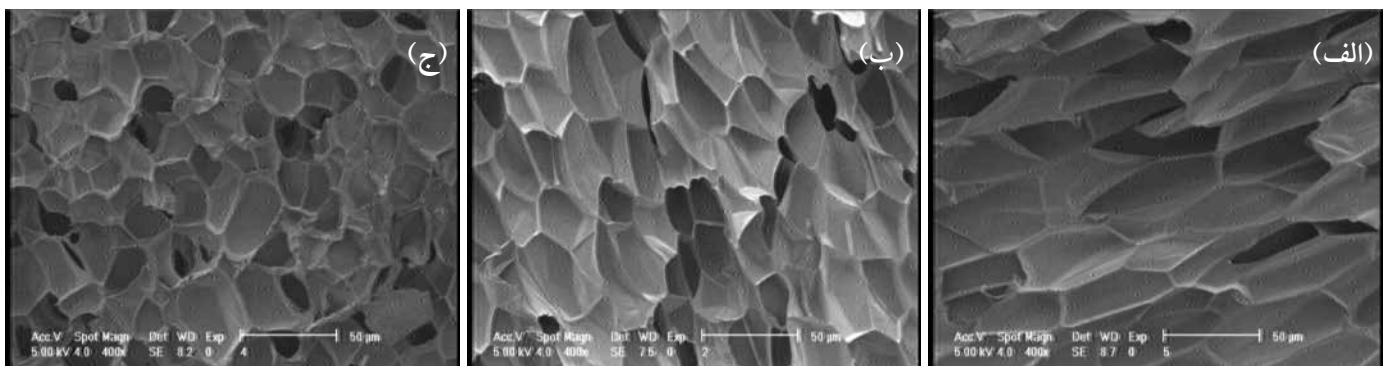
با توجه به مطالب نظری، ضریب ناهمگنی کاهش سد انرژی در محدوده کامل از زاویه ترشوندگی برای نانوذره با اندازه‌های ۱۲، ۲۰ و ۴۰ nm در شکل ۱ رسم شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، برای هر نانوذره معین با افزایش زاویه ترشوندگی ضریب ناهمگنی به سمت یک میل می‌کند. به عبارت دیگر، هر چه زاویه ترشوندگی کمتر باشد، مقدار کاهش سد انرژی هسته‌گذاری بیشتر شده و عملیات هسته‌گذاری راحت‌تر انجام می‌شود. پس شکل‌شناسی سطح نانوذرات روی فرایند اسفنجی‌کردن پارامتر مهمی است. بدین معنی که اصلاح سطح نانوذره و افزایش هم‌دوستی نانوذرات با کربن دی‌اکسید می‌تواند منجر به بهبود ساختار نهایی اسفنج شود.



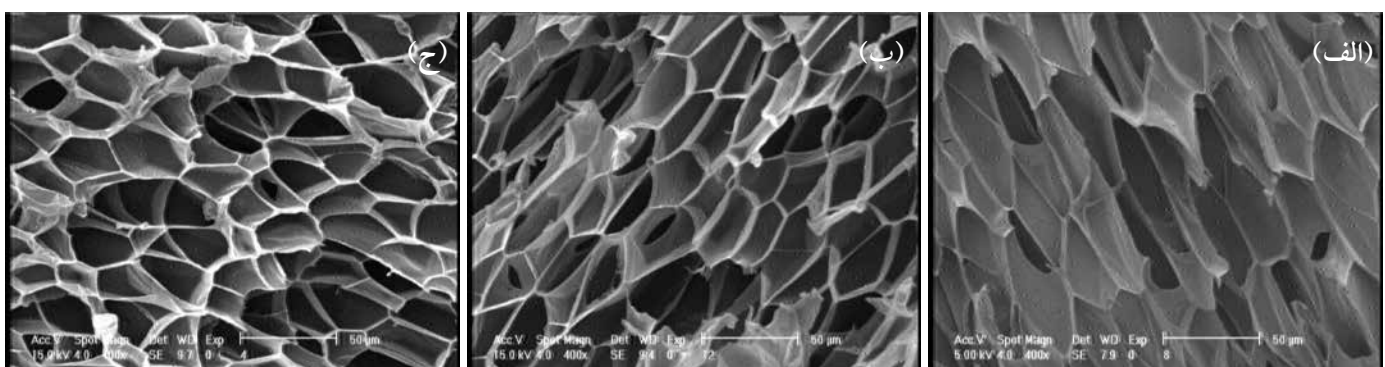
شکل ۲- ساختار اسفنجی با بزرگ نمایی ۱۰۰ تولید شده با: (الف) ائروسیل ۲۰۰، (ب) ائروسیل ۹۰ و (ج) ائروسیل ۵۰.



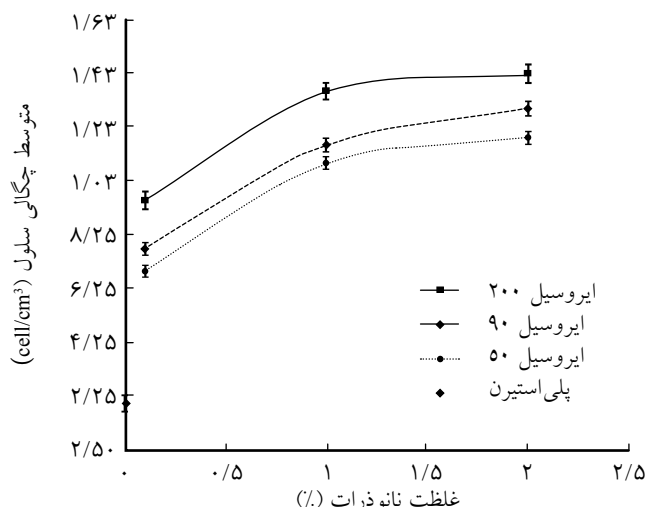
شکل ۳- نمونه های اسفنجی ساخته شده با بزرگ نمایی ۴۰۰ از نانوکامپوزیت تهیه شده از ائروسیل ۲۰۰: (الف) ۱٪، (ب) ۱٪ و (ج) ۲٪.



شکل ۴- نمونه های اسفنجی ساخته شده با بزرگ نمایی ۴۰۰ از نانوکامپوزیت تهیه شده با ائروسیل ۹۰: (الف) ۱٪، (ب) ۱٪ و (ج) ۲٪.



شکل ۵- نمونه اسفنجی ساخته شده با بزرگ نمایی ۴۰۰ از نانوکامپوزیت تهیه شده با ائروسیل ۵۰: (الف) ۱٪، (ب) ۱٪ و (ج) ۲٪.



شکل ۷- تغییرات چگالی سلول برحسب غلظت نانوذرات.

کاهش سد انرژی، قابلیت ادامه رشد می‌یابند.

با توجه به شکل ۷ در غلظتی معین از نانوذرات با کاهش اندازه آنها، چگالی سلول افزایش می‌یابد. در واقع با کاهش اندازه نانوذرات از یک سو سطح ویژه آن افزایش می‌یابد، در نتیجه سطح بیشتری از نانوذرات در معرض محلول پلی‌استیرن - کربن دی‌اکسید قرار می‌گیرد. بنابراین، چگالی سلول در ساختار اسفنج نهایی افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، کاهش اندازه نانوذرات منجر به افزایش تعداد آنها در حجمی معین می‌شود. افزایش تعداد نانوذرات به معنی افزایش تعداد مراکز هسته‌گذاری است، از این رو با تشکیل هسته‌های اولیه بیشتر، چگالی سلول در محصول اسفنجی شده افزایش می‌یابد.

اثر نانوذرات روی چگالی اسفنج

به‌طورکلی، اسفنج‌های پلیمری چگالی کمتری نسبت به پلیمر خالص دارند که این موضوع موجب بهینه‌سازی خواص مکانیکی پلیمر نسبت به وزن آن می‌شود. از سوی دیگر، کاهش وزن پلیمر در ترکیب نهایی موجب صرفه‌جویی اقتصادی می‌شود. شکل ۸ چگالی انواع نانوکامپوزیت اسفنجی شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، در همه حالت‌ها چگالی نانوکامپوزیت اسفنجی از چگالی پلی‌استیرن خالص بیشتر است. این موضوع می‌تواند ناشی از بیشتر بودن چگالی نانوسیلیکا در مقایسه با پلی‌استیرن باشد. همچنین امکان آن وجود دارد که هنگام فرایند تثبیت، فرار گاز در نمونه‌های نانوکامپوزیتی با افزایش درصد نانوذرات بیشتر باشد.

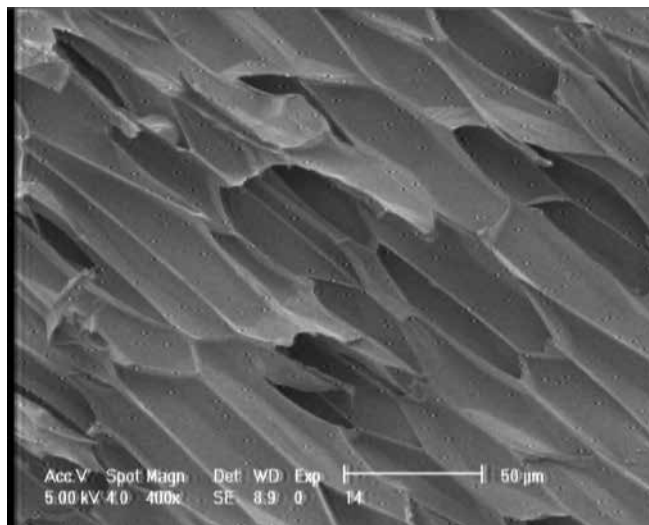
اثر مقدار و اندازه نانوذرات سیلیکا بر اندازه سلول

شکل ۹ متوسط اندازه سلول در ساختار اسفنج تولیدشده از نانوکامپوزیت

سلول زیاد کمک شایانی کند. از سوی دیگر، کاهش اندازه نانوذره موجب ایجاد سلول‌های کوچک‌تر می‌شود که این نتیجه در تناقض با نمودار شکل ۱ است. زیرا، در این شکل اثر مقدار نانوذرات در نظر گرفته نشده است. همچنین، نمونه‌های نانوکامپوزیتی در شرایط یکسان دما و فشار با نمونه پلی‌استیرن خالص مقایسه شد. شکل منظم‌تر و اندازه کوچک‌تر سلول‌ها از ویژگی کلی اسفنج‌های نانوکامپوزیتی در مقایسه با اسفنج پلی‌استیرنی است. شکل ۶ ساختار اسفنج حاصل از پلی‌استیرن خالص را نشان می‌دهد.

شکل ۷ نتایج کمی به‌دست آمده از میکروسکوپی الکترون پویشی را برای چگالی سلول در ساختار اسفنج نهایی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش درصد وزنی نانوذرات چگالی سلول افزایش یافته است. دو دلیل می‌تواند توضیح‌دهنده این نتیجه باشد. نخست آنکه با افزایش مقدار نانوذرات تعداد مراکز بالقوه برای هسته‌گذاری سلول افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، هر یک از این نانوذرات می‌توانند به عنوان یک مرکز هسته‌زایی عمل کنند و هنگام ایجاد حالت دوفازی ذرات گاز به آن پیوسته و در آن نقطه تشکیل هسته دهند. در نتیجه این عمل، تعداد هسته‌های مستعد رشد افزایش می‌یابد و سرانجام باعث افزایش چگالی سلول در اسفنج نهایی می‌شود.

از سوی دیگر همان‌طور که در مبانی نظری نیز گفته شد، وجود نانوسیلیکا موجب کاهش $f(m,n)$ (معادله ۵) می‌شود. با توجه به معادله (۴) ضریب ناهمگنی رابطه مستقیمی با سد انرژی فعال‌سازی برای تشکیل هسته پایدار دارد. بنابراین، کاهش ضریب ناهمگنی موجب کاهش سد انرژی فعال‌سازی می‌شود، در این حالت امکان تشکیل هسته پایدار افزایش یافته و بعضی از هسته‌هایی که قبلاً به علت عدم غلبه بر سد انرژی مجبور به فروپاشی می‌شدند، به دلیل



شکل ۶- نمونه اسفنج ساخته‌شده از پلی‌استیرن خالص.

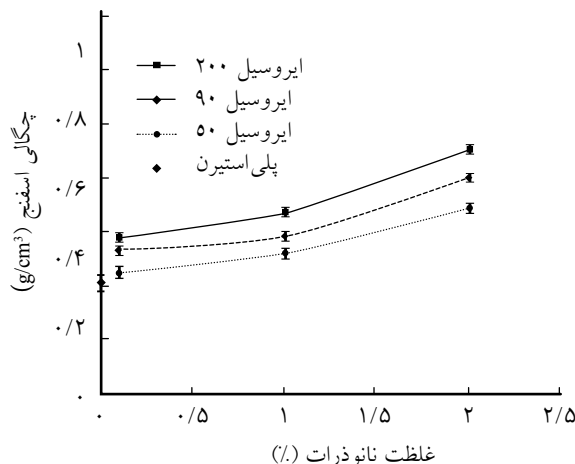
سطح ویژه آنها افزایش می یابد و سطح بیشتری از نانوذرات در معرض محلول پلی استیرن - کربن دی اکسید قرار می گیرد، چگالی سلول در ساختار اسفنج نهایی افزایش می یابد. از سوی دیگر، کاهش اندازه نانوذرات منجر به افزایش تعداد آنها در حجمی معین می شود. افزایش مقدار نانوذرات به معنی افزایش تعداد مراکز هسته گذاری و تشکیل هسته های اولیه بیشتر است، بنابراین چگالی سلول در محصول اسفنجی شده افزایش می یابد.

نکته دیگر در نمودار شکل ۹ مربوط به سرعت کاهش اندازه سلول با افزایش مقدار نانوذرات در ترکیب نانوکامپوزیت است. هنگامی که مقدار نانوذرات از ۰/۱ به ۱ درصد وزنی افزایش می یابد، سرعت کاهش اندازه متوسط سلول ها در مقایسه با حالتی که درصد وزنی از ۱ به ۲ درصد تغییر می کند، شیب کاهشی بیشتری دارد. کاهش شیب با افزایش غلظت نانوذرات نشان می دهد، افزایش غلظت آنها بیش از حدی معین اثری بر کاهش اندازه سلول ندارد. زیرا که افزایش غلظت نانوذرات منجر به کلوخه ای شدن نانوذرات در زمینه پلیمری می شود که می تواند اثر معکوسی روی افزایش چگالی سلول و کاهش اندازه سلول داشته باشد.

نتیجه گیری

وجود نانوذرات در سامانه تولید اسفنج موجب تغییراتی در سازوکار هسته گذاری می شود و به طور غیر مستقیم بر فرایند رشد سلول اثر گذار است. در این پژوهش، از دیدگاه تجربی با تعیین کمی پارامترهای معادله Fletcher و رسم ضریب کاهش سد انرژی در محدوده کامل زاویه ترشوندگی مشخص شد، این مدل نمی تواند مدل مناسبی برای تعیین دقیق کاهش سد انرژی ناشی از وجود نانوذرات باشد. زیرا، مقدار نانوذرات عامل مهمی در ساختار نهایی اسفنج پلیمری است که Fletcher در مدل خود این پارامتر را در نظر نگرفته است. همچنین، اثر دو متغیر اندازه و مقدار نانوذرات بر دو مشخصه اساسی اسفنج پلیمری یعنی اندازه و چگالی سلول بررسی شده است. نتایج نشان می دهد، در غلظتی معین از نانوسیلیکا، کاهش اندازه نانوسیلیکا منجر به افزایش چگالی سلول، کاهش متوسط اندازه سلول و یکنواختی بیشتر سلول ها در سطح زمینه پلی استیرن می شود.

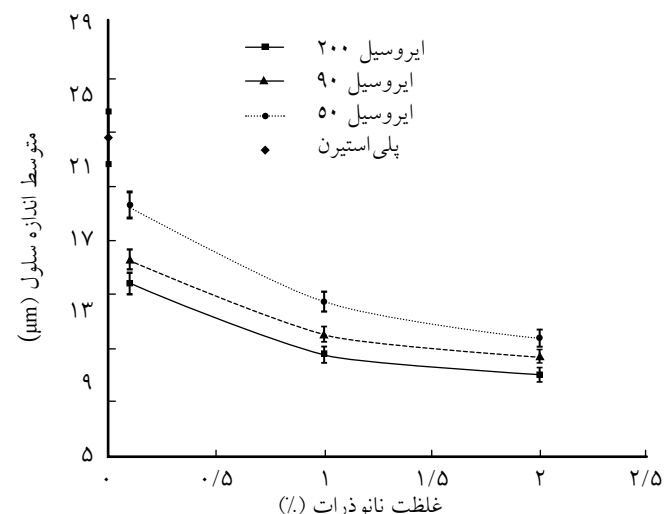
از سوی دیگر، افزایش مقدار نانوسیلیکا در بازه ۰/۱ تا ۲ درصد وزنی نیز موجب کاهش اندازه سلول و افزایش چگالی سلول در سطح زمینه پلی استیرن می شود. دلیل این موضوع افزایش مراکز هسته گذار و کاهش سد انرژی مورد نیاز برای هسته گذاری است.



شکل ۸- تغییرات چگالی اسفنج نانوکامپوزیتی بر حسب غلظت نانوذرات.

پلی استیرن - نانوسیلیکا را بر حسب مقدار و اندازه نانوذرات سیلیکا نشان می دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، با افزایش مقدار نانوذرات در ترکیب نانوکامپوزیت، متوسط اندازه سلول ها کاهش می یابد. افزایش مقدار نانوذرات، مراکز هسته گذاری و در نهایت تعداد هسته های اولیه را افزایش می دهد. با افزایش تعداد هسته های اولیه و با این فرض که مقدار گاز موجود در سامانه، در شرایط سیر شده مقداری ثابت است، حجم گاز در دسترس برای رشد هر یک از سلول ها با افزایش تعداد موقعیت های هسته ها کاهش یافته و در نتیجه متوسط اندازه سلول در ساختار اسفنج حاصل کاهش می یابد. شایان ذکر است، همه شرایط تثبیت و فرایند برای تمام اسفنج ها یکسان بوده و تنها متغیرهای پژوهش، مقدار و اندازه نانوذرات هستند.

در تمام غلظت های نانوذرات، کاهش اندازه آنها موجب کاهش اندازه سلول متوسط شده است. از آنجا که با کاهش اندازه نانوذرات



شکل ۹- اثر اندازه و مقدار نانوذرات سیلیکا بر اندازه سلول.

مراجع

1. Wong A., Chu R.K.M., Leung S.N., Park C.B., and Zong J.H., A Batch Foaming Visualization System with Extensional Stress-Inducing Ability, *Chem. Eng. Sci.*, **66**, 55–63, 2011.
2. 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.
3. Wong S., Naguib H.E., and Park C.B., Effect of Processing Parameters on the Cellular Morphology and Mechanical Properties of Thermoplastic Polyolefin (TPO) Microcellular Foams, *Adv. Polym. Technol.*, **26**, 232–246, 2007.
4. Enayati M.S., Famili M.H.N., and Janani H., Production of Polystyrene Open-celled Microcellular Foam in Batch Process by Super Critical CO₂, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **23**, 223-234, 2010.
5. Famili M.H.N., Janani H., and Enayati M., Foaming of a Polymer–nanoparticle System: Effect of the Particle Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 2847–2856, 2011.
6. Janani H. and Famili M.H.N., Investigation of a Strategy for Well Controlled Inducement of Microcellular and Nanocellular Morphologies in Polymers, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 1558–1570, 2010.
7. Mahmoodi M., Behraves A.H., Rezavand S.A.M., and Golzar M., Theoretical and Visual Study of Bubble Dynamics in Foam Injection Molding, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 561–569, 2010.
8. Ishikawa T. and Ohshima M., Visual Observation and Numerical Studies of Polymer Foaming Behavior of Polypropylene/Carbon Dioxide System in a Core-back Injection Molding Process, *Polym. Eng. Sci.*, **51**, 1617-1625, 2011.
9. Wolff F. and Münstedt H., Continuous Direct Melt Foaming of a Pre-ceramic Polymer Using Carbon Dioxide: Extrusion Device and First Results, *J. Mater. Sci.*, **46**, 6162-6172, 2011..
10. Famili M.H.N and Ako M., The Effect of Shear Rate on Dissolution of Gas and Cell Density in Continuous Foaming Process, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **22**, 209-215, 2009.
11. Park C.B., Behraves A.H., and Venter R.D., Low Density Microcellular Foam Processing in Extrusion Using CO₂, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 1812–1823, 1998.
12. Colton J.S. and Suh N.P., The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with additives Part I: Theoretical Considerations, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 485-492, 1987.
13. Zhai W.T., Yu J., Wu L., Ma W., He J., Heterogeneous Nucleation Uniformizing Cell Size Distribution in Microcellular Nanocomposites Foams, *Polymer*, **47**, 7580-7589, 2006.
14. McClurg R.B., Design Criteria for Ideal Foam Nucleating Agents, *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 5779-5786, 2004.
15. Kim S.G., Leung S.N, Park C.B, and Sain M., The Effect of Dispersed Elastomer Particle Size on Heterogeneous Nucleation of TPO with N₂ Foaming, *Chem. Eng. Sci.*, **66**, 3675-3686, 2011.
16. Tsivintzelis I., Angelopoulou A.G., and Panayiotou C., Foaming of Polymers with Supercritical CO₂: An Experimental and Theoretical Study, *Polymer*, **48**, 5928-5939, 2007.
17. Tucker A. and Ward C., Critical State of Bubbles in Liquid-gas Solutions, *J. Appl. Phys.*, **46**, 4801-4808, 1975.
18. Leung S.N., *Mechanisms of Cell Nucleation, Growth, and Coarsening in Plastic Foaming: Theory, Simulation, and Experiment*, PhD Thesis, University of Toronto, 2009.
19. Fletcher N.H., Size Effect in Heterogeneous Nucleation, *J. Chem. Phys.*, **29**, 572-576, 1958.
20. Goel S.K. and Beckman E.J., Generation of Microcellular Polymeric Foams Using Supercritical Carbon Dioxide. I: Effect of Pressure and Temperature on Nucleation, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1137-1147, 1994.
21. Mortezaei M., Famili M.H.N., and Kokabi M., Effect of Surface Modification of Nanosilica on the Viscoelastic Properties of its Polystyrene, *J. Polym. Sci. Technol.*, **6**, 523-531, 2009.
22. Tang M., Du T.B., and Chen Y.P., Sorption and Diffusion of Supercritical Carbon Dioxide in Polycarbonate, *J. Supercrit. Fluids*, **28**, 207–218, 2004.
23. Kouki H. *Investigation Filler-filler Interaction on Rheological Properties of Polymer Filler with Nanosilica*, MSc Thesis, Tarbiat Modares University, 2010.