

Production of Polystyrene Open-celled Microcellular Foam in Batch Process by Super Critical CO₂

M.S. Enayati, M.H.N. Famili*, and H. Janani

Polymer Engineering Group, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University,

P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran

Received 17 February 2010, accepted 14 September 2010

ABSTRACT

Open-celled foams are capable to allow the passage of fluids through their structure, because of interconnections between the open cells or bubbles and therefore these structures can be used as a membrane and filter. In this work, we have studied the production of polystyrene open-celled microcellular foam by using CO₂ as blowing agent. To achieve such structures, it is necessary to control the stages of growth in such a way that the cells would connect to each other through the pores without any coalescence. The required processing condition to achieve open-celled structures is predictable by a model theory of opened-cell. This model suggests that at least a 130 bar saturation pressure and foaming time between 9 and 58 s are required for this system. The temperature range has been selected for to be both higher than polymer glass transition temperature and facilitating the foaming process. Experimental results in the batch foaming process has verified the model quite well. The SEM and mercury porosimetry tests show the presence of pores between the cells with open-celled structure. Experimental results show that by increasing the saturation pressure and the foaming temperature, there is a drop in the time required for open-celled structure formation. A 130 bar saturation pressure, 150°C foaming temperature and 60 s foaming time, suggest the attainment of open-celled microcellular foam based on polystyrene/CO₂ system in the batch process.

Key Words:

open-celled structure,
microcellular foam,
open-celled model,
polystyrene,
processing parameters

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: nfamili@modares.ac.ir

تولید اسفنج میکروسلولی سلول باز در فرایند ناپیوسته از پلی استیرن به وسیله سیال ابربحرانی دیوکسید کربن

محمد سعید عنایتی، محمد حسین نوید فامیلی*، حامد جنانی

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

دریافت: ۸۸/۱۷/۲۸، پذیرش: ۸۹/۶/۲۳

چکیده

در اسفنج‌های سلول باز به دلیل وجود منافذ میان حباب‌ها یا سلول‌های آن، امکان عبور سیال از ساختار آنها وجود دارد. در نتیجه، می‌توان از آن به عنوان غشا و صافی استفاده کرد. هدف از این مطالعه، تولید اسفنج سلول باز با حباب‌هایی در ابعاد میکرومتر از پلی‌استیرن و سیال ابربحرانی دیوکسید کربن به عنوان عامل پف‌زاست. برای رسیدن به چنین ساختارهایی لازم است، فرایند رشد حباب طوری کنترل شود که از به هم پیوستن کامل حباب‌ها جلوگیری شود و فقط حباب‌ها از راه منافذ به یکدیگر متصل شوند. به منظور تعیین شرایط فرایند لازم برای رسیدن به ساختار سلول باز، از مدل باز شدن سلولی استفاده می‌شود. این مدل حداقل فشار سیرشده ۱۳۰ bar و محدوده زمانی ۹ s تا ۶۰ s را پیشنهاد می‌دهد. محدوده دمایی نیز طوری انتخاب می‌شود که هم بیش از دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر باشد و هم کنترل فرایند رشد حباب آسان باشد. انجام آزمایش‌ها در فرایند ناپیوسته پیش‌بینی مدل را تأیید می‌کند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی و آزمون تخلخل‌سنجی جیوه‌ای وجود منافذ میان سلول‌ها و در نتیجه تشکیل ساختار سلول باز را نشان می‌دهد. آن چه که از انجام آزمایش‌ها در فشار، دما و زمان‌های مختلف مشخص می‌شود، کاهش زمان لازم برای باز شدن سلول‌ها با افزایش دما و فشار است. با توجه به نتایج، فشار ۱۳۰ bar، دمای ۱۵۰°C و زمان ۶۰ s برای رسیدن به ساختار سلول باز در سامانه پلی‌استیرن - دیوکسید کربن پیشنهاد می‌شود.

واژه‌های کلیدی

ساختار سلول باز،
اسفنج میکروسلولی،
مدل سلول باز،
پلی‌استیرن،
شرایط فرایند

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

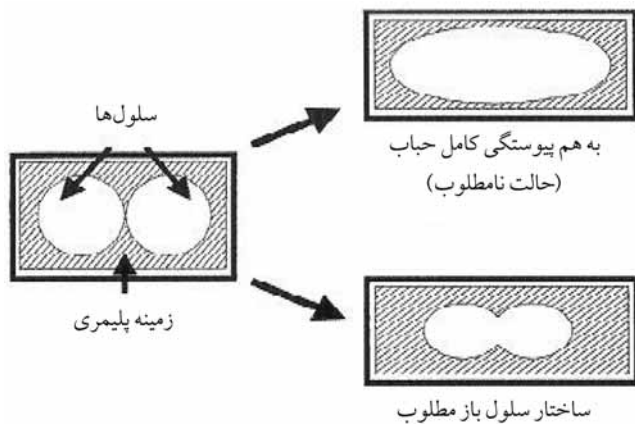
مقدمه

به طور کلی، سه مرحله اساسی در تولید اسفنج میکروسلولی به وسیله سیالات ابربحرانی وجود دارد [۱۵]. در مرحله اول در فشار زیاد گاز یا عامل پف زاء، پلیمر سیر می شود. فرایند سیرسازی می تواند در دمای محیط یا دمای بالا انجام شود. افزایش دما موجب کاهش زمان سیرسازی در فرایند ناپیوسته می شود. در مرحله دوم، با افت ناگهانی فشار یا افزایش سریع دما، تعداد زیادی سلول در پلیمر هسته گذاری می شوند. در مرحله سوم، با نفوذ گاز به درون هسته ها، حباب ها رشد می کنند و در آخر با رساندن دما به پایین دمای انتقال شیشه ای محلول پلیمر - گاز، ساختار سلولی تثبیت می شود. برای رسیدن به ساختار میکروسلولی سلول باز مهم ترین مرحله، کنترل فرایند رشد سلول هاست. طوری که با جلوگیری از به هم پیوستگی کامل حباب ها، از خروج ابعاد آنها از محدوده میکرو و مانع شود و تنها منافذی بین هر حباب با حباب های مجاور آن ایجاد شود [۴]. در شکل ۱ چنین ساختاری نشان داده شده است.

اولین بار در سال ۱۹۹۴ Tate و همکاران [۱۶]، از آمیخته پلی کربنات و پلی پروپیلن اسفنج میکروسلولی سلول باز را تولید کردند. با توجه به این که این دو پلیمر امتزاج ناپذیرند، جداسدن سطح دو فاز به هنگام رشد حباب ها، باعث ایجاد مجراهایی در مخلوط شده و ساختار سلول باز تشکیل می شود. در ادامه پژوهشی در فرایندهای ناپیوسته و پیوسته (اکستروژن) برای تولید غشاهای متخلخل بدون استفاده از حلال های آلی انجام شد [۲۰-۱۷]. به طور کلی مشخص شده است، سه عامل فرایندی فشار سیر شده، دما و زمان تشکیل اسفنج روی فرایند تشکیل و ایجاد ساختارهای سلول باز مؤثرند. در سال ۱۹۹۹، Rodeheaver و همکاران [۲۱] مدل باز شدن سلولی را برای تعیین محدوده شرایط فرایند لازم برای رسیدن به ساختارهای سلول باز ارائه دادند.

غشای متخلخل ساختاری است با فضاهای خالی بسیار زیاد که به دلیل اتصال این فضاها به یک دیگر، امکان عبور سیال از آنها وجود دارد [۱]. تاکنون روش های زیادی برای تولید چنین ساختارهایی به کار رفته است. مهم ترین روشی که استفاده می شود، روش وارونگی فازی است. عیب این روش، استفاده از حلال های گران قیمت، مضر و تا حدی آتش گیر در تهیه ساختارهای سلول باز است. مشکل اصلی فرایند این است که امکان حذف کامل حلال از ساختار غشا وجود ندارد [۲،۳]. روش دیگر، به روش شسته شدن معروف است. در این روش، ابتدا مخلوط یکنواختی از پلیمر و ذرات نمک ایجاد می شود. سپس، با استخراج ذرات نمک از ماتریس پلیمر منافذی در پلیمر ایجاد می شود [۴]. از روش های دیگر می توان به سوراخ سوزنی کردن پلیمرهای نرم به وسیله سوزن [۵]، کشش پلیمرهای پر شده با ذرات معدنی [۶]، شکست زنجیرهای پلیمر به وسیله تابش با انرژی زیاد که به حک کردن (track etching) معروف است [۷]، تجزیه گرمایی آمیخته های پلیمری شامل پلیمرهای پایدار و ناپایدار در برابر گرما [۸] و فرایند تف جوشی (sintering) [۸]، اشاره کرد. اگرچه همه این روش ها برای ایجاد ساختارهای سلول باز به کار می روند، اما هر یک معایبی دارند. برای مثال، بعضی از این روش ها تنها محدود به پلیمرهای خاصی هستند، تعدادی به عملیات گرمایی و مکانیکی نیاز دارند و در برخی از روش ها از حلال های مضر استفاده می شود. تولید اسفنج های سلول باز روشی است که به تازگی برای ایجاد ساختارهای سلول باز استفاده شده است. این روش معایب ذکر شده را ندارد و امکان تولید آن در فرایند اکستروژن نیز وجود دارد.

به طور کلی، اسفنج ساختاری شامل پلیمر به عنوان فاز زمینه و حباب ها یا سلول ها به عنوان فاز پراکنده اند [۹]. برای ایجاد ساختار سلول باز لازم است که منافذی بین حباب ها تشکیل شود. وجود چنین منافذی، باعث افت شدید در خواص مکانیکی اسفنج می شود. کاهش ابعاد حباب ها تا حد میکرو و حتی نانو می تواند مانع افت خواص مکانیکی اسفنج شود. این امر به دلیل ساختار سلولی متراکم در واحد حجم اسفنج است [۱۰]. در این میان، فرایند تولید اسفنج های میکروسلولی به وسیله عوامل پف زای فیزیکی بی اثر مثل دیوکسید کربن یا نیتروژن، در دو دهه اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته است. هنوز تعریف دقیقی برای اسفنج میکروسلولی ارائه نشده است. در بعضی موارد به اسفنج هایی با اندازه حباب هایی بین ۰/۱ تا ۱۰۰ μm و چگالی سلولی بیشتر از ۱۰^۹ cells/cm^۳، اسفنج میکروسلولی گفته می شود [۱۱]. به اسفنج هایی با اندازه سلول بین ۱ تا ۲۵ μm [۱۲]، ۱ تا ۱۰۰ μm [۱۳] و حتی ۱ تا ۳۰۰ μm [۱۴] نیز اسفنج میکروسلولی گفته شده است.



شکل ۱ - ساختار اسفنج سلول باز.

هسته گذاری بحرانی، $3 \text{ nuclei/cm}^3 \times 10^9$ به دست می آید [۲۱]. معادله کلاسیک هسته گذاری همگن برابر است با [۲۲]:

$$N_{\text{hom}} = f_0 C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hom}}^*}{kT}\right) \quad (1)$$

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta P_{\text{sat}})^2} \quad (2)$$

که در این معادلات N_{hom} سرعت هسته گذاری همگن، C_0 غلظت مولکول های گاز، f_0 بسامد اضافه شدن مولکول های گاز به هسته ها، ΔG انرژی آزاد گیبس، k ثابت بولتزمن، T دمای مطلق، ΔP_{sat} مقدار افت فشار (تقریباً برابر با فشار سیر شده [۲۳]) و γ کشش سطحی پلیمر-گاز است. f_0 برابر است با $z\beta^*$ ، که z ضریب زلدویچ بوده و نشان دهنده این است که تعداد زیادی از هسته ها رشد نمی کنند و مقدار آن ۰/۰۰۱ در نظر گرفته می شود [۲۱]. هم چنین، β^* سرعت اضافه شدن مولکول های گاز به هسته های بحرانی است. معادله ای که برای β^* پیشنهاد شده برابر است با [۲۱]:

$$\beta^* = \sqrt{\frac{12\gamma}{m_g}} \quad (3)$$

که β^* تابعی از کشش سطحی پلیمر-گاز (γ) و جرم اتمی گاز (m_g) است. غلظت مولکول های گاز از انحلال گاز در پلی استیرن و با توجه به معادله هانری، $S=K_H P$ ، به دست می آید. در این معادله، P فشار و K_H ثابت هانری و طبق معادله (۴) برابر است با [۲۴]:

$$\ln(K_H) = 6.498 + 2.38\left(\frac{304.1}{T}\right)^2 \quad (4)$$

کشش سطحی بین پلی استیرن و دیوکسیدکربن طبق معادله تجربی (۵) تابعی از فشار (P) و دمای (T) فرایند است [۲۵]:

$$\gamma = 38.7032 - 0.0559T - 0.01P + (2.596 \times 10^{-5})TP \quad (5)$$

چگالی هسته گذاری (ρ) از حاصل ضرب سرعت هسته گذاری (N_{hom}) در زمان هسته گذاری (t_c) به دست می آید:

$$\rho = N_{\text{hom}} t_c \quad (6)$$

محاسبه زمان هسته گذاری به دلیل کوتاه بودن و عدم وجود نظریه ای دقیق برای محاسبه آن در اسفنج سازی میکروسلولی مشکل است [۲۱].

در این پژوهش، از این نظریه برای پیش بینی شرایط فرایند لازم برای رسیدن به ساختار سلول باز در سامانه پلی استیرن - دیوکسیدکربن استفاده شد. سپس، آزمایش هایی در فرایند ناپیوسته با توجه به محدوده پیش بینی شده به وسیله مدل، انجام گرفت. این پژوهش، شیوه ای نوین برای ایجاد ساختارهای سلول باز است که به دلیل ایجاد حفره میان حباب های اسفنج می توانند در ساخت غشاهای پلیمری استفاده شوند. در این ساختارها به دلیل اندازه بسیار ریز حباب ها، خواص مکانیکی اسفنج نسبت به پلیمر اسفنج نشده افت چندانی ندارد. هم چنین، به دلیل استفاده از گاز دوست دار محیط، ارزان قیمت و در دسترس دیوکسید کربن، بر معایب سایر روش های ایجاد چنین ساختارهایی می توان فائق آمد.

نظری

طبق نظریه باز شدن سلولی برای سامانه پلی استیرن - دیوکسیدکربن، دو مرحله متفاوت را برای تشکیل ساختار سلول باز، می توان در نظر گرفت. در مرحله اول، سلول هایی که هسته گذاری شده اند در همه جهت ها رشد کرده و به هم برخورد می کنند. در مرحله دوم، دیواره های نازکی بین حباب ها تشکیل شده و سپس این دیواره ها در اثر فشار داخلی حباب پاره می شوند. با توجه به این دو مرحله، مدل متفاوتی برای هر یک از مراحل با عنوان مدل برخورد سلولی و مدل به هم پیوستگی حباب ارائه شده است. در مدل اول با توجه به معادلات کلاسیک هسته گذاری همگن، محدوده پارامترهای فرایند فشار و دما معین می شود. در مدل به هم پیوستگی حباب، با استفاده از معادلات سینتیکی، محدوده زمانی لازم برای پاره شدن دیواره ها و در نتیجه زمان تشکیل اسفنج، مشخص می شود. لازم به ذکر است، تولید اسفنج میکروسلولی از سامانه پلی استیرن - دیوکسیدکربن انجام شده است، ولی تولید اسفنج میکروسلولی سلول باز از این سامانه تاکنون گزارش نشده است. Rodeheaver [۲۱] نظریه باز شدن سلولی را در فرایند تولید اسفنج میکروسلولی سلول باز برای سامانه پلی استیرن - نیتروژن ارائه کرد.

مدل برخورد سلولی

در این مدل بیان می شود، برای برخورد سلول ها به یک دیگر و هم چنین حفظ اندازه سلول ها در محدوده میکرونی، به یک حداقل چگالی هسته گذاری سلولی نیاز است. به این مقدار، چگالی هسته گذاری بحرانی گفته می شود. در واقع برای این که سلول ها با یک دیگر برخورد کنند، باید چگالی هسته ها بیشتر از این مقدار بحرانی باشد. اگر اسفنج میکروسلولی، اسفنجی با قطر سلولی $10 \mu\text{m}$ تعریف شود، مقدار چگالی

در نتیجه برای این که برخورد سلولی اتفاق افتد، حداقل فشار سیر شده ۱۳۰ bar (روی محور افقی) لازم است.

مدل به هم پیوستگی حباب

طبق این مدل می توان محدوده زمانی لازم برای تشکیل ساختار سلول باز را به دست آورد. معادله ای که برای تخمین زمان نازک شدن دیواره حباب ها و پارگی آن پیشنهاد شده است، عبارت است از [۲۱]:

$$\Delta t = \left(\frac{2\sqrt{3}A}{V} \right) \ln \left(\frac{h_0}{2\sqrt{6}A} \right) \quad (10)$$

طبق این معادله، زمان پارگی (Δt) تابعی از بزرگی امواج تشکیل شده روی دیواره حباب ها (A)، سرعت نازک شدن دیواره حباب ها (V) و ضخامت اولیه (h_0) آنهاست. بزرگی موج عبارت است از:

$$A = \sqrt{\frac{kT}{\gamma}} \quad (11)$$

که تابعی از ثابت بولتزمن (k)، دما (T) و کشش سطحی (γ) است. سرعت نازک شدن دیواره (V) بر اساس جریان رینولدزی مدل می شود [۲۱] برابر است با:

$$V = -\frac{dh}{dt} = \frac{2h_{avg}^3 \Delta P}{3\eta r_0^2} \quad (12)$$

در این معادله، سرعت نازک شدن تابعی از ضخامت متوسط دیواره (h_{avg})، فشار روی دیواره (ΔP)، گرانروی سیال (η) (که گرانروی نیوتنی فرض می شود) و شعاع فیلمی است، که بین دو حباب به هم برخورد کرده تشکیل می شود (r_0)، فشار روی دیواره نیز جمع فشار داخلی و فشار جدایی و اندروالس است (معادله ۱۳) [۲۱]. این فشار تابعی از کشش سطحی (η)، شعاع حباب (R)، ثابت و اندروالس (K_{vw}) و ضخامت دیواره (h) است:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} + \frac{K_{vw}}{h^3} \quad (13)$$

ضخامت اولیه دیواره ها (h_0)، ۱/۸ قطر حباب و شعاع بین دو حباب برخورد کرده (r_0) برابر شعاع حباب ها (R) در نظر گرفته می شود [۲۶]. در این جا گرانروی پلیمر، با توجه به محدوده دمایی، برابر $3/9 \times 10^6$ Pa.s در نظر گرفته می شود [۲۷]. با توجه به معادلات (۱۰) تا (۱۳) و معادله (۵)، زمان لازم برای پارگی در سه فشار ۱۳۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ bar و سه دمای ۱۱۰، ۱۳۰ و ۱۵۰°C محاسبه می شود. در شکل ۳، نمودار زمان پاره شدن دیواره

بنابراین می توان با روشی تقریبی، مرتبه زمان هسته گذاری را معین کرد. هسته گذاری پایا پس از یک زمان القا اتفاق می افتد. معادله سرعت هسته گذاری غیر پایای حاکم در این بازه زمانی به شکل زیر است [۲۱]:

$$J(t) = J_{ss} \exp\left(-\frac{\tau}{t_c}\right) \quad (7)$$

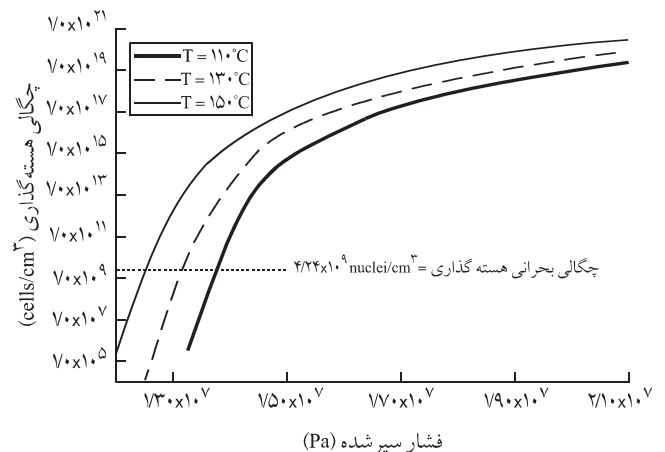
که در آن سرعت هسته گذاری آنی (J)، تابعی از سرعت هسته گذاری پایا (J_{ss})، زمان هسته گذاری (t_c) و زمان مشخصه (τ) است. سرعت هسته گذاری، زمانی به حالت پایا می رسد که $t_c \gg \tau$ باشد. زمان مشخصه از معادله (۸) معین می شود [۲۱]:

$$\tau = \frac{1}{2z^2\beta^*} \quad (8)$$

اگر فرض شود، زمان هسته گذاری ۱۰۰ برابر زمان مشخصه باشد، در این حالت هسته گذاری پایاست. زمان هسته گذاری به ترتیب زیر تخمین زده می شود [۲۱]:

$$t_c = 100\tau \quad (9)$$

منحنی چگالی هسته گذاری بر حسب فشار سیر شده در دماهای ۱۱۰، ۱۳۰ و ۱۵۰°C در شکل ۲ رسم شده است. محدوده دمایی طوری انتخاب شده است که بالای دمای انتقال شیشه ای پلیمر بوده و به منظور کنترل آسان فرایند رشد حباب، پایین دمای روان شدگی پلیمر باشد. در این شکل، مقدار چگالی هسته گذاری بحرانی ($4/24 \times 10^9$ nuclei/cm³) با خط چین، مشخص شده است. طبق شکل برای رسیدن به این مقدار و



شکل ۲ - چگالی سلولی بر حسب فشار سیر شده و دمای تشکیل اسفنج.

دستگاه‌ها

از میکروسکوپ الکترون پویشی مدل XL300 ساخت شرکت Philips هلد و از تخلخل سنج جیوه‌ای مدل ThermoFinnigan استفاده شد.

روش‌ها

برای آماده‌سازی پلیمر به منظور استفاده در فرایند اسفنج‌سازی، پلی استیرن به شکل ورقه‌هایی به ضخامت 1 mm و قطر 1 cm تهیه شدند. برای این کار از یک دستگاه پرس دستی 5 تنی استفاده شد. نمونه‌ها در دمای 180°C و فشار 5000 kg/cm² قالب‌گیری شدند.

عملیات اسفنج‌سازی در فرایند ناپیوسته انجام شد. برای این کار از یک مخزن طراحی شده در گروه پلیمر دانشگاه تربیت مدرس استفاده شد. حجم مخزن حدود 10 mL و بدنه آن از فولاد با ضخامت 5 cm است. این مخزن دارای دو شیرگازی با قابلیت ایجاد افت فشار آبی و قابل استفاده در دما و فشار زیاد است که یکی به مجرای ورودی مایع خنک‌کننده متصل است و دیگری به منظور خروج گاز و مایع گرم شده از داخل مخزن تعبیه شده است. ویژگی مخزن مزبور این است که مرحله سیرسازی پلیمر در فشار و دمای زیاد انجام می‌شود و در نتیجه به محض افت فشار در مخزن، به دلیل بالا بودن دمای فرایند، هسته‌گذاری و رشد سلول‌ها شروع می‌شود. در واقع، در این فرایند مشکل خروج گاز از پلیمر بین مرحله افت فشار و رشد سلول‌ها وجود ندارد. در بیشتر فرایندهای اسفنج‌سازی، مرحله سیرسازی در دمای محیط انجام می‌شود. بنابراین برای رشد حباب‌ها لازم است، پس از افت فشار، پلیمر از مخزن خارج شده و در حمام داغ قرار گیرد. در این فاصله گاز از پلیمر خارج می‌شود.

برای هر آزمایش سه نمونه از پلیمرهای قالب‌گیری شده به همراه مقدار یخ خشک توزین شده (با توجه به دما و فشار مورد نظر) درون مخزن قرار گرفت. همه نمونه‌ها به مدت 1 h در فشار و دمای زیاد سیر شدند. پس از آن به وسیله شیر نصب شده روی مخزن، فشار در کمتر از 1 s کاهش یافت. در ادامه با توجه به زمان مورد نظر برای هر آزمایش، از راه شیر دیگر به سرعت آب سرد وارد مخزن شده و ساختار اسفنج تثبیت شد.

شرایط آزمایش‌های انجام شده با توجه به مقادیر به دست آمده از بخش نظری، طراحی شدند. آزمایش‌ها در سه سطح فشار 130، 150 و 200 bar، سه سطح دمایی 110، 130 و 150°C و سه سطح زمانی 5، 20 و 60 s انجام شدند. زمان‌ها طوری انتخاب شدند که محدوده کامل تغییرات در نظر گرفته شود. از ترکیب این سه سطح، در مجموع 27 آزمایش انجام شد.

برای تعیین چگالی سلولی اسفنج‌های تهیه شده، از میکروسکوپ

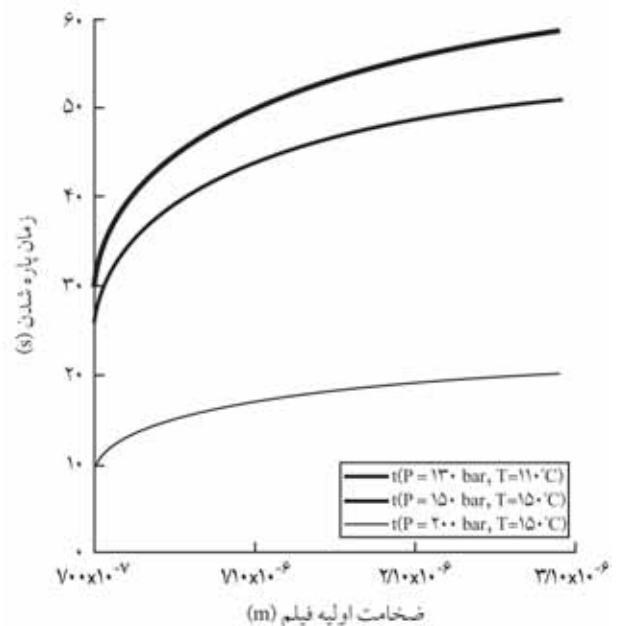
بر حسب ضخامت اولیه آن رسم شده است.

طبق این نمودار در محدوده‌های دمایی و فشار بیان شده، زمان پاره شدن بین 9 و 58 s تغییر می‌کند. همان‌طور که در نمودار دیده می‌شود، این مدل پیش‌بینی می‌کند، با افزایش فشار سیر شده، زمان پاره شدن باید کاهش یابد. علت آن را می‌توان چنین بیان کرد که با افزایش فشار سیر شده، چگالی هسته‌گذاری افزایش یافته و سلول‌ها خیلی نزدیک به هم هسته‌گذاری می‌شوند. بنابراین، در مدت زمان کمتری به هم رسیده و پاره می‌شوند. هم‌چنین مدل مزبور نشان می‌دهد، با افزایش دما نیز زمان پاره شدن کاهش می‌یابد. علت آن را می‌توان کاهش گرانیوی مذاب با افزایش دما و در نتیجه مقاومت کمتر پلیمر در برابر رشد سریع حباب‌ها و رسیدن آنها به یک دیگر بیان کرد.

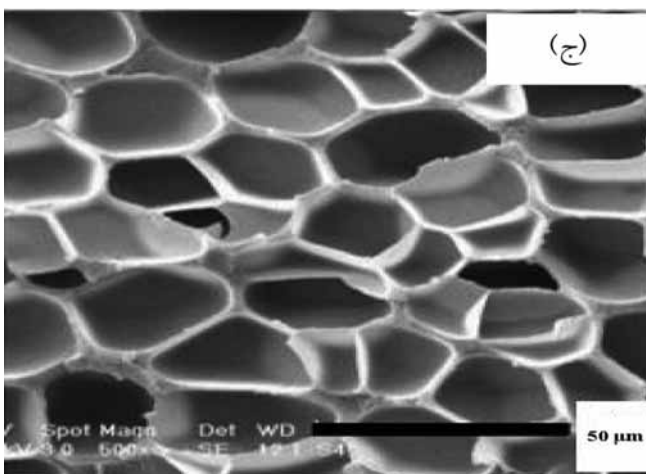
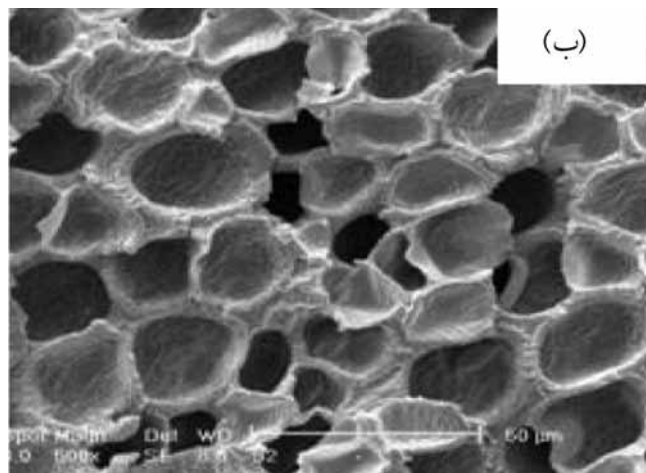
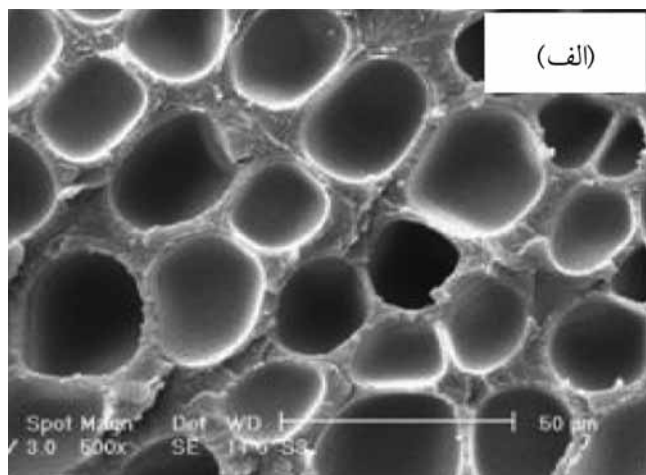
تجربی

مواد

در این پژوهش، از پلی استیرن با مصرف عمومی (GPPS) تولید شرکت Kumho به عنوان زمینه پلیمری استفاده شد (چگالی 1.042 g/cm³، شاخص گرانیوی (200°C، 5 kg، 9 g/10 min) و وزن مولکولی 7000). دیوکسید کربن ابربحرانی (خلوص بیش از 99/99٪) نیز به عنوان عامل پف‌زا به کار رفت که به حالت یخ خشک از بخش کترینگ فرودگاه مهرآباد خریداری شد.



شکل ۳- زمان پاره شدن بر حسب ضخامت دیواره حباب.



شکل ۴ - مراحل رشد و برخورد سلولی در فشار ۱۳۰ bar، دما ۱۱۰°C و زمان‌های مختلف: (الف) ۵ s، (ب) ۲۰ s و (ج) ۶۰ s.

نشان می‌دهد. در این تصویر، ساختار سلول بسته با دیواره‌های کاملاً جدا میان حباب‌ها به خوبی نمایان است. در شکل ۴ - ب (زمان ۲۰ s) سلول‌ها رشد کرده و تعدادی از آنها به هم رسیده‌اند. شکل ۴ - ج نشان

نوری با بزرگ‌نمایی ۲۵۰ برابر استفاده شد. چگالی حباب‌ها بر اساس پلیمر اسفنج شده (N_f ، تعداد حباب در هر سانتی متر مکعب از اسفنج) با شمارش تعداد حباب‌های موجود در یک عکس از معادله (۱۴) معین شد [۲۸]:

$$N_f = \left(\frac{nM^2}{A} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (14)$$

در این معادله، n تعداد حباب‌های شمارش شده در مساحت A و M بزرگ‌نمایی عکس است. چگالی سلولی بر اساس پلیمر اسفنج نشده (N_0) برابر است با:

$$N_0 = \frac{N_f}{1 - V_f} \quad (15)$$

در این معادله، V_f کسر حجمی حباب‌ها بوده و برابر با $1 - \rho_f / \rho_p$ است که چگالی اسفنج و ρ_p چگالی پلیمر است.

از تصاویر میکروسکوپ الکترونی به دلیل وضوح بیشتر نسبت به تصاویر میکروسکوپ نوری، برای مشاهده وجود حفره‌ها یا منافذ میان حباب‌ها استفاده شد. برای این کار نمونه‌های اسفنج شده در نیتروژن مایع شکسته شدند و سپس سطح شکست با پودر طلا پوشش داده شد. برای گرفتن تصاویر از میکروسکوپ الکترون پوششی استفاده شد.

برای تأیید وجود ارتباط میان حباب‌ها یا مقدار تخلخل اسفنج از آزمایش تخلخل سنجی جیوه‌ای استفاده شد. این آزمایش حجم جیوه جذب شده در نمونه را بر حسب اندازه حفره‌ها نشان می‌دهد. برای این آزمایش از تخلخل سنج جیوه‌ای استفاده شد. دستگاه، حجم جیوه جذب شده نسبت به وزن نمونه را بر حسب اندازه حفره‌ها، با توجه به رابطه‌ای که برای آن تعریف شده است، می‌دهد.

نتایج و بحث

مدل برخورد سلولی

در بخش نظری بیان شد، حباب‌ها پس از هسته‌گذاری در همه جهات رشد کرده و به هم می‌رسند و در نتیجه دیواره‌های نازک میان آنها تشکیل می‌شود. در شکل ۴، مراحل رشد سلول‌ها تا برخورد به یک دیگر و نازک شدن دیواره بین آنها در فشار ۱۳۰ bar، دمای ۱۵۰°C و سه زمان ۵ s، ۲۰ s و ۶۰ s نشان داده شده است. شکل ۴ - الف (زمان ۵ s) حباب‌های هسته‌گذاری شده در پلیمر را با دیواره‌های سلولی میان آنها

پیش بینی کرد، در مورد سامانه پلی استیرن و دیوکسید کربن، فشار ۱۳۰ bar می تواند چگالی بحرانی هسته گذاری را ایجاد کند. اگرچه این چگالی بحرانی ایجاد می شود، ولی اندازه سلول به دست آمده بیشتر از $10 \mu\text{m}$ است. این امر به دلیل زمان داده شده برای رشد سلول ها و هم چنین نوع سامانه اسفنج سازی است. چرا که در این سامانه به محض افت فشار، به دلیل بالا بودن دما، سلول ها بسیار سریع رشد کرده و از $10 \mu\text{m}$ فراتر می رود.

مدل به هم پیوستگی حباب

یک ساختار سلول باز به وسیله وجود حفره هایی در دیواره سلول ها یا حباب ها تعریف می شود. در مدل به هم پیوستگی حباب زمان لازم برای پاره شدن سلول ها بین ۹ تا ۶۰ s تخمین زده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویسی در فشار ۱۳۰ bar، دمای 150°C و زمان های ۲۰ و ۶۰ s وجود حفره ها را در ساختار اسفنج های تشکیل شده نشان می دهد. این تصاویر به همراه حفره های علامت گذاری شده در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به این امر مشخص می شود، پیش بینی این مدل درباره زمان تشکیل ساختار سلول باز درست است.

اثر زمان و دمای تشکیل اسفنج

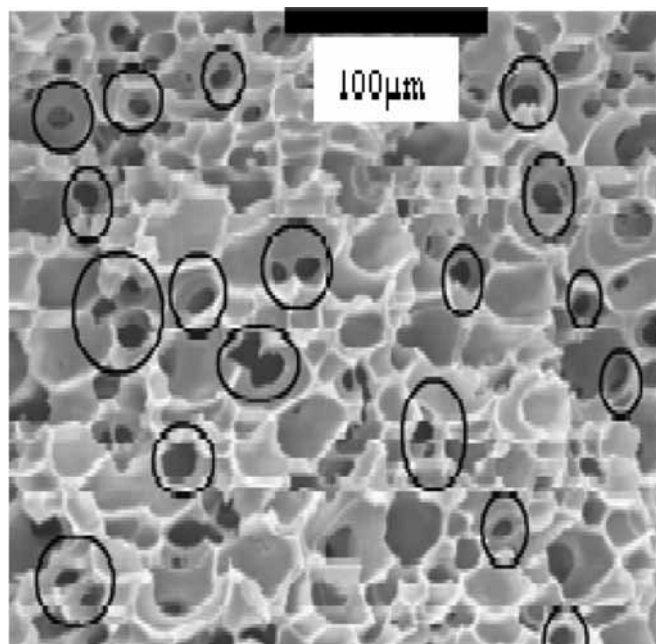
پس از برخورد حباب ها، اولین روشی که باعث تغییر در ساختار اسفنج می شود، به هم پیوستگی حباب ها و کاهش چگالی آنهاست. از این به

جدول ۱ - چگالی سلول بر واحد حجم پلیمر اسفنج نشده در زمان ۵s.

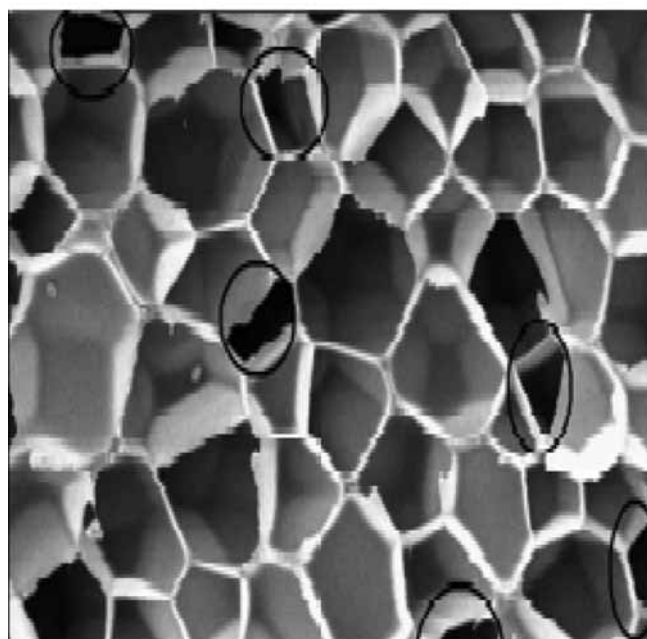
فشار (bar)	دما ($^\circ\text{C}$)	چگالی سلول (cells/cm^3)
۱۳۰	۱۱۰	$3/16 \times 10^9$
۱۳۰	۱۳۰	$2/90 \times 10^9$
۱۳۰	۱۵۰	$8/14 \times 10^9$
۱۵۰	۱۱۰	$7/31 \times 10^{10}$
۱۵۰	۱۳۰	$7/20 \times 10^{10}$
۱۵۰	۱۵۰	$7/05 \times 10^{10}$
۲۰۰	۱۱۰	$9/03 \times 10^9$
۲۰۰	۱۳۰	$7/93 \times 10^{10}$
۲۰۰	۱۵۰	$3/65 \times 10^{10}$

می دهد، پس از ۶۰ s سلول ها به طور کامل به هم برخورد کرده و دیواره های نازک بین آنها شکل گرفته است.

همان طور که در بخش مدل برخورد سلولی بیان شد، چگالی هسته گذاری بحرانی برای این که ساختار میکروسلولی حفظ شود (بر اساس قطر سلولی $10 \mu\text{m}$)، برابر $4/24 \times 10^9 \text{ nuclei}/\text{cm}^3$ است. مقادیر چگالی سلولی بر حسب پلیمر اسفنج نشده (N_0) در جدول ۱ نشان می دهد، در زمان های ۵ s، این چگالی بیشتر از چگالی بحرانی لازم برای هسته گذاری است. بنابراین همان طور که مدل برخورد سلولی



(ب)

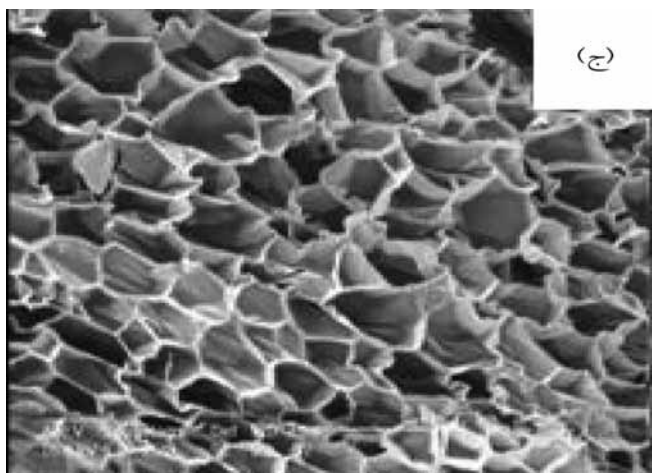
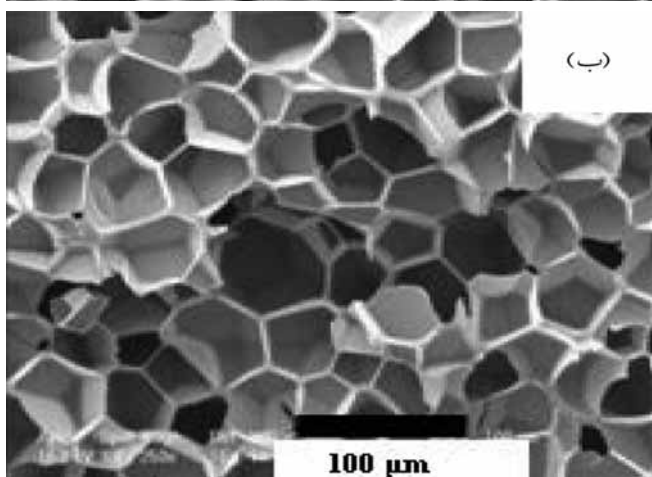
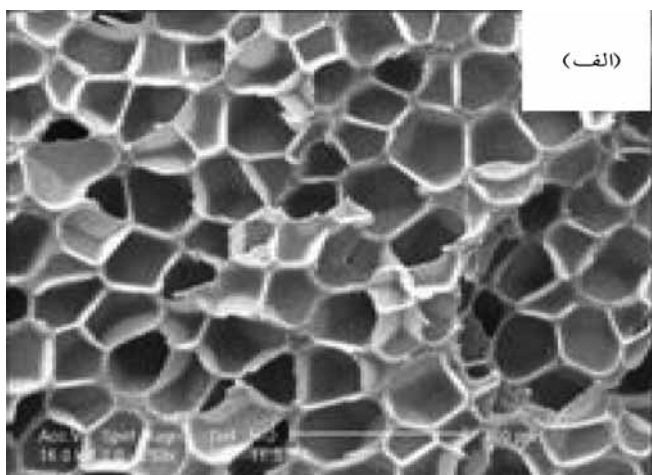


(الف)

شکل ۵ - تصاویر اسفنج های ساخته شده همراه با حفره های داخلی در فشار ۱۳۰ bar، دما 150°C و زمان های مختلف: (الف) ۲۰ s و (ب) ۶۰ s.

پیوستگی حباب رخ داده است.

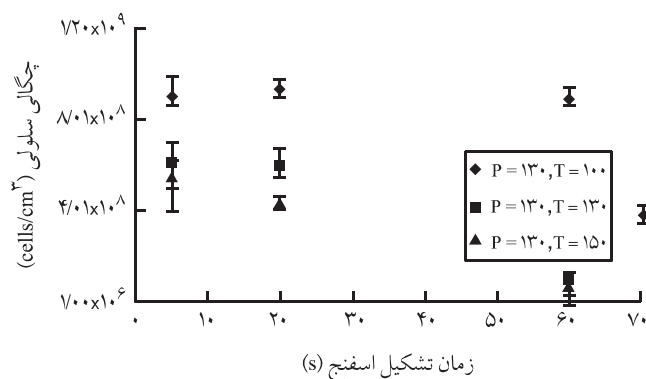
در شکل ۶- ب نیز تغییرات چگالی حباب با زمان مشابه شکل ۷ قابل تفسیر است. در بخش نظری، پیش بینی مدل به هم پیوستگی حباب چنین بود که با افزایش فشار سیر شده و دمای تشکیل اسفنج، زمان به هم



شکل ۷- اثر زمان تشکیل اسفنج روی ساختار سلول در فشار ۱۳۰ bar، دما ۱۳۰°C و زمان های مختلف: (الف) ۵ s، (ب) ۲۰ s و (ج) ۶۰ s.

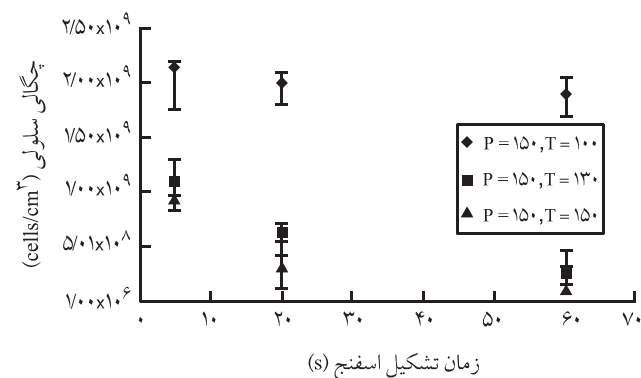
بعد امکان مشاهده ساختارهای سلول باز وجود دارد. در شکل ۶، نمودارهای تغییرات چگالی حباب بر حسب زمان در فشارهای ۱۳۰ و ۱۵۰ bar و دماهای ۱۱۰، ۱۳۰ و ۱۵۰°C مشاهده می شود.

نمودارهای شکل ۶- الف مربوط به فشار ۱۳۰ bar و دماهای ۱۱۰، ۱۳۰ و ۱۵۰°C است. در دمای ۱۱۰°C (در همه زمان ها) تغییرات چگالی حباب با زمان تقریباً ثابت است. این مطلب بیان می کند، در این شرایط به هم پیوستگی حباب ها رخ نداده است و امکان مشاهده ساختارهای سلول باز در این محدوده وجود ندارد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی در شکل ۴ تأییدکننده این مطلب است. همان طور که در این شکل مشخص است، حباب ها تنها رشد کرده و تا مرحله برخورد سلول ها و نازک شدن دیواره بین آنها پیش رفته اند. این امر به دلیل استحکام بیشتر پلیمر در این شرایط است. در دمای ۱۳۰°C و زمان های ۵ و ۲۰ s نیز تغییر اندکی در چگالی حباب مشاهده می شود. ولی، در زمان ۶۰ s چگالی به طور چشم گیری کم می شود. بنابراین، زمان ۲۰ s جایی است که به هم پیوستگی حباب ها شروع می شود. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی در شکل ۷ نیز، به خوبی دیده می شود که در شکل ۷- ب به هم



زمان تشکیل اسفنج (s)

(الف)



زمان تشکیل اسفنج (s)

(ب)

شکل ۶- تغییرات چگالی حباب نسبت به زمان و دمای تشکیل اسفنج.

در بیشتر بخش‌ها یکسان باشد، نشان می‌دهد که توزیع پهن از اندازه حفره‌ها در آن محدوده وجود دارد. در شکل ۸-الف، اندازه حفره‌ها بین ۲ تا $11\ \mu\text{m}$ توزیع شده‌اند. تقریباً در کل این محدوده شیب منحنی ثابت است. این موضوع نشان می‌دهد، اندازه تعداد زیادی از حفره‌ها کمتر از $10\ \mu\text{m}$ ولی بیشتر از $2\ \mu\text{m}$ است، یعنی در این نمونه یک توزیع پهن از اندازه حفره‌ها وجود دارد. در محدوده ۵ تا $6\ \mu\text{m}$ نیز تغییر شدیدی در شیب منحنی مشاهده می‌شود. این مطلب نشان می‌دهد، در این توزیع پهن، سهم حفره‌های ۵ تا $6\ \mu\text{m}$ بیشتر است. در شکل ۸-ب اندازه حفره‌ها بین ۲ تا $10\ \mu\text{m}$ توزیع شده‌اند. در فاصله بین ۲ تا $3\ \mu\text{m}$ شدیدترین تغییرات شیب منحنی مشاهده می‌شود. پس در این نمونه، بیشتر حفره‌ها در اندازه ۲ تا $3\ \mu\text{m}$ هستند و تعداد کمی از حفره‌ها بین ۳ تا $10\ \mu\text{m}$ توزیع شده‌اند. مطلب دیگری که در این شکل قابل توجه است، اختلاف در حجم جیوه جذب شده در نمونه هاست. در شرایط آزمایشی شکل ۸-ب، مقدار جذب بیشتر از شرایط آزمایشی شکل ۸-الف است. یعنی در فشار $200\ \text{bar}$ و زمان ۵ s مقدار بازبودن سلول‌ها بیشتر است. پس با افزایش فشار سیر شده، مقدار باز شدن سلولی بیشتر شده است. هم‌چنین، با افزایش فشار در زمان کمتری سلول‌ها باز می‌شوند. لازم به توضیح است، اندازه‌هایی که از دستگاه تخلخل سنجی به دست می‌آید، اندازه حفره‌هایی است که بین حباب‌های اسفنج ایجاد می‌شوند. در واقع این حفره‌ها رابط میان حباب‌ها بوده و ساختار سلول باز به دلیل وجود همین منافذ است. در حالی که نتایج به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی اندازه حباب‌های سلول‌های موجود در اسفنج است. در واقع از روی تصاویر میکروسکوپ الکترونی، می‌توان به طور کیفی تشکیل ساختار سلول باز را بررسی کرد، ولی نمی‌توان ابعاد حاصل از این دو آزمون را با هم مقایسه کرد.

نتیجه‌گیری

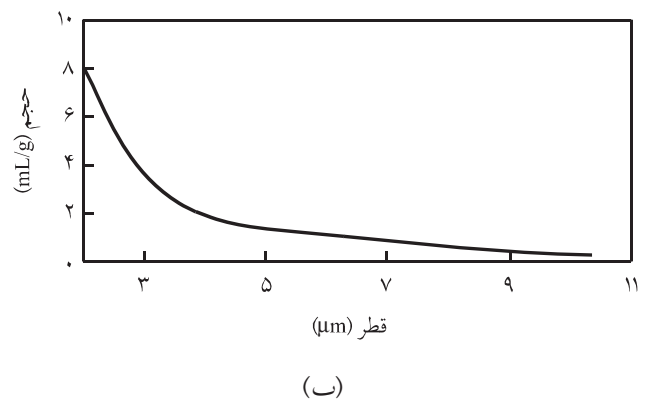
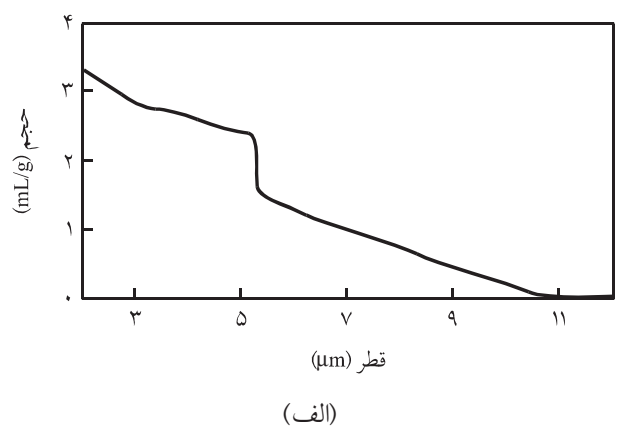
نظریه باز شدن سلولی، شرایط فرایند لازم برای تشکیل ساختار سلول باز را پیش‌بینی می‌کند. مدل برخورد سلولی با استفاده از نظریه هسته گذاری کلاسیک، تقریباً فشار $130\ \text{bar}$ و بیشتر از آن را برای رسیدن به چگالی هسته گذاری بحرانی، برای سامانه پلی استیرن و دی‌اکسید کربن، پیش‌بینی می‌کند. طبق مدل به هم پیوستگی حباب، محدوده زمانی لازم برای پاره شدن دیواره حباب‌ها برای سامانه مزبور، بین ۹ تا ۵۸ s است. نتایج تجربی نشان می‌دهد، در فشار $130\ \text{bar}$ چگالی هسته گذاری بحرانی، برای سامانه پلی استیرن و دی‌اکسید کربن به دست می‌آید. هم‌چنین، تصاویر میکروسکوپ الکترونی مراحل رشد حباب‌ها تا

پیوستگی و پاره شدن حباب‌ها کاهش می‌یابد (شکل ۳). با توجه به نمودارهای شکل ۶ نیز مشاهده می‌شود، با افزایش فشار و دما، زمان به هم پیوستگی حباب و کاهش چگالی کم شده است.

تخلخل سنجی

حجم جیوه جذب شده به وسیله نمونه اسفنج شده بیانگر وجود تخلخل در آن و ارتباط میان حباب‌ها در اسفنج است. مقادیر زیاد حجم جیوه نفوذ کرده نشان‌دهنده وجود شبکه‌ای از حفره‌ها در نمونه است که به خوبی با هم ارتباط دارند. در شکل ۸ نمودارهای تخلخل سنجی در فشار $130\ \text{bar}$ ، دمای 150°C و زمان ۶۰ s (شکل ۸-الف) و فشار $200\ \text{bar}$ ، دمای 150°C و زمان ۵ s (شکل ۸-ب) رسم شده است.

این نمودارها حجم جیوه جذب شده نسبت به وزن اسفنج را بر حسب اندازه حفره‌ها، نمایان می‌سازد. در این نمودارها، محدوده‌ای که شیب نمودار بیشترین تغییرات را نشان می‌دهد، بیان می‌کند که بیشتر حفره‌ها (از لحاظ اندازه) در این محدوده واقع شده‌اند. اگر شیب نمودار



شکل ۸ - توزیع اندازه حفره برای اسفنج‌های ساخته شده در دمای 150°C : (الف) فشار $130\ \text{bar}$ و زمان ۶۰ s و (ب) فشار $200\ \text{bar}$ و زمان ۵ s.

می دهد. با توجه به نتایج، فشار ۱۳۰ bar، دمای ۱۵۰°C و زمان ۶۰s برای رسیدن به ساختار سلول باز در سامانه پلی استیرن و دیوکسید کربن پیشنهاد می شود. نتایج حاصل از تخلخل سنجی وجود ساختار سلول باز را تأیید می کند.

تشکیل دیواره های نازک بین آنها را نشان می دهد. ساختار سلول باز به وسیله وجود حفره هایی در دیواره سلول ها یا حباب ها تعریف می شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی وجود حفره های میان حباب ها را در محدوده زمانی پیش بینی شده به وسیله مدل به هم پیوستگی حباب نشان

مراجع

1. Singh R., *Hybrid Membrane Systems for Water Purification*, Elsevier Science and Technology Books, 2006.
2. Huang Q., Paul D., and Seibig B., *Advances in Solvent-Free Manufacturing of Polymer Membranes, Desalination*, **144**, 1-3, 2002.
3. Krause B., Sijbesma H.J.P., Van der Vegt N.F.A., and Wessling M., *Bicontinuous Nanoporous Polymers by Carbon Dioxide Foaming, Macromolecules*, **34**, 8792-8801, 2001.
4. Patrick Lee C.D., *Extrusion Processing of Low-Bulk Density, Microcellular, Open-cell Thermoplastic Foams*, MSc Thesis, University of Toronto, 2006.
5. Browers S.D. and Wiegand D.E., *Oil Sorbent Material Made by Opening Cells of Closed Cell Foam, US Pat. 4,183,984*, 1980.
6. Druin M.L. and Loft J.T., *Novel Open-celled Microporous Film, US Pat. 3,801,404*, 1974.
7. Baker R.W., *Membrane Technology and Application*, 2nd ed., McGraw Hill, New York, 2000.
8. Krause B., *Polymer Nanofoams*, PhD Thesis, University of Twente, 2001.
9. Klempner D. and Sendjarevic V., *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, 2nd ed., Hanser, New York, 2004.
10. Lee P.C., *Manufacture of Microcellular Open-celled Polyolefin Foams*, MSc Thesis, University of Toronto, 2001.
11. Lee S.T., Park C.B., and Ramesh N.S., *Polymeric Foams*, CRC, 2007.
12. Holl M.R., *Dynamic Analysis Measurement, and Control of Cell Growth in Solid State Polymeric Foams*, PhD Thesis, University of Washington, 1995.
13. Xiangmin Han M.E., *Continuous Production of Microcellular Foams*, PhD Thesis, the Ohio State University, 2003.
14. Faruk O., Bledzki K.A., and Matuana M.L., *Microcellular Foamed Wood-Plastic Composites by Different Processes: A Review, Macromol. Mater. Eng.*, **292**, 113-127, 2007.
15. Martini-Vedensky J.E., Suh N.P. and Waldman F.A., *Microcellular Closed Cell Foams and Their Method of Manufacture, US Pat. 4,473,665*, 1984.
16. Tate D., *Processing and Analysis of Microcellular Open-cell Foams*, MSc Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1994.
17. Krause B., Diekmann K., Van der Vegt N. F. A., and Wessling M., *Open Nanoporous Morphologies from Polymeric Blends by Carbon Dioxide Foaming, Macromolecules*, **35**, 1738-1745, 2002.
18. Krause B. and Boerrigter M.E., *Novel Open-Cellular Polysulfone Morphologies Produced with Trace Concentrations of Solvents as Pore Opener, J. Memb. Sci.*, **187**, 181-192, 2001.
19. Lee P.C., Wang J., and Park C.B., *Extruded Open-Cell Foams Using Two Semicrystalline Polymers with Different Crystallization Temperatures, Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 175-181, 2006.
20. Lee P.C., Li G., John Lee W.S., and Park C.B., *Improvement of Cell Opening by Maintaining a High Temperature Difference in the Surface and Core of a Foam Extrudate, J. Cell. Plast.*, **43**, 431-444, 2007.
21. Rodeheaver B.A. and Colton J.S., *Open-Celled Microcellular Thermoplastic Foam, Polym. Eng. Sci.*, **41**, 380-400, 2001.
22. 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**, 1137-47, 1994.
23. El-Sayed Ahmed M.Y.S., *Design and Manufacturing of Novel Microcellular Acoustical Foams*, PhD Thesis, University of Toronto, 2008.
24. Sato Y., Yurugi M., Fujiwara K., Takishima S., and Masuoka H., *Solubilities of Carbon Dioxide and Nitrogen Polystyrene under High Temperature and Pressure, Fluid Phase Equilibria*, **125**, 129-138, 1996.

25. Park H.S., *Surface Tension Measurement of Polystyrenes in Supercritical Fluids*, PhD Thesis, University of Waterloo, 2007.
26. Janani H., *Effect of Foaming Temperature and Surface Properties of Nano-Particle on Formation of Nano-Cellular Structures in Polymeric Foams*, MSc Thesis, Tarbiat Modares University, 2009.
27. Meysami M., *Producing Microcellular Foams by Using Supercritical Fluids*, MSc Thesis, Tarbiat Modares University, 2005.
28. Kumar V. and Weller J., Production of Microcellular Polycarbonate Using Carbon Dioxide for Bubble Nucleation, *J. Eng. Ind.*, **116**, 413-420, 1994.