

اسفنج‌های پلی استایرن قابل انبساط با آب (WEPS)

صدیقه میرحسینی خسروشاهی^۱، فرهنگ عباسی^{۱*}، و ناصر هراثی^۲

۱- تبریز، دانشگاه صنعتی سهند- پژوهشکده مواد پلیمری

۲- تبریز، مجتمع پتروشیمی تبریز، واحد تحقیق و توسعه

پیام نگار: f.abbasi@ut.ac.ir

چکیده

پلی استایرن انبساطی با آب (WEPS)، پلی استایرن حاوی سلول‌های آب به عنوان عامل انبساطی است. با توجه به مشکلات زیست محیطی عوامل انبساطی هیدروکربن‌های فرار، آب می‌تواند به عنوان عامل انبساطی، جایگزین مناسبی باشد. با توجه به تفاوت در خواص فیزیکی آب و هیدروکربن‌های فرار، شرایط تولید، خواص فیزیکی، و چگونگی فرایند EPS و WEPS متفاوت خواهد بود. روش اصلی سنتز WEPS، پلیمر شدن تعلیقی استایرن/پلی استایرن حاوی قطرات آب می‌باشد که از سیستم امولسیون معکوس برای قرار دادن آب در فاز آلی استایرن/پلی استایرن استفاده می‌شود. برای قرار دادن آب بیشتر در فاز آلی از خاک رس آب دوست استفاده می‌شود. همچنین برای جایگزینی امولسیفایر امکان استفاده از پلیمر طبیعی نشاسته، برای جذب آب به داخل فاز آلی وجود دارد. در این مقاله روش‌های تهیه پلی استایرن انبساطی با آب و آخرین روش‌های بکار رفته برای بهبود خواص نهایی اسفنج حاصل که شامل سنتز WEPS در حضور خاک رس و نشاسته است، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

واژگان کلیدی: پلی استایرن انبساطی، پلی استایرن قابل انبساط با آب، اسفنج، پلیمر شدن امولسیون معکوس

۱- مقدمه

توزیع شده در زمینه پلیمری کاهش مییابد. اسفنجها با طیف گسترده‌ای از چگالی، در حدود ۹۶۰ تا کمتر از $0.2 \text{ m}^3/\text{kg}$ تولید میشوند. چگالی، شکل هندسی، اندازه، نوع و شکل سلولها بر روی خواص اسفنج اثر بسزایی دارد. اسفنجهای با سلولهای بسته که در آنها سلولها با لایه بسیار نازکی از پلیمر جامد پوشیده شده‌اند برای کاربرد در عایقهای حرارتی و بسته‌بندی مناسب بوده و عموماً سفت^۱ هستند ولی در اسفنج-

اسفنجهای پلیمری کاربردهای زیادی مانند صفحات عایق دیوار خانه‌ها، عایق بندی یخچالها، بسته‌بندیهای محافظ و ... دارند. اسفنجهای پلاستیکی بخش اعظمی از صنعت پلاستیک (در حدود ۱۰٪ وزنی) را به خود اختصاص داده‌اند و تقریباً میتوانند از هر نوع پلیمری ساخته شوند. چهار ماده اصلی مورد استفاده در صنعت پلاستیکهای قابل اسفنج شدن، پلی یورتان، پلی استایرن، پلی اولفین و پلی کلرید است [۱].

چگالی توده پلیمر اسفنج پلیمری در اثر حضور تعدادی از سلولهای

1. Rigid

می باشد [۳].

پلی استایرن انبساطی با آب^۵ (WEPS)، پلی استایرن حاوی سلول های آب به عنوان عامل انبساطی است. با توجه به مشکلات عنوان شده برای عوامل انبساطی هیدروکربن های فرار، آب میتواند به عنوان عامل انبساطی، جایگزین مناسبی باشد. با توجه به تفاوت در خواص فیزیکی آب و هیدروکربن های فرار، شرایط تولید و خواص فیزیکی EPS و WEPS متفاوت خواهد بود. که از آن جمله می توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱- تفاوت اصلی حلالیت عامل انبساطی در PS است. آب و PS امتزاج ناپذیرند در حالی که در دماهای بالا پنتان و PS امتزاج پذیرند و به این دلیل در WEPS نیاز به توزیع مجزای آب در داخل شبکه PS وجود دارد، که برای این کار ماده فعال سطحی^۶ مناسب و سامانه امولسیون معکوس مورد نیاز است [۵].

۲- تفاوت دیگر در دمای انتقال شیشه ای (T_g) است. T_g پلی استایرن خالص در حدود $100^\circ C$ است. دمای EPS T_g در حدود $70^\circ C$ و WEPS حدود $100^\circ C$ است. دمای جوش و تبخیر پنتان و آب، به ترتیب برابر $37^\circ C$ و $100^\circ C$ می باشد. با توجه به تشابه ساختار پنتان و استایرن، پنتان بر روی شبکه پلی استایرن اثر نرم کنندگی^۷ دارد. ولی در مورد WEPS این مسأله صادق نیست. بدلیل دو فازی بودن مخلوط آب و پلی استایرن در WEPS، وجود آب در داخل دانه های پلی استایرن نمی تواند سبب کاهش T_g پلیمر شود. برای افزایش T_g در WEPS از ترکیباتی مانند دی وینیل بنزن (DVB) یا پلی (۲، ۶-دی متیل ۱، ۴، فنیل اتر) (PPE) استفاده می شود [۵].

۳- با توجه به جرم ملکولی آب و پنتان (۱۸ در مقابل 72 mol/g) برای رسیدن به میزان انبساط و چگالی مشابه، مقدار عامل انبساطی مورد استفاده برای WEPS حدود ۲۵٪ عامل انبساطی استفاده شده برای EPS است [۵].

۴- فرایند سنتز EPS به صورت پلیمر شدن تعلیقی استایرن در آب می باشد. در ابتدا آغازگر به صورت محلول در استایرن در سامانه وجود دارد. برای تعلیق دانه های استایرن در آب از عوامل تعلیق تری کلسیم فسفات (TCP) و پلی وینیل الکل (PVA) با نسبت های مختلف استفاده می شود. پس از حدود ۵۰ الی ۷۰٪ تبدیل استایرن، پنتان به راکتور

های با سلول های باز، سلولها به صورت تونلهایی به هم مرتبط هستند و در مواردی مانند صندلی ماشین، لوازم خانگی و میلمان و رختخواب کاربرد دارند و عموماً به صورت انعطاف پذیر هستند [۲].

عوامل انبساطی استفاده شده در اسفنجها شیمیایی و یا فیزیکی هستند، که طی فرایندی شیمیایی یا تغییر فیزیکی مانند تبخیر، گاز آزاد شده در شرایط مناسب، به عنوان عامل انبساطی عمل می کنند.

عامل انبساطی باید دارای ویژگیهای مناسب مانند قابلیت انبار کردن بلند مدت، آزاد کردن گاز در یک محدوده قابل کنترل دما و زمان، نداشتن اثر مخرب بر پایداری و خواص فرایندی پلیمر و ایمنی و سازگاری با محیط زیست باشد. با توجه به تغییر قوانین محیط زیست در صنایع پتروشیمی و پلیمر، عامل انبساطی از ترکیبات کلروفلوروکربنها (CFCS) به ترکیبات فرار آلی^۱ (VOC) و مخلوط VOC و گازهای بی اثر تغییر کرده است. امروزه تصور می شود که ترکیبات VOC اشتعال پذیرند و در تولید مه در لایه های پایینی جو شرکت می کنند [۳].

اسفنج های پلی استایرن در دهه ۴۰ معرفی شدند. پلیاستایرن انبساطی^۲ (EPS) از زمان ورود به بازار، سهم زیادی از بازار را به خود اختصاص داده است و امروزه حدود ۲/۵ میلیون تن از این ماده به عنوان ماده اولیه در سراسر جهان فرایند می شود. اسفنج های پلی استایرن از پلی استایرن بی نظم^۳ که با پلیمر شدن رادیکال آزاد در فرایند تعلیقی تولید میگردند، تهیه می شوند. اسفنج های پلی استایرن با دو فرایند صنعتی مهم قالبگیری دانه های پیش منبسط شده و اکستروژن مستقیم تولید می شوند [۴].

پلیمر شدن تعلیقی رادیکال آزاد به صورت نوبتی^۴ یک روش استاندارد برای تولید دانه های کروی EPS است. در این روش در ابتدا مونومر مایع استایرن داخل محیط آبی حاوی پایدار کننده تعلیق مناسب توزیع می شود، در داخل محیط آبی، آغازگر و هیدروکربن به عنوان عامل اسفنج کننده نیز وجود دارد. مخلوط برای رسیدن به دمای مناسب پلی مرشدن حرارت داده می شود. برای تهیه دانه های حاوی حدود ۷٪ وزنی هیدروکربن، فشار هیدروکربن در طی فرایند کنترل می شود. بدلیل بهترین نسبت قیمت به کارکرد ایزومرهای پنتان، عموماً از این ترکیب به عنوان عامل انبساطی استفاده می شود. قطر دانه ها و مقدار عامل انبساطی موجود در دانه ها تعیین کننده کاربرد انواع EPS تولید شده

1. Volatile Organic Compounds
2. Expandable Polystyrene
3. Atactic
4. Batch

5. Water Expandable Polystyrene

6. Emulsifier

7. Plasticizing

تزیق و داخل زمینه پلی استایرن قرار می‌گیرد و تبدیل تا ۱۰۰٪ ادامه می‌یابد [۵].

فرایند سنتز WEPS کاملاً متفاوت است. در ابتدا فرایند پلیمر شدن به صورت توده‌ای تا حدود ۳۰٪ پیشرفت می‌کند. سپس به وسیله یک ماده فعال سطحی مناسب مانند دودسیل بنزن سولفونات سدیم^۱ یا بیس (۲-اتیل هگزیل) سولفوکسینات سدیم^۲، و ایجاد سامانه امولسیون معکوس، آب داخل مخلوط (استایرن / پلی استایرن) توزیع شده و پس از امولسیون به مدت حدود ۵ تا ۱۰ دقیقه، مخلوط واکنش در آب تعلیقی حاوی پایدار کننده تعلیق مناسب (PVA/TCP و یا هیدروکسی اتیل سلولز (HEC)) تعلیق میشود و فرایند تا تبدیل ۱۰۰٪ ادامه می‌یابد.

۵- با توجه به دمای انتقال شیشه‌ای 70°C EPS و دمای جوش 37°C پنتان، برای انبساط EPS از بخار آب اشباع استفاده می‌شود. بخار آب با تبخیر پنتان سبب انبساط دانه‌ها می‌شود. در مورد WEPS دمای جوش و تبخیر عامل انبساطی آب 100°C و معادل با دمای بخار آب اشباع در فشار جوئی است. بنابراین این بخار آب اشباع برای انبساط دانه‌ها WEPS مناسب نیست و به این دلیل از بخار فوق داغ یا هوای داغ برای انبساط WEPS استفاده می‌شود. ۶- در دمای بالا میزان نفوذ آب از زمینه پلی استایرن بیشتر از پنتان است و در صورتی که برای انبساط از هوای داغ استفاده شود، اختلاف غلظت آب در داخل و خارج دانه‌ها زیاده‌تر شده و در صورت بالاتر بودن دما از T_g دانه‌ها، مقداری از آب عامل انبساطی بدون ایجاد اسفنج، به بیرون دانه‌ها نفوذ میکند که سبب تلف شدن مقداری از عامل انبساطی (آب) می‌شود. به این دلیل استفاده از بخار فوق داغ برای فرایند انبساط مناسب‌تر است [۵].

۲- روش عمومی سنتز WEPS

فرایند کلی تولید دانه‌های WEPS که توسط کروکور^۳ در سال ۱۹۹۷ ارائه شده به صورت زیر است [۶]:

الف) پیش پلیمر شدن مخلوط آب و استایرن، که در آن استایرن تا حدود ۳۰٪ تبدیل میشود. برای نگهداشتن قطرات آب، مخلوط پیش پلیمر شده دارای گرانیوی نسبتاً بالایی باشد.

ب) با توجه به افزایش گرانیوی مخلوط (استایرن / پلیاستایرن) و استفاده از

ماده فعال سطحی مناسب، آب داخل مخلوط توزیع شده و پایدار می‌شود. ج) مخلوط پیش پلیمر شده درون محیط تعلیق آب حاوی ماده تعلیق کننده مناسب، پایدار می‌شود و فرایند پلیمر شدن تعلیقی رادیکالهای آزاد استایرن تا تولید دانه‌های پلی استایرن کروی حاوی عامل انبساطی ادامه می‌یابد. طرح کلی این فرایند در شکل ۱ آورده شده است [۷].

با پیشرفت پلیمر شدن، جدایی فازی در فاز غنی از ماده فعال سطحی یا فاز غنی از PS، ناپایداری امولسیون معکوس آب در استایرن را افزایش می‌دهد. جدایی فازی در اصل به دلیل کاهش پیوسته امتزاج پذیری قسمت آلیفاتیک ماده فعال سطحی و فاز پیوسته که در طی پلیمر شدن از استایرن به پلی استایرن تغییر پیدا می‌کند، آغاز می‌شود. ماده فعال سطحی ایده‌آل ویژه سیستم WEPS باید دارای دنباله آبریز امتزاج پذیر با استایرن و PS باشد. بهترین گزینه، ماده فعال سطحی شامل دنباله پلی استایرنی به عنوان دنباله آبریز است. هر چند که پلی (۲، ۶ دی متیل ۱، ۴ فنیل اتر) نیز به عنوان دنباله آبریز میتواند مناسب باشد.

ماده فعال سطحی ایده‌آل ترکیبی از سر شدیداً آبدوست (یونی) و دنباله PS به عنوان قسمت آبریز است، ولی چنین ماده فعال سطحی به صورت تجاری وجود ندارد. روش نوین برای سنتز پلیمر آمفیفیل به شکل کوپلیمر قطعه‌ای استایرن و مونومر آبدوست مانند سدیم استایرن سولفونات (SSS)، سنتز در جای^۴ این کوپلیمر با استفاده از کاتالیزور انتقال فاز^۵ (PTC) میباشد. استفاده از PTC برای پایدار کردن واکنش بین کومونومرهای ناسازگار ضروری است.

مکانیسم پیشنهادی برای تهیه کوپلیمر قطعه‌ای آمفیفیلی شامل قطعه غنی از PS آبریز و قطعه غنی از پلی (سدیم استایرن سولفونات) آبدوست در شکل ۲ آورده شده است [۴]. این کوپلیمر به روش پلیمر شدن رادیکال آزاد استایرن حاوی امولسیون محلول SSS در آب سنتز میشود. این محلول در ابتدا به وسیله همزن در فاز پیوسته استایرن پخش میشود. در طی پلیمر شدن، کوپلیمر تولیدی سبب افزایش پایداری امولسیون می‌شود. پلیمر شدن با آغازگر رادیکال آزاد محلول در استایرن (دی بنزویل پراکساید) آغاز می‌شود. زنجیر رادیکال آزاد پلی استریل با مونومر SSS که توسط کاتالیزور انتقال فاز از فاز آبی به فاز آلی استایرن منتقل شده است، واکنش می‌دهد. پس از واکنش بین زنجیر در حال رشد PS و مونومر SSS محصول دارای سطح فعال است و احتمالاً به

1. Dodecyle Benzene Sulfonic Sodium Salt (DBSNa)
2. Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate Sodium Salt (AOT)
3. Crevecoeur

4. In-situ Synthesis
5. Phase Transfer Catalyst

غلظت بحرانی AOT برای پایداری تعلیق، ۱٪ وزنی (بر اساس کل مخلوط واکنش) گزارش شده است که بالاتر از آن احتمال بر هم خوردن تعلیق وجود دارد. چون علیرغم گرانی بالای مخلوط واکنش بخشی از AOT از مخلوط واکنش به سامانه تعلیق منتقل میشود. در نمونه های حاوی ۱٪ وزنی AOT یا مقادیر کمتر، دانه های کاملاً کروی به دست می آید و احتمال به هم خوردن تعلیق کم است [۴].

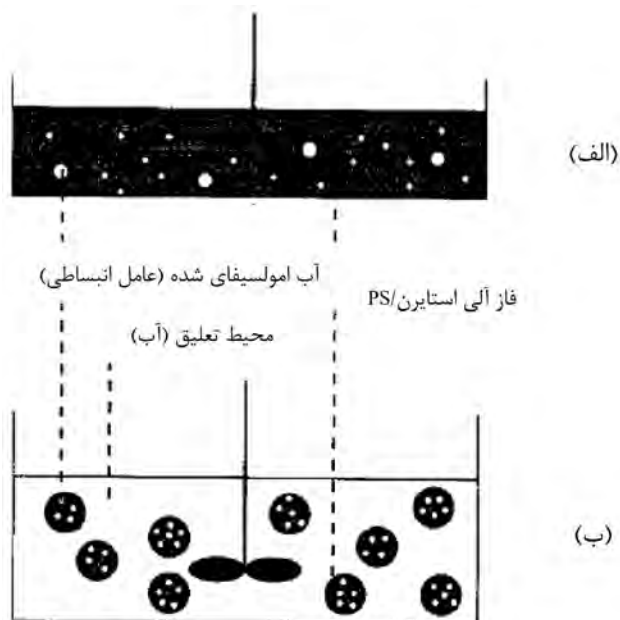
پایداری تعلیق سیستم "ماده فعال سطحی درجا" تحت تاثیر غلظت SSS است. در غلظت بالاتر از ۱٪ وزنی از SSS، دانه های بسیار ریز (کمتر از $500 \mu\text{m}$) به دست می آید، که احتمالاً نتیجه کاهش کشش بین سطحی توسط ترکیب آمفیفیل تشکیل شده است.

درصد تبدیل پس از پیش پلیمرشدن و گرانیوی مخلوط واکنش تعیین کننده تحرک ماده فعال سطحی و تثبیت کننده قطرات آب داخل دانه ها است. در درصد تبدیل کم بخش قابل توجهی از ماده فعال سطحی به محیط تعلیق منتقل می شود که سبب کاهش کشش بین سطحی شده و سبب کاهش نامطلوب اندازه متوسط دانه ها و در برخی موارد سبب بر هم خوردن تعلیق می شود. با افزایش درصد تبدیل در مرحله پیش پلیمر شدن اندازه متوسط دانه ها افزایش می یابد که نتیجه گرانیوی بالاتر مخلوط واکنش است. بالا بودن گرانیوی دو اثر مستقیم و غیر مستقیم دارد. گرانیوی بالا سبب انتقال تعادل دینامیکی بین شکست و ائتلاف به سمت اندازه دانه های بزرگتر می شود (اثر مستقیم)، همچنین سبب کاهش انتقال ماده فعال سطحی به محیط تعلیق می شود (اثر غیر مستقیم) [۴].

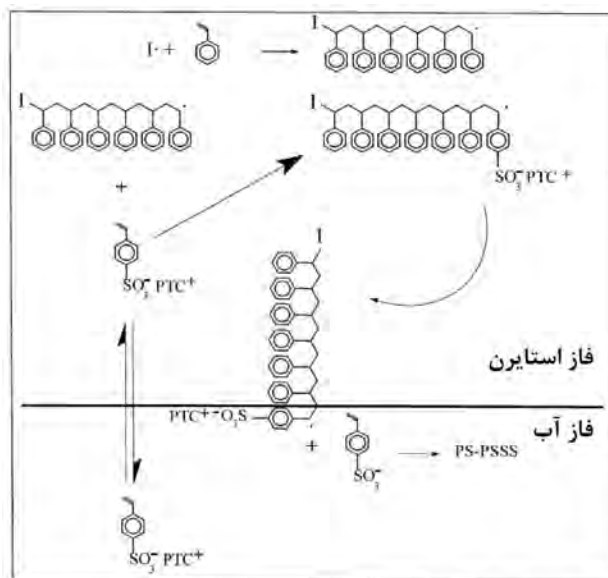
توزیع اندازه دانه ها و پایداری تعلیق به وسیله نوع و غلظت پایدار کننده تعلیق و هندسه ظرف واکنش و شرایط همزن مکانیکی تعیین می شود. اهمیت هندسه راکتور بر توزیع اندازه دانه ها در شکل ۳ آورده شده است. الگوی جریان بهبود یافته در راکتور ۱۰ لیتری سبب توزیع اندازه ذرات باریکتر نسبت به راکتور ۶/۴ لیتری شده است [۶].

۳- توزیع عامل انبساطی

برای مقایسه اندازه نواحی آب در داخل دانه های با مقادیر مختلف عامل انبساطی، نمونه هایی با مقدار ثابت نسبت AOT به آب امولسیون شده برابر با ۰/۱ تهیه شده اند [۶]. به دلیل غلظت AOT به مقدار آب یکسان، توزیع اندازه قطرات آب بسیار مشابهی بدست آمده اند. در ابتدا ۲ و ۸٪ وزنی عامل انبساطی امولسیون شده است ولی محصول نهایی



شکل ۱- طرح کلی تولید WEPS [۷].



شکل ۲- مکانیسم واکنش پیشنهادی برای تشکیل کوپلیمر قطع های (PS/PSSS) با استفاده از کاتالیزور انتقال فاز [۸].

فصل مشترک (آب/ استایرن) خواهد رفت. وقتی این زنجیر رادیکال آزاد در فصل مشترک قرار بگیرد، در فاز آبی ضمن واکنش با SSS به رشد خود ادامه خواهد داد که منجر به کوپلیمر قطعه ای P(SSS-S) خواهد شد که به صورت درجا امولسیون آب در روغن را پایدار می کند.

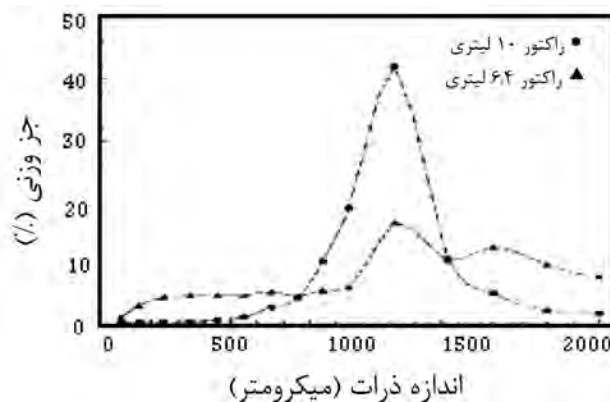
در دانه‌های پلیمری مشاهده می‌شود. با افزایش درصد تبدیل مرحله پیش پلیمر شدن به ۵۹٪ و غلظت ۱٪ وزنی SSS مقدار آب اضافی به حداقل می‌رسد. کاهش غلظت SSS به ۰/۵٪ وزنی سبب کاهش آب اضافی از محیط تعلیق می‌شود [۶].

نمونه‌های حاوی PPE حساسیت دو چندان به جذب و کسپولی کردن محیط تعلیق از خود نشان می‌دهند. نمونه حاوی ۱۵٪ وزنی PPE، حاوی ۲۵/۶٪ وزنی آب پس از پلیمر شدن تعلیقی است، در صورتی که تنها ۵٪ وزنی آب در آن امولسیون شده است. علیرغم گرانی‌های بالا پس از پیش پلیمر شدن، این نمونه‌ها قادر به کسپولی کردن مقدار قابل توجهی از محیط تعلیق هستند. همچنین با توجه به تصاویر SEM توزیع نسبتاً منظمی از عامل انبساطی در دانه‌ها مشاهده می‌شود (شکل ۵b)).

با در نظر گرفتن نتایج بالا، به احتمال زیاد محبوس شدن آب تعلیق در دانه‌ها به دلیل نفوذ از بین زمینه (استایرن/PS) است. با توجه به وجود گروه‌های یونی در دانه‌ها، نیروی محرکه برای نفوذ آب به داخل دانه‌ها وجود دارد (نفوذ اسمزی). به این دلیل قطرات عامل انبساطی امولسیون شده متورم می‌شوند (که به صورت افزایش اندازه مشاهده می‌شود). میزان نفوذ را می‌توان با کم کردن نفوذپذیری سد (استایرن/PS) افزایش درصد تبدیل پیش پلیمر شدن) و یا کم کردن نیروی محرکه (کاهش غلظت گروه‌های یونی در دانه‌ها یا به عبارت دیگر کاهش غلظت SSS از ۱ به ۰/۵٪ وزنی) کاهش داد. حضور PPE در مخلوط واکنش احتمالاً سبب افزایش نفوذ پذیری می‌شود، چون ضریب نفوذ PPE بیشتر از PS است [۶].

۴- سنتز WEPS در حضور خاک رس

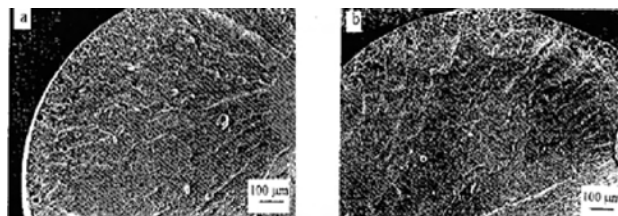
ویژگی‌های عالی نانوکامپوزیت پلیمر و خاک رس در مقایسه با پلیمرهای خالص و کامپوزیت‌های پر شده با ذرات میکرونی، سبب تحقیقات گسترده در مورد این ترکیبات شده است. مطالعات اخیر نشان می‌دهد که هماهنگی مناسب بین خاک رس و پلیمر سبب افزایش خواص مکانیکی، دمای واپچی حرارتی^۱ بالاتر، کاهش نفوذپذیری گاز و بهبود پایداری ابعادی می‌شود. حضور خاک رس سبب افزایش هسته‌زائی سلول می‌شود که سبب قویتر شدن اسفنج و کاهش سرعت فرار گاز می‌شود. به این دلیل نانوکامپوزیت (پلیمر-رس) انتخاب مناسب برای کاربردهایی است



شکل ۳- توزیع اندازه دانه‌ها در راکتور با هندسه‌های متفاوت [۶].

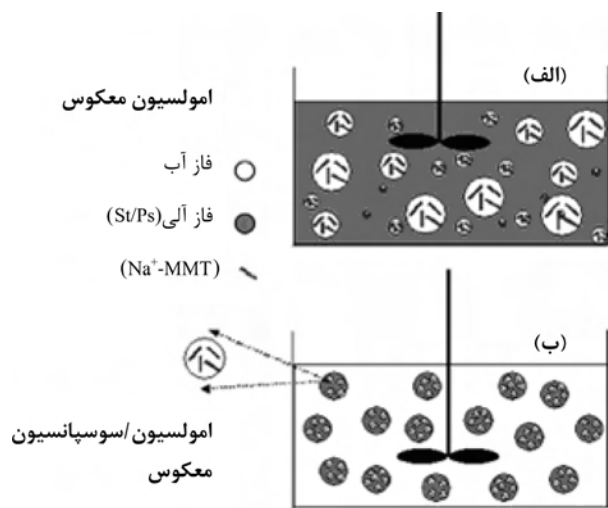
به ترتیب حاوی ۳/۲ و ۹/۳ درصد وزنی عامل انبساطی است. مقدار آب اضافی ناشی از نفوذ محیط تعلیق به داخل دانه‌هاست. همچنین تصاویر میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) (شکل ۴) نشان می‌دهند که در ناحیه نزدیک به لبه دانه‌ها، تعداد قطرات بیشتر و اندازه آنها بزرگتر است. این اثر احتمالاً به دلیل نفوذ آب تعلیقی به قطرات امولسیون شده در نزدیک سطح دانه‌هاست که سبب رشد قطرات داخل دانه‌ها شده است [۶].

درصد تبدیل پس از پیش پلیمر شدن بر درجه محبوس شدن محیط تعلیق اثر می‌گذارد. با افزایش درصد تبدیل پیش پلیمر شدن و افزایش گرانی‌های و کاهش تحرک، مقدار آب اضافی داخل دانه‌ها کاهش می‌یابد. در نمونه‌های تهیه شده با روش "سنتز در جای ماده فعال سطحی"، وقتی درصد تبدیل پیش پلیمر شدن کمتر از ۵۰٪ و یا غلظت SSS بیش از ۱٪ مقدار کل باشد، آب موجود در محصول نهایی بیشتر از مقدار اولیه آب امولسیون شده خواهد بود. احتمالاً به دلیل ماهیت آبدوستی SSS، دانه‌ها مقدار قابل توجهی آب جذب خواهند کرد. اگر درصد تبدیل پس از پیش پلیمر شدن ۴۰٪ باشد، با امولسیون کردن ۱۰٪ وزنی آب، محصولی با ۲۱٪ وزنی آب با اندازه قطرات بزرگتر به دست می‌آید. در تصویر SEM این نمونه (شکل ۵a)) توزیع تقریباً منظم عامل انبساطی



شکل ۴- تصاویر SEM نمونه‌های حاوی مقادیر متفاوت آب. (a) WEPS حاوی ۲٪ وزنی آب. (b) WEPS حاوی ۸٪ وزنی آب [۶].

1. Heat Deflection Temperature



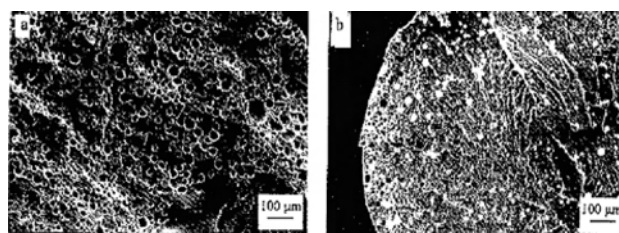
شکل ۶- طرحواره فرایند تهیه WEPS. (الف) امولسیون کردن آب/خاک رس در مخلوط پیش پلیمر شده استایرن/PS و (ب) پلیمر شدن تعلیقی قطرات استایرن/ پلی استایرن حاوی قطرات امولسیون شده آب / خاک رس [۹].

شود. غلظت کم از الکترولیت به دلیل دافعه اسمزی مانع از ائتلاف ذرات می شود ولی غلظت بالای الکترولیت منجر به تراکم رس می شود. برای (Na⁺- MMT) حداکثر غلظت NaCl برای پایدار بودن تعلیق (آب- رس) ۰/۵٪ وزنی می باشد.

مشاهده شده است که زمان اضافه کردن NaCl عامل مؤثر دیگری بر پایداری تعلیق (آب-رس) است. اگر NaCl و خاک رس همزمان به آب امولسیون شده اضافه شود، ورقهای شدن رس مشکلتر میشود. اگر پس از ورقهای شدن رس در آب، NaCl اضافه شود، پایداری تعلیق احتمالاً کاهش خواهد یافت [۹].

با نسبت ۱ به ۱۵ برای مقدار AOT به آب امولسیون شده و غلظت مشابه از NaCl، اندازه و توزیع اندازه قطرات آب مشابهی برای WEPS و WEPSCN بدست می آید. اکثر قطرات آب دارای اندازه ۵ μm هستند و تعدادی قطره بزرگتر با اندازه ۲۰ μm نیز مشاهده می شود (شکل ۷).

مقدار آب نهایی در دانه ها به وسیله تجزیه گرمائزسنجی (TGA) مطالعه شده است (شکل ۸). با مقدار آب طراحی شده ۱۰٪ وزنی، مقدار آب نهایی موجود در دانه های PS، به ۷/۶٪ وزنی رسیده، در حالی که در PS حاوی ۰/۵٪ وزنی خاک رس مقدار آب به ۹/۲٪ وزنی رسیده است. این تفاوت میتواند ناشی از آبدوستی خاک رس باشد که طی سنتز مقدار آب بیشتری را در پلیمر نگه میدارد. خاصیت آبدوستی خاک رس تثبیت

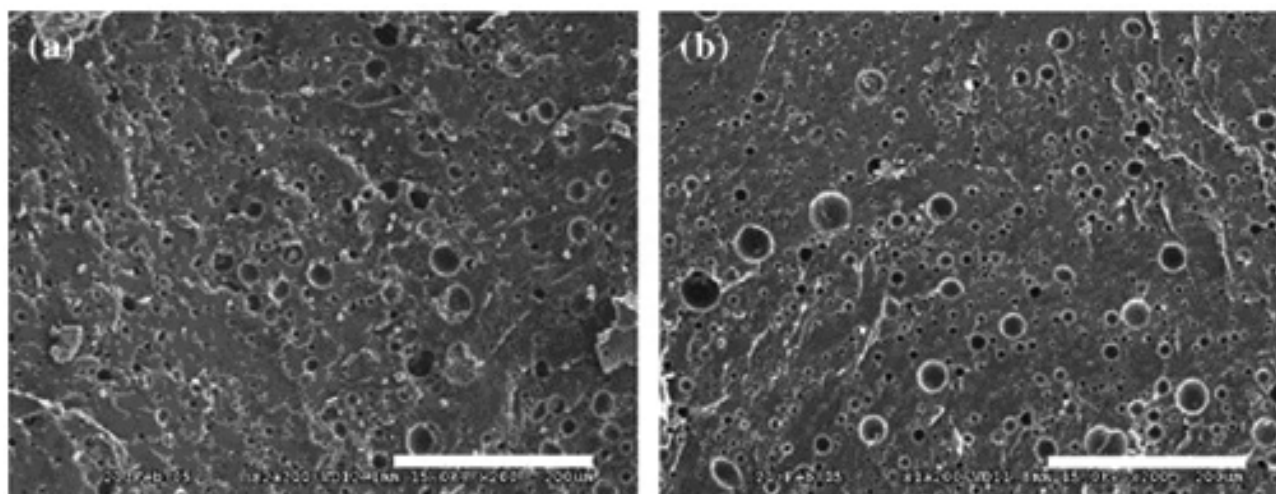


شکل ۵- تصاویر SEM مربوط به (a) نمونه حاوی ۱٪ وزنی SSS، (b) نمونه تهیه شده با AOT و حاوی ۱۵٪ وزنی [۶]PPE.

که به استحکام بالا و وزن کم نیاز دارد. کنترل شکل شناسی و بهبود خواص برای نانوکامپوزیت و اسفنج نانوکامپوزیت به توزیع خاک رس در درون ناحیه پلیمری بستگی دارد. برای افزایش سازگاری بین خاک رس آبدوست و پلیمر آگریز سطح رس به وسیله مواد آلی فعال سطحی (عموماً با ترکیبات آمونیوم چهار ظرفیتی) اصلاح می شود [۹].

برای سنتز نانوکامپوزیت پلیاستایرن قابل انبساط با آب-رس (WEPSCN) بدون ماده فعال سطحی، روش عمومی سنتز WEPS تصحیح و مورد استفاده قرار گرفته است (شکل ۶). به جای امولسیون کردن آب خالص، مخلوط آب و رس خام و مونومریلونیوم سدیم (Na⁺- MMT) درون فاز آلی (استایرن/PS) امولسیون می شود. به دلیل آبدوست بودن سطح رس خام، رس به صورت یکنواخت و پایدار درون آب توزیع میشود. و در نتیجه با استفاده از آب به عنوان حامل، خاک رس میتواند با سیستم پلیمری سازگار شود [۹].

کاربرد EPS با توجه به قطر دانه ها و مقدار عامل انبساطی آن تعیین میشود. اندازه نهایی دانه ها در فرایند پلیمر شدن تعلیقی به وسیله دور همزن و نوع و مقدار پایدار کننده تعیین میشود. وجود ۰/۵٪ وزنی خاک رس اثر خاصی بر اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات ندارد. برای دستیابی به اسفنج با ساختار و خواص مطلوب، توزیع یکنواخت قطرات آب در امولسیون آب در استایرن بسیار مهم است. AOT همراه با غلظت کم از NaCl سامانه امولسیون موثری را برای سیستم WEPS ایجاد می کند. مسأله اساسی این است که وجود یک الکترولیت باعث کاهش نیروی دافعه بین گروه های یونی انتهای مولکولهای AOT می شود که منجر به آرایش فشردتر و نزدیکتر AOT در اطراف قطرات آب می شود. در مطالعه کروکور [۸] از NaCl با غلظت ۰/۹٪ وزنی آب امولسیون شده، برای پایداری امولسیون استفاده شده است. وجود یک الکترولیت (به عنوان مثال NaCl) می تواند سبب تداخل در انعقاد رس در آب



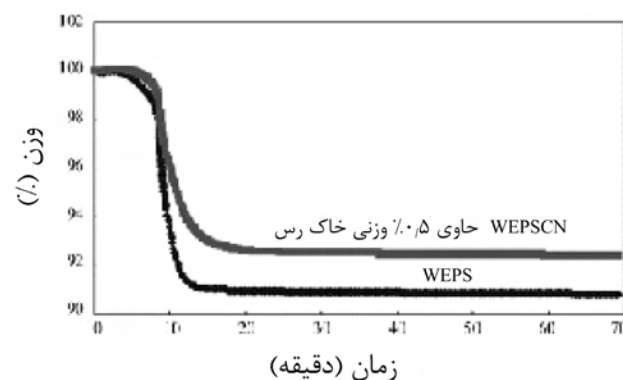
شکل ۷- توزیع قطرات آب در دانه متراکم (مقیاس $200 \mu\text{m}$). (a) WEPS، مقدار آب طراحی ۱۰٪ وزنی و مقدار آب واقعی ۷٫۶٪ وزنی، (b) WEPCSN (۰٫۵٪ وزنی خاک رس) مقدار آب طراحی ۱۰٪ وزنی و مقدار آب واقعی ۹٫۲٪ وزنی است [۹].

دلیل تفاوت عملکرد این دو محیط به این صورت بیان شده که در طی انبساط علاوه بر اثر آب برای انبساط، کسری از آب به بیرون دانه‌ها نفوذ می‌کند. اگر محیط اطراف هوای داغ باشد، نفوذ سریع می‌شود. ولی در صورتی که محیط، روغن داغ باشد هوای بیشتری داخل دانه‌ها می‌ماند و به عنوان عامل انبساطی عمل می‌کند، و در نتیجه نسبت انبساط بیشتری به دست می‌آید [۹].

اثر خاک رس بر انبساط، بیشتر بر روی ساختار نهایی اسفنج است. صرفنظر از روش حرارت دهی استفاده شده، دانه‌های فشرده همراه با خاک رس نسبت انبساط بیشتری را نشان می‌دهند. با توجه به اینکه مقدار آب بیشتر منجر به نسبت انبساط بالاتر می‌شود، خواص افزایش یافته بر اثر حضور خاک رس می‌توانند نقش مهمی داشته باشند. قبل از انبساط، خاک رس در قطرات آب پخش می‌شود و در طی انبساط، ذرات خاک رس به سمت دیواره سلول هل داده می‌شوند و یک لایه محافظی در اطراف سلول تشکیل می‌شود (شکل (۱۰)). وجود لایه محافظ رس، به طور قابل ملاحظه‌ای اتلاف آب را کم و نسبت انبساط را افزایش می‌دهد. مشاهده جالب دیگر شکل‌شناسی دو کیفیتی^۱ اسفنج در سامانه حاوی خاک رس است. وقتی آب تنها عامل انبساطی موجود است، این مشاهده بیان‌کننده هسته‌زایی همگن بر اثر حضور خاک رس است. حبابهای بزرگ در اصل قطرات آب بوده‌اند در حالیکه حبابهای کوچک اطراف از

آب داخل دانه‌ها را در مدت انبارداری راحت‌تر می‌کند. سه ماه پس از سنتز دانه‌ها، برای WEPCSN (مقدار آب اولیه ۹٫۲٪ وزنی) مقدار آب باقی مانده ۲٫۵٪ وزنی بوده است، ولی برای WEPS (با مقدار اولیه آب ۷٫۶٪) مقدار آب باقی مانده تنها ۰٫۲٪ وزنی است [۹].

ساختار اسفنج WEPS و WEPCSN منبسط شده با دو روش حرارت‌دهی هوای داغ و حمام روغن در 135°C در شکل (۹) آورده شده است. شرایط و نسبت انبساط (که به صورت حجم پس از انبساط تقسیم بر حجم قبل از انبساط تعریف می‌شود) در جدول (۱) آمده است. با مقایسه اسفنج‌های حاصل از این دو روش انبساط، می‌توان دریافت که نسبت انبساط بدست آمده با حمام روغن بیشتر از روش هوای داغ است.

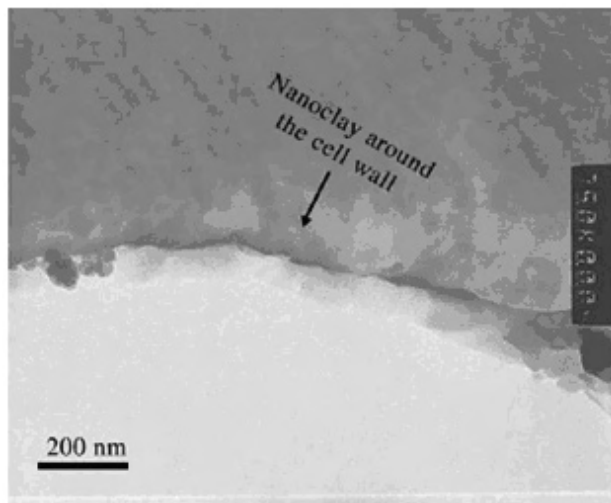


شکل ۸- اندازه‌گیری مقدار آب موجود در دانه‌ها با روش TGA [۹].

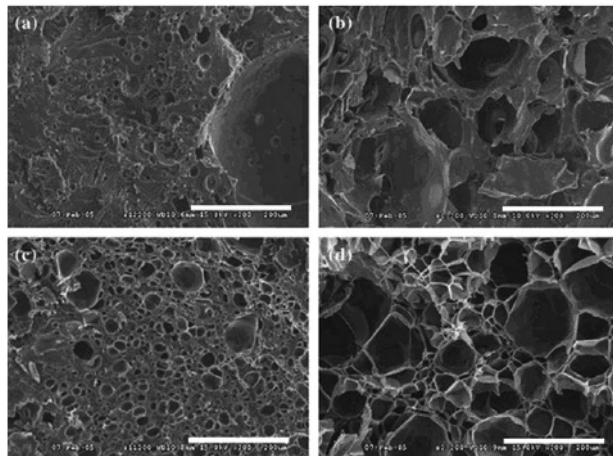
1. Bimodal

جدول ۱ - نسبت انبساط (α) WEPS و WEPCSN (مقدار اولیه آب امولسیون شده ۱۰٪ وزنی) [۹].

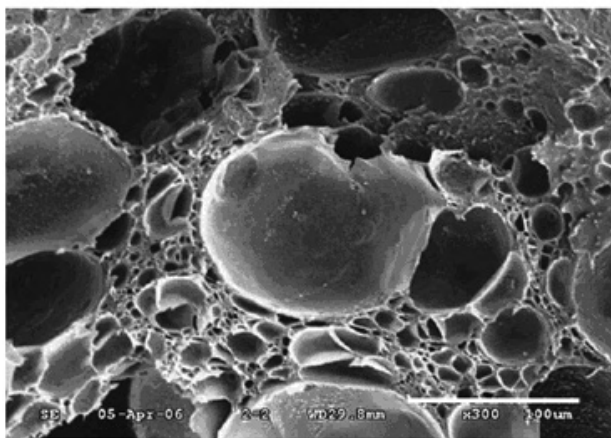
WEPCSN (۰/۵٪ وزنی خاک رس و ۲/۹٪ وزنی آب)	WEPS ۷/۶٪ وزنی آب	روش حرارت دهی
۳/۲	۲/۲	هوای داغ (۱۳۵ °C، ۱۰ دقیقه)
۶/۱	۳/۰	حمام روغن (۱۳۵ °C، ۱ دقیقه)



شکل ۱۰- ریزنگار میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) که نشان دهنده خاک رس در اطراف دیواره سلول است [۹].



شکل ۹- ریزنگار SEM شکل شناسی دانه های منبسط شده WEPS و WEPCSN در ۱۳۵ °C به مدت یک دقیقه، همه دانه ها دارای ۱۰٪ وزنی آب طراحی شده اند (مقیاس ۲۰۰ μm). (a) WEPS با ۷/۶٪ وزنی آب و هوای داغ، (b) WEPS با ۷/۶٪ وزن آب و حمام روغن، (c) WEPCSN با ۰/۵٪ وزنی خاک رس و ۹/۲٪ وزنی آب و هوای داغ، و (d) WEPCSN با ۰/۵ درصد وزنی خاک رس و ۹/۲ درصد وزنی آب و حمام روغن [۹].



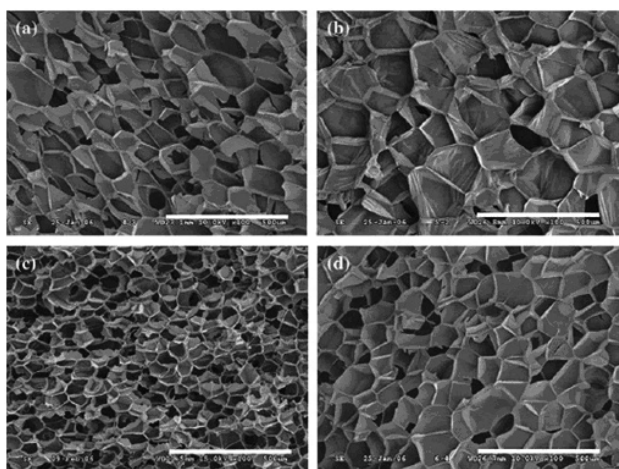
شکل ۱۱- ریزنگار SEM اسفنج PS، WEPS با ۷/۶٪ وزنی آب و عامل انبساطی دوم CO_۲ با فشار اشباع ۱۳/۸ MPa و دمای اشباع ۲۵ °C، دمای انبساط ۱۳۵ °C (حمام روغن)، زمان اسفنج شدن ۱ دقیقه [۹].

سوی دیگر دمای بالا که برای انبساط مناسب است (در اینجا ۱۳۵ °C) می تواند سبب فرار CO_۲ به خارج دانه ها شود که سبب سطح بیرونی ضخیم خواهد شد [۹].

امکان استفاده از CO_۲ برای ساخت اسفنج با اکستروژن برای انبساط

هسته زایی بخارات آب بر سطح رس تشکیل شده اند [۹]. در تلاش برای تولید اسفنج با نسبت انبساط بالاتر و چگالی پایین تر، از CO_۲ به عنوان عامل انبساطی دوم برای WEPS / WEPCSN استفاده شده است. در حضور دو عامل انبساطی آب و CO_۲، انتظار می رود اسفنج با ساختار دو کیفیتی (حتی برای دانه های بدون خاک رس) (شکل ۱۱) تشکیل شود. به جای رسیدن به نسبت انبساط بالا، در اسفنج های تهیه شده با این روش، ناحیه پوسته ای اسفنج نشده ضخیمی (۰/۵ mm) تشکیل می شود که سبب ایجاد چگالی توده بسیار بالا (۰/۷ g/cm^۳) خواهد شد [۹].

مشکل فنی برای دستیابی به انبساط مؤثر، متأثر از نبودن دمای مناسب اسفنج شدن برای آب و CO_۲ است. برای PS سنتز شده در این مطالعه (M_w = ۲۳۷ kg/mol)، دمای کمتر از ۱۲۰ °C برای ایجاد فشار بخار بالای آب برای انبساط زمینه ویسکوز PS کافی به نظر نمی رسد، از



شکل ۱۲- ریز نگار اسفنج PS در شرایط انبساط نوبتی با CO_2 در MPa 13.8 و 120°C (مقیاس $500\ \mu\text{m}$). (a) PS (بدون حفره) $\rho = 0.07\ \text{cc/g}$ و $500\ \mu\text{m}$ ، (b) WEPS با $0.35\ \text{cc/g}$ و $76\ \mu\text{m}$ ، (c) PS $0.35\ \text{cc/g}$ و $5\ \mu\text{m}$ وزنی خاک رس (بدون حفره) $\rho = 0.181\ \text{cc/g}$ و (d) WEPSCN $0.35\ \text{cc/g}$ و $9.2\ \mu\text{m}$ وزنی خاک رس و $0.35\ \text{cc/g}$ [۹].

چگالی توده $0.98\ \text{g/cc}$ ، ضریب هدایت حرارتی برابر با $0.68\ \text{K/m/mW}$ از خود نشان میدهد. اسفنج حاصل از روش انبساط نوبتی WEPSCN با چگالی بسیار پایین $0.32\ \text{g/cc}$ دارای هدایت حرارتی بسیار پایین و برابر با $0.18\ \text{K/m/mW}$ بوده است. نتایج هدایت سنجی وابستگی یکنواختی به چگالی توده از خود نشان داده است. در محدوده بسیار پایین چگالی، هدایت به چگالی توده حساستر است (شکل ۱۳). در روشهای تولید سنتی، اسفنج با چگالی بسیار پائین (کمتر از $0.05\ \text{g/cc}$)، نیازمند سامانه خلا پر هزینه‌ای است. روش حاضر سبب حذف نیاز به سرمایه چند میلیون دلاری در خط تولید اسفنج می‌شود. علاوه بر آن، با استفاده از این روش، عوامل انبساطی قبلی مانند کلروفلورو کربنها و هیدروکلروفلورو کربنها می‌توانند کاملاً با ترکیب ارزان و بیضرر برای محیط زیست CO_2 جایگزین شوند [۹].

۵- سنتز WEPS با استفاده از نشاسته

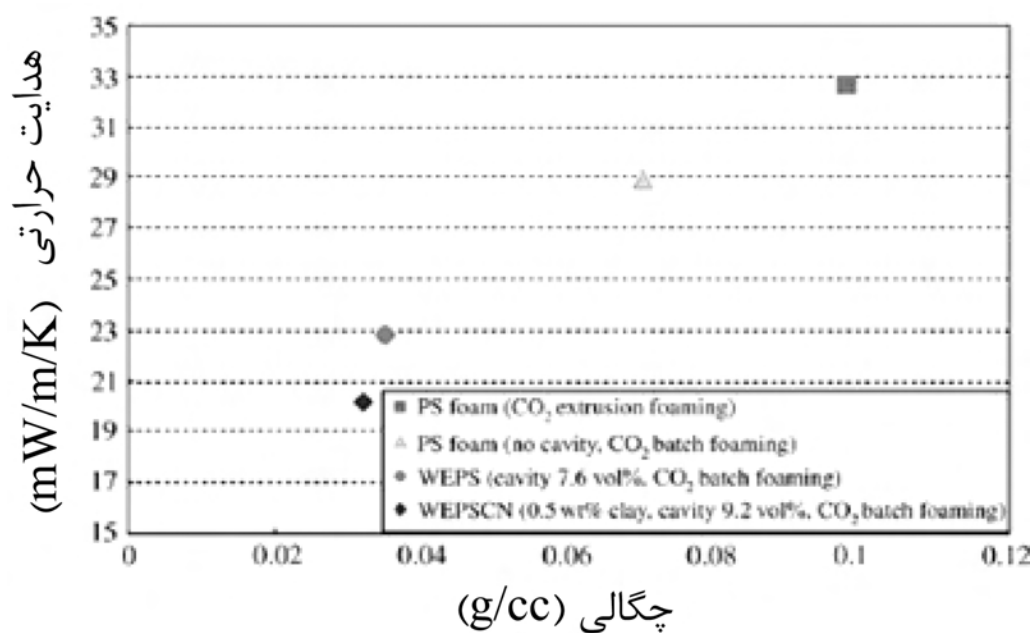
برای قرار دادن آب در زمینه پلیمری میتوان از یک ترکیب محلول در آب یا پلیمر قابل تورم استفاده کرد. این ترکیب در زمینه پلی استایرن پخش میشود و آب جذب این ترکیب شده و در زمینه قرار می‌گیرد. برای این منظور نشاسته به عنوان پلیمر طبیعی انتخاب شده است [۱۰].

منبع اصلی نشاسته تجاری ذرت، گندم، سیب زمینی و برنج است. نشاسته به طور کلی از دو پلیمر آمیلاز، که مخلوطی از پلی ساکاریدهای ترکیب

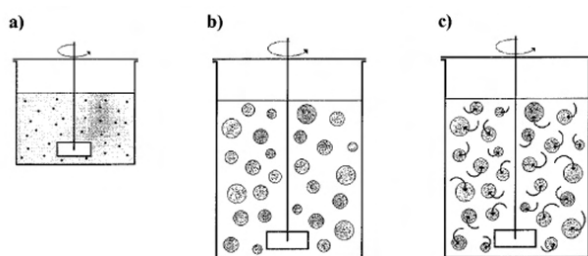
دانه‌های PS، با استفاده از اکسترودر تک پیچ بررسی شده است. با در نظر گرفتن فشار بالای ایجاد شده در داخل اکسترودر و محصور بودن مذاب پلیمر توسط پیچ و سیلندر اکسترودر، انتظار می‌رود طی فرایند اکستروژن، آب داخل پلیمر نگه داشته شود. این نکته با توجه به وجود ساختار دو کیفیتی اسفنج و نسبت انبساط بالاتر نسبت به اسفنج حاصل از PS خالص تأیید می‌شود. برای امتحان وجود عامل انبساطی کمکی آب و اجتناب از بر هم کنش خاک رس، فقط از WEPS برای تهیه اسفنج با اکستروژن استفاده شده است. وجود دو عامل انبساطی، سبب ساختار سلولی دو کیفیتی در WEPS میشود. ساختار سلول در اسفنج WEPS حاصل از اکستروژن مشابه اسفنج حاصل از هوای داغ یا حمام روغن است. برای تولید اسفنج با چگالی پائین برای عایق‌بندی، اکسترودر با دای صفحه‌ای مطلوبتر است. که امکان تولید اسفنج با چگالی پائین از دانه‌های WEPS را امکان پذیر می‌سازد [۹].

دانه‌های PS و (PS-خاک رس) به روش مشابه ولی بدون قطره‌های آب درون دانه‌ها (یعنی بدون حفره) پلیمریزه شده‌اند. انبساط با CO_2 به صورت یک مرحله‌ای انجام شده است. چهار نمونه در شرایط یکسان منبسط شده‌اند: (a) PS، (b) WEPS خشک شده ($7/6\%$ حجمی حفره آب)، (c) PS (0.5% وزنی رس)، و (d) WEPSCN خشک شده (0.5% وزنی رس و $9/2\%$ درصد حجمی حفره آب). نتایج شکل شناسی اسفنجها در شکل ۱۲ آورده شده است [۹]. وجود حفره‌های آب سبب بزرگتر شدن اندازه سلولها و کاهش چگالی اسفنج می‌شود. با وجود $7/6\%$ درصد حجمی حفره، چگالی اسفنج از $0.7\ \text{g/cc}$ به $0.35\ \text{g/cc}$ کاهش پیدا کرده است. اضافه کردن خاک رس در فرمولاسیون، اثر دوگانه بر شکل شناسی اسفنج و عملکرد عایق‌بندی اسفنج دارد. اثرات هسته‌زایی می‌تواند منجر به اسفنج با شکل شناسی نامطلوب (اندازه ذرات کوچکتر) و چگالی نامطلوب (چگالی توده بالاتر) شود. با وجود این، اثرات هسته‌زایی خاک رس میتواند با اثر بزرگ شدن سلول به دلیل حضور حفره‌های آب در WEPSCN تعدیل شود. در مقایسه با اسفنج PS خالص (شکل ۱۲(a)) اثر هسته‌زایی خاک رس به طور قابل توجهی سبب کاهش اندازه سلولها و افزایش چگالی سلولها می‌شود. با اینکه سلولهای بیشتری در مقایسه با PS ایجاد شده (شکل ۱۲(a) و (b))، اندازه حبابها در حدود $100\ \mu\text{m}$ است و چگالی توده اسفنج $0.32\ \text{g/cc}$ است که بسیار پایین‌تر از حالت مشابه با خاک رس است [۹].

از نظر هدایت حرارتی اسفنجهای تهیه شده، اسفنج PS اکستروژن شده با



شکل ۱۳- هدایت حرارتی اسفنجها در ۴۰ °C [۹].



شکل ۱۴- مراحل تهیه WEPS با نشاسته. (a) پیش پلیمر شدن توده های مخلوط (استایرن/نشاسته) (b) توزیع مخلوط پیش پلیمر شدن در آب و (c) جذب آب به نشاسته های محبوس در زمینه پلی استایرن طی پلیمر شدن تعلیقی. • = نشاسته، O = پلی استایرن، → = جذب آب به نشاسته های محبوس [۱۰].

انبساطی جایگزین پنتان شود، با استفاده از نشاسته در زمینه پلیمری قرار می گیرد [۱۰].

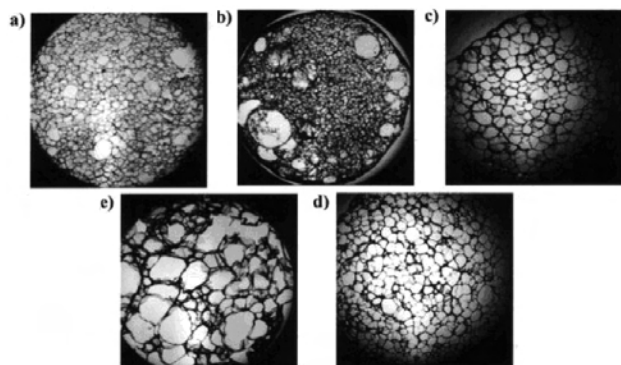
روش سنتز WEPS با استفاده از نشاسته شامل مراحل زیر می باشد: (الف) پیش پلیمر شدن مخلوط (استایرن / نشاسته) تا ۳۰٪ تبدیل (شکل (a) ۱۴)، در این حالت گر انرژی زمینه افزایش مییابد و ائتلاف ذرات نشاسته تا حد امکان محدود می شود.

(ب) توزیع مخلوط پیش پلیمر شده استایرن / نشاسته در آب حاوی پایدار کننده تعلیق مناسب (شکل (b) ۱۴).

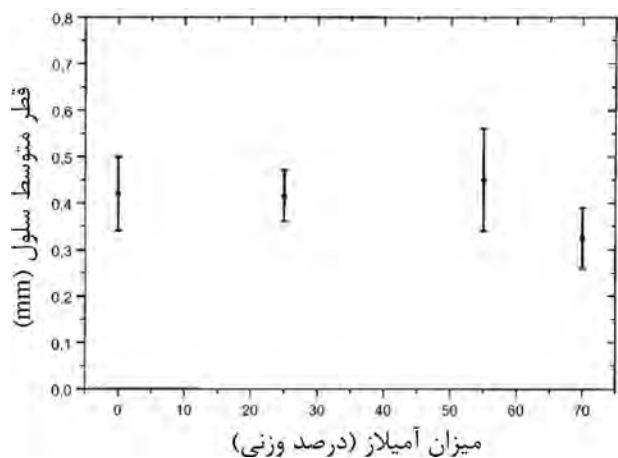
شده با واحدهای D- گلوکز که دارای شاخه های α -1-4 گلیسیدی است، و آمیلوپکتین، که مخلوطی از پلی ساکاریدهای شاخه دار واحدهای D- گلوکز با شاخه های α -1-4 گلیسیدی در ناحیه خطی و شاخه های α -1-6 گلیسیدی در نقاط شاخه های است، تشکیل شده است. وزن مولکولی آمیلاز بین ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰۰ گرم بر مول است و آمیلوپکتین دارای وزن مولکولی چند میلیون گرم بر مول است. آمیلاز حدود ۲۰ تا ۲۵ درصد وزنی دانه های نشاسته را تشکیل می دهد. البته نمونه هایی هم وجود دارد که بیشتر شامل آمیلوپکتین است و یا نمونه هایی دارای ۵۰ تا ۸۰ درصد وزنی آمیلاز هستند [۱۰].

نشاسته به عنوان پلیمر طبیعی با بسیاری از پلیمرهای سنتزی امتزاج ناپذیر است. این ناسازگاری سبب تجمع^۱ دانه های نشاسته در زمینه پلیمر سنتزی و کارکرد بسیار ضعیف این مواد می شود. ایجاد گروه های قطبی روی زنجیر پلیمر سنتزی سبب بهبود خواص می شود. این کار سبب برهم کنش مثبت بین دو جزء می شود. یک روش، اختلاط نشاسته با کوپلیمر استایرن- مالئیک انیدرید (SMA) است. گروه انیدریدی کوپلیمر برهم کنش خوبی با گروه هیدروکسی نشاسته دارد که سبب پایداری شکل شناسی چند ناحیه ای^۲ می شود. وقتی آب به عنوان عامل

1. Agglomeration
2. Multi-domain



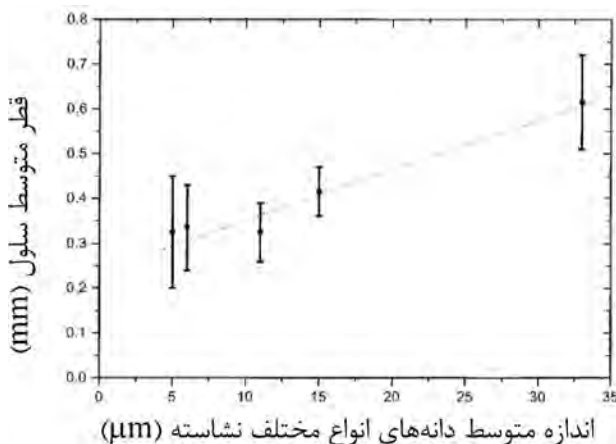
شکل ۱۶- الگوی شکل شناسی اسفنج نمونه‌ها با انواع گوناگون نشاسته. (a) نشاسته برنج (اندازه متوسط ذرات $5 \mu\text{m}$), (b) نشاسته گندم (اندازه متوسط ذرات $6 \mu\text{m}$), (c) نشاسته ذرت با مقدار آمیلاز بالا (70% وزنی) (اندازه متوسط ذرات $11 \mu\text{m}$), (d) نشاسته ذرت (اندازه متوسط ذرات $15 \mu\text{m}$), و (e) نشاسته سیب زمینی (اندازه ذرات $33 \mu\text{m}$) [۱۰].



شکل ۱۷- وابستگی قطر متوسط سلولهای اسفنج به مقدار آمیلاز نشاسته ذرت [۱۰].

نشاسته ذرت حاوی 70% وزنی آمیلاز، ذرات کوچکتری بدست می‌آید. دلیل این مطلب میتواند اندازه کوچک ذرات و پایداری حرارتی بالاتر نشاسته ذرت با آمیلاز بیشتر باشد. این نشاسته (70% وزنی آمیلاز) در برابر تورم مقاومتر و دارای ساختار بلورین مقاومتری در برابر تخریب با آب داغ در مقایسه با نشاسته‌های معمولی است. برای تخریب کامل این ساختار دمای بالاتر از 140°C نیاز است. تغییرات قطر متوسط سلولهای اسفنج با مقدار آمیلاز موجود در نشاسته ذرت در شکل (۱۷) نشان داده شده است.

بنابر این اثر نوع نشاسته (و اندازه ذرات) بر شکل شناسی اسفنج قابل



شکل ۱۵- وابستگی قطر متوسط سلول اسفنج به اندازه متوسط ذرات نشاسته [۱۰].

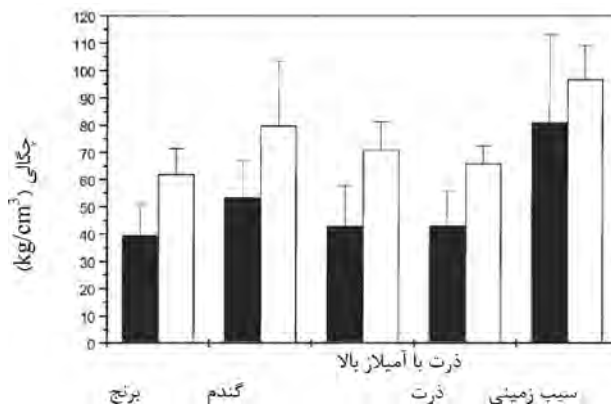
(ج) ادامه پلیمر شدن تعلیقی تا کامل شدن درصد تبدیل. در اینجا آب به طور مستقیم جذب نشاسته محبوس^۱ می‌شود (شکل (c) (۱۴) [۱۰]. WEPS با استفاده از انواع مختلف نشاسته (ذرت، گندم، سیب زمینی و برنج) و غلظتهای مختلف از ۱ تا 40% وزنی تهیه شده است. تا غلظت 15% وزنی نشاسته، دانه‌ها به حد کافی سفت هستند و انبساط پذیری مناسبی نشان می‌دهند. در مقادیر نشاسته بالاتر از 15% دانه‌ها ترد یا پودری بوده و انبساط آنها مشکل‌تر است. بهترین نتایج در مقدار 5% وزنی نشاسته بدست آمده است. در این غلظت مقدار آب جذب شده حدود ۸ تا 10% وزنی است که مقدار بهین‌های است.

اندازه سلولها علاوه بر فرمولاسیون و روش پیش انبساط، به آب موجود در زمینه پلی استایرن نیز بستگی دارد. آب موجود در زمینه پلیمری وابسته به اندازه ذرات و نوع نشاسته استفاده شده می‌باشد (شکل ۱۵). اندازه ذرات بزرگتر نشاسته سبب بزرگتر شدن اندازه سلولها می‌شود. شکل شناسی های گوناگون در شکل (۱۶) آورده شده است. این مشاهدات تایید کننده این اندیشه است که اندازه ذرات کوچکتر نشاسته شکل شناسی بهتری ایجاد می‌کند. چون تعداد بیشتری از خوشه‌های کوچکتر حاوی آب در زمینه پلیمر با مقدار مشابه از نشاسته وجود خواهد داشت. نامنظم بودن سلولها به دلیل ائتلاف ذرات نشاسته (به ویژه برنج و گندم) یا توزیع اندازه ذرات پهن (به ویژه سیب زمینی) می‌باشد [۱۰].

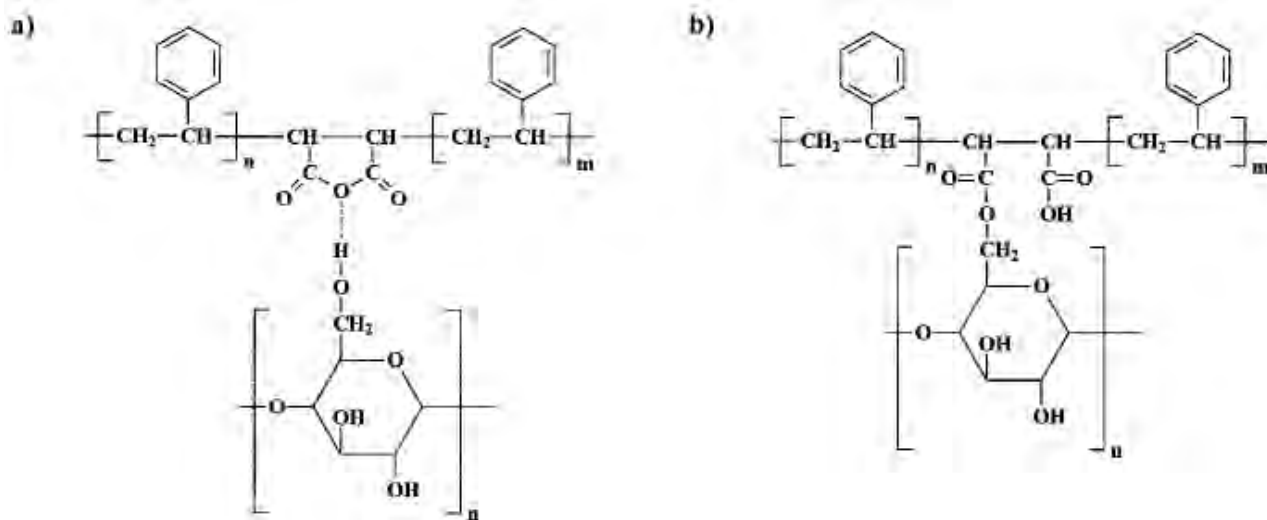
نتایج نشان داده شده در شکل (۱۶) بیانگر این است که با استفاده از

1. Inclusion

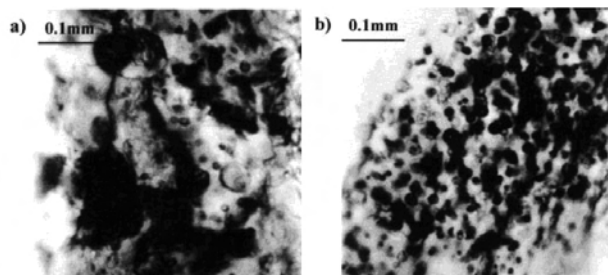
دانه‌های پیش منبسط شده زیاد تحت تاثیر قرار نمی‌گیرد. استفاده از نشاسته با اندازه ذرات کوچک شکل شناسی اسفنج را بهبود می‌بخشد. اما این ذرات، هنگام تورم با آب در مراحل پلیمر شدن تمایل به ائتلاف دارند. همچنین بخشی از این ذرات می‌توانند از سیستم پلیمر شدن خارج شوند که منجر به شکل شناسی نامنظم اسفنج می‌شود. برای مقابله با این مشکل از مالئیک انیدرید به عنوان سازگار کننده استفاده می‌شود. مالئیک انیدرید با غلظت ۰/۵٪ وزنی استایرن، به طور مستقیم به مخلوط پلیمر شدن اضافه شده و با استایرن کوپلیمریزه می‌شود. اثر سازگارسازی می‌تواند ناشی از واکنش (استری شدن) یا برهم کنش (پیوند هیدروژنی) گروه حلقوی انیدرید کوپلیمر با گروه هیدروکسی درشت مولکول نشاسته باشد (شکل (۱۹)) [۱۰].



شکل ۱۸- تأثیر روش پیش انبساط و نوع نشاسته روی چگالی توده دانه‌های پیش منبسط شده. پیش انبساط در میدان الکتریکی بسامد بالا، و (□) پیش انبساط در هوای داغ [۱۰].



شکل ۱۹- ساختار محصول تشکیل شده بر اثر سازگارسازی. (a) برهم کنش نشاسته و کوپلیمر استایرن- مالئیک انیدرید با پیوند هیدروژنی، (b) نشاسته پیوندی با کوپلیمر استایرن- مالئیک انیدرید از طریق واکنش استری شدن [۱۰].



شکل ۲۰- الگوی توزیع نشاسته در دانه‌های منبسط نشده. (a) نشاسته با زمینه پلی استایرن سازگار نشده، (b) نشاسته با زمینه سازگار شده پلیاستایرن حاوی ۰/۵٪ وزنی مالئیک انیدرید [۱۰].

صرف نظر نیست، ولی این عامل اثر مشخصی بر روی چگالی دانه‌های پیش منبسط شده ندارد، و تفاوت اندک مشاهده شده می‌تواند ناشی از تفاوت در توزیع اندازه دانه‌های نشاسته و تا حدی مقادیر مختلف آب موجود در دانه‌ها باشد.

روش پیش انبساط تاثیر زیادی روی چگالی دانه‌های پیش منبسط شده دارد. انبساط در میدان الکتریکی با بسامد بالا سبب کاهش چگالی دانه‌های پیش منبسط شده می‌شود (شکل (۱۸)). همچنین روش پیش انبساط تاثیر زیادی روی چگالی اسفنج دارد، با این وجود شکل شناسی

اثر سازگاری، پایداری مناسب و توزیع خوب ذرات نشاسته به روشنی در تصاویر SEM دانه‌های پیش منبسط شده حاوی مالئیک انیدرید و بدون آن مشاهده می‌شود (شکل (۲۰)).

اثر مثبت سازگاری و توزیع منظم نشاسته سبب تصحیح متوسط اندازه سلول اسفنج نشده است ولی نظم اسفنج بهبود یافته است. بهبود نظم اسفنج تأیید کننده این اندیشه است که توزیع منظم و جذب ذرات نشاسته تعیین کننده توزیع منظم سلولها می‌باشد [۱۰].

۶- نتیجه‌گیری

پلیمر شدن تعلیقی سنتی را میتوان برای تهیه دانه‌های WEPS به کار برد. برای پایداری تعلیق مرحله پیش پلیمر شدن تا درصد تبدیل حدود ۴۰-۶۰٪ ضروری است. برای نمونه‌های تهیه شده با AOT به عنوان ماده فعال سطحی، در سامانه حاوی HEC به عنوان پایدار کننده تعلیق، غلظت بحرانی AOT در حدود ۱٪ وزنی کل مخلوط است. در مقادیر بالاتر از این غلظت به دلیل انتقال AOT از مخلوط واکنش به محیط تعلیق احتمال ناپایداری تعلیق وجود دارد.

همچنین نوع و غلظت پایدار کننده تعلیق و هندسه راکتور اثر مهمی بر پایداری تعلیق و توزیع اندازه دانه‌ها دارد. طی فرایند پلیمر شدن توده‌ای، کپسولی شدن مقداری از آب (محیط تعلیق) اجتناب ناپذیر است. با طولانی شدن پیش پلیمر شدن (کاهش نفوذپذیری آب در زمینه (استایرن/PS) این آب اضافی کم می‌شود. نمونه‌های حاوی کوپلیمر آمفیفیل و نمونه‌های حاوی PPE در زمینه، به کپسولی کردن محیط تعلیق حساسترند. اگر درصد تبدیل پیش پلیمر شدن کافی نباشد حتی میتوان به ۲۰٪ آب اضافی هم دست یافت.

نانوکامپوزیت PS قابل انبساط با آب-رس با روش پلیمر شدن تعلیقی سیستم امولسیون معکوس آب در روغن قابل سنتز است. با استفاده از آب به عنوان حامل، خاک رس بدون ماده فعال سطحی به دانه‌های پلیمری متصل می‌شود. اضافه کردن خاک رس می‌تواند آب بیشتری را در طی سنتز در داخل دانه‌ها نگه دارد که سبب کاهش اتلاف آب در هنگام نگهداری می‌شود.

انبساط دانه‌ها با CO_2 ، روش جایگزین برای انبساط WEPS/WEPCN تولید شده با محتوای آب کمتر است. وجود حفره‌های آب به طور قابل توجهی اندازه سلولها را افزایش میدهد که سبب کاهش

چگالی و هدایت حرارتی اسفنج می‌شود.

استفاده از خاک رس سبب جلوگیری از اتلاف آب طی فرایند انبساط می‌شود و در نتیجه اسفنج با چگالی بسیار پایینتر و عملکرد عایقندی مناسبتری به دست می‌آید. با استفاده از خاک رس می‌توان ضخامت دیواره سلول را کاهش داد و به ساختاری باز برای سلولها رسید.

توزیع ذرات نشاسته در زمینه پلی استایرن با استفاده از سازگار سازی با مالئیک انیدرید بهبود می‌یابد. اندازه متوسط سلول اسفنج دانه‌های پیش منبسط شده WEPS وابسته به نوع نشاسته استفاده شده در فرمولاسیون و بویژه توزیع اندازه ذرات است.

با استفاده از روش پیش انبساط مناسب چگالی اسفنج بدست آمده بهبود می‌یابد. امکان بهبود همزمان شکلشناسی اسفنج و چگالی آن سبب می‌شود که WEPS در همه موارد مصرف EPS قابل استفاده شود.

مراجع

- [1] C. Forman, RP-120X Polymeric Foams, Business Communication Co., 2001.
- [2] A. L. Brody and K. S. Marsh, Encyclopedia of Packaging Technology, second edition. Wiley-Interscience, New York, 1997.
- [3] C. J. Babley, Control of voc emissions from polystyrene foam manufacturing, EPA-450/3-90-020. U.S. Office of Air Quality and Standards, 1990.
- [4] A. Gietl and H. Hönl, Kunststoffe Plast Europe, Vol. 91. Hanser, München, 2001.
- [5] E. A. Snijders, Water expandable polystyrene (WEPS): computational and experimental analysis of bubble growth, Eindhoven University of Technology, Ph.D thesis, 2003.
- [6] J. J. Crevecoeur, Water Expandable Polystyrene, Eindhoven University of Technology, Ph.D thesis, 1997.
- [7] J. J. Crevecoeur, L. Nelissen, P. J. Lemstra, "Water expandable polystyrene (WEPS) Part 1. Strategy and procedures", Polymer 40 (1999) 3685-3689.
- [8] J. J. Crevecoeur, L. Nelissen, P. J. Lemstra, "Water expandable polystyrene" (WEPS) Part 2. In-situ synthesis of (block) copolymer surfactants, Polymer 40 (1999) 3691-3696.
- [9] J. Shen, X. Cao, L. J. Lee, "Synthesis and foaming of water expandable polystyrene-clay nanocomposites (WEPCN)", Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The Ohio State University, Ph.D thesis, 2006.
- [10] J. Pallay, P. Kelemen, H. Berghmans, D. V. Dommelen, "Expansion of polystyrene using water as the blowing agent", Laboratory for Polymer Research, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, Ph.D thesis, 1999.