

# بررسی فرایندهای ناپیوسته اسفنجی شدن پلی استایرن و پلی متیل متاکریلات

حمیدرضا عظیمی\*

استادیار مهندسی پلیمر، دانشگاه مراغه

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۲/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۱/۲۶

پیام نگار: h\_azimi@maragheh.ac.ir

## چکیده

در این تحقیق، بعد از توضیح مراحل اسفنجی شدن بسیار و مباحث نظری آن، به بررسی مطالعات مختلف پیرامون فرایند اسفنجی شدن پلی استایرن و پلی متیل متاکریلات، با بهره‌گیری از عوامل پفزای متفاوت پرداخته شده است. یکی از روش‌های معمول بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌های نهایی اسفنج، روش میکروسکوپی الکترونی دینامیکی است. اما این روش اطلاعات دقیقی مرتبط با مراحل اسفنجی شدن بسیار در اختیار قرار نمی‌دهد. بنابراین، ابزار جدیدی مورد نیاز است تا به کمک آن بتوان اطلاعاتی راجع به تشکیل یاخته، رشد و به هم چسبیدن سلول به دست آورد. برای این منظور در این تحقیق روش جدیدی به نام فناوری مشاهده‌ای برای مطالعه و بررسی دینامیک فرایند ناپیوسته اسفنجی شدن معرفی شده و مطالعات مرتبط با در نظر گرفتن پارامترهای مختلف عملیاتی، مورد مطالعه قرار گرفته است. در نهایت، مشخص شد که متغیرهایی مانند دما، فشار و زمان اسفنجی شدن تاثیر بسزایی در فرایند و نیز کیفیت محصول تولیدی دارد.

**کلیدواژه‌ها:** پلی استایرن، پلی متیل متاکریلات، فرایند اسفنجی شدن، روش مشاهده‌ای

## ۱. مقدمه

مختلفی وجود دارد که در زیر به برخی از آنها اشاره شده است [۱]:

۱. انبساط ساده و تبخیر گازهای با نقطه جوش پایین در مذاب‌های بسیاری.
۲. تخریب گرمایی عوامل پفزای شیمیایی، تولید گازها توسط گرم کردن یا واکنش‌های گرمازا.
۳. تزریق گازها در مذاب‌های بسیاری، محلولها و یا محلولهای تعلیقی که از طریق واکنش‌های کاتالستی و یا سرد کردن و یا هر دو، سخت شده‌اند.

### ۱.۱ عوامل پفزا

عوامل پفزا، به منظور ایجاد یاخته در مواد بسیاری و به تبع آن تشکیل اسفنجها بسیاری به کار می‌روند. این مواد به دو دسته عوامل

اسفنجهای پلیمری، اجسامی دو فازی‌اند که فاز پلاستیک آنها ساختاری جامد و فاز گازی در نقش پرکننده است. اسفنجهای بسیاری اغلب در قالب ساختارهای یاخته باز و یاخته بسته و با اندازه یاخته‌های زیر میکرون (فوم‌های میکرویاخته‌ای)، یا با اندازه‌های بسیار کوچکتر تولید می‌شوند. چگالی اسفنج در حدود یک صدم بسیار پایه است. اسفنجها کاربردهای بسیاری در صنعت مبلمان، وسایط نقلیه سنگین، صنایع بسته‌بندی، لوازم ورزشی و مانند آنها دارند. ماتریس (قالب) بسیاری در اسفنجها بیشتر ترموپلاست‌ها (موادگرمانرم) هستند. به منظور تولید یک اسفنج فرایندهای

\* مراغه، دانشگاه مراغه، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

حباب و یا یک بلور از مایع باشد. در این فرایند دو جنبه بسیار مهم در معرض توجه‌اند: الف. ترمودینامیک هسته گذاری که انرژی لازم برای تشکیل یک هسته بحرانی (خوشه مولکولی) را مورد توجه قرار می‌دهد، و ب. سینتیک تشکیل این هسته بحرانی که طی آن تعداد هسته‌های بحرانی تشکیل شده بر واحد حجم و بر واحد زمان مشخص می‌شود. هسته گذاری (تشکیل حباب ریزیاخته‌ای) در ضمن یک فرایند افت فشار سریع اتفاق می‌افتد. مقادیر گاز اضافی در مذاب بسیاری تعداد حفره‌های زیادی را ایجاد خواهد کرد. بنابراین، تعیین مقداری از عوامل پف‌زا که در بسپار می‌توانند حل شوند (حلالیت) تحت شرایط فرایند بسیار مهم است. انرژی آزاد سیستم به سه طریق تشکیل حبابها، نفوذ به درون حفره‌ها، و رشد و نفوذ به خارج بسپار کاهش پیدا می‌کند. در طول فرایند، افت فشار حلالیت گاز در بسپار بنابر قانون هنری<sup>۱</sup> کاهش می‌یابد، به طوری که فرایند رشد حباب بواسطه نفوذ پیوسته گاز از ماتریس بسپاری به درون یاخته صورت می‌گیرد. پارامترهایی چون گرانشی، ضریب نفوذ، غلظت گاز و تعداد حبابهای تشکیل شده در دینامیک رشد موثرند. وقتی سلولها به هم می‌چسبند، خواص مکانیکی، گرمایی، و دیگر خواص اسفنج نهایی از بین می‌رود. برای جلوگیری از زایل شدن خواص، این فرایند، باید کنترل شود. در این فرایند، فیلم نازک بین حبابها گسسته می‌شود که علت گسستگی نا یکنواخت بودن این فیلم در فصل مشترک حبابهاست [۱۶-۱۴].

یکی از روشها برای بررسی نمونه‌های اسفنج نهایی، استفاده از روش میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۲</sup> است، به طوری که تشکیل یاخته‌ها (هسته‌گذاری) با شمارش تعداد یاخته‌ها در تصاویر SEM امکان‌پذیر است. اما این روش اطلاعاتی در ارتباط با اندازه حباب‌های اولیه، رشد و به هم چسبیدن حبابها در اختیار قرار نمی‌دهد. بنابراین، دانستن اینکه در حین فرایند اسفنجی شدن، دقیقاً چه اتفاقی می‌افتد، با استفاده از روش SEM ممکن نیست. به‌واسطه این‌که استفاده از روش SEM اطلاعات جامعی را در این مورد می‌دهد که در خلال فرایند اسفنجی شدن دقیقاً چه اتفاقی می‌افتد؛ ابزار جدیدی مورد نیاز است تا به کمک آن بتوان اطلاعاتی راجع به تشکیل یاخته، رشد و به هم چسبیدن آن به‌دست آورد. برای این منظور، در سالهای اخیر از فناوری مشاهده‌ای<sup>۳</sup> در فرایندهای مختلف

پف‌زای شیمیایی و فیزیکی دسته‌بندی می‌شوند. عوامل پف‌زای شیمیایی در نتیجه یک واکنش شیمیایی مانند تجزیه گرمایی و یا واکنش با دیگر اجزا در مخلوط بسپاری، گاز آزاد می‌کنند. نمک‌های غیرآلی مانند کربنات آمونیم یا کربنات فلزات آلکالی و ترکیبات آلی مانند آزو و دی‌آزو، توانایی آزادسازی گاز در بالای دمای تجزیه خود را دارند. این دما باید نزدیک به دمای ذوب یا نقطه نرمی بسپار باشد. عوامل پف‌زای فیزیکی، گاز را در نتیجه تغییری در حالت فیزیکی (تبخیر یا تصعید) در دمای بالا یا فشار کاهش‌دهنده تولید می‌کنند [۹-۲]. صرف‌نظر از نوع، بر عامل پف‌زا باید شرایط زیر را داشته باشد:

- آزاد سازی گاز در محدوده دمایی و زمانی قابل کنترل؛
- فقدان اثر مخرب بر پایداری و خواص فرایندی بسپار؛
- ایمن و قابل قبول بودن از نظر مباحث زیست‌محیطی؛
- ارزانی.

## ۲.۱. پلاستیک‌های اسفنجی تجاری

اسفنجی شدن بیشتر بسپارهای تجاری در مطالعات مختلف گزارش شده است [۱۰ و ۲]. پلی‌استایرن (PS)، یکی از بسپارهای عمده است که تولید آن به شکل دانه‌ای در حدود ۱۰ میلیون تن در سال است. بخش عمده‌ای از تولید سالانه این بسپار (۱۵ تا ۲۰ درصد وزنی) به عنوان اسفنج‌های کم چگالی به کار می‌رود [۱۱]. ترکیب ویژگی‌هایی چون ارزانی، خواص عایق گرمایی خوب، مقاومت عالی در برابر آب و چگالی خیلی پایین، باعث می‌شود این اسفنج‌های یاخته بسته برای طیف وسیعی از کاربردها مانند بسته‌بندی، ساختمان‌سازی و عایق کاری به کار گرفته شوند [۱۲]. تعدادی از فرایندها برای تولید اسفنج‌های پلی‌استایرنی توسعه یافته‌اند که از جمله مهمترین آنها، فرایند اکستروژن مستقیم برای تولید صفحات انبساط یافته، و تهیه دانه‌های قابل انبساط (یا دانه‌ها) هستند [۱۵-۱۳].

## ۲. مباحث نظری

فرایند اسفنجی شدن شامل مراحل از این قرار است: تشکیل سلول (حباب) و رشد آن، به طوری که هر یک از این مراحل می‌تواند ریخت‌شناسی و در نهایت، ساختار فوم نهایی را تحت شعاع قرار دهد. هسته‌گذاری عبارت است از فرایندی که در طی آن جدایش فازی اتفاق می‌افتد. این جدایش فاز می‌تواند بر اثر تشکیل یک

1. Henry  
2. Scanning Electron Microscopy (SEM)  
3. Visual

که مرحله تزریق عامل پفزا (پنتان) است، مواد موجود تحت جریان ثابتی از گاز نیتروژن که به منظور تثبیت فشار استفاده می‌شود، به واکنشگاه وارد می‌شوند. در ضمن، به‌کارگیری گاز نیتروژن در واکنشگاه به خاطر جلوگیری از تبخیر آب به‌واسطه کاهش فشار در طول فرایند نیز هست. در این حالت، دما تا ۱۰۵ درجه سلسیوس بالا برده می‌شود و سرانجام به ۱۲۰ درجه می‌رسد و به مدت ۴ ساعت ثابت نگه داشته می‌شود. بعد از تزریق پنتان، دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) بسیار اندکی کاهش می‌یابد و همین امر ممکن است باعث چسبیدن ذرات به یکدیگر شود، بنابراین، عامل پایدارکننده در این مرحله به واکنشگاه اضافه می‌شود. در پایان این مرحله، ذرات قابل انبساط PMMA سنتز و مطابق قبل در اندازه‌های مختلف تهیه می‌شوند. در مرحله سوم، نمونه‌های قابل انبساط در حمام روغن گلیسرین داغ در دما و زمانهای مختلف قرار داده، با آب سرد و در آخر خشک می‌شوند.

با افزایش زمان اسفنجی شدن اندازه حباب‌های گاز به‌واسطه تبخیر پنتان بزرگتر می‌شود و نیز دیواره یاخته‌ها در ساختار دانه‌ها نازک تر می‌شود و شکل کروی یاخته‌ها به شکل پلی هیدرال تبدیل می‌شود. همچنین، با افزایش دما چگالی کاهش می‌یابد؛ علت این امر آن است که با زیادتر شدن دما، گاز تولید شده درون ماتریس بسیاری به‌واسطه تبخیر پنتان بیشتر و اندازه سلول‌ها بزرگتر می‌شود و در نتیجه چگالی اسفنج کاهش پیدا می‌کند. با توجه به تصاویر SEM مشخص شده است که با افزایش دما، دیواره یاخته‌ها در ساختار داخلی نازک‌تر و در طول انبساط اندازه ذره بزرگتر می‌شود و شکل سلول‌ها از حالت کروی به شکل پلی هیدرال تبدیل و سرانجام دیواره یاخته‌ها شکسته می‌شود. شکستگی یاخته‌ها به‌واسطه کاهش گرانروی پلیمر با افزایش دما اتفاق می‌افتد. در نهایت مقایسه ای بین ریخت‌شناسی پلی استایرن انبساطی و پلی متیل متاکریلات انبساطی انجام گیرد و مطابق که در شکل (۱) دیده می‌شود، یکنواختی یاخته‌ها در پلی متیل متاکریلات انبساطی به علت کمبود عوامل هسته زا نسبت به پلی استایرن انبساطی است [۱۷].

در کار تحقیقاتی مشابه، فرایند ناپیوسته اسفنجی شدن ذرات PMMA بررسی و مشخص شده است که اندازه ذرات اسفنجی شده PMMA با افزایش دما و فشار اشباع افزایش پیدا می‌کند و نیز ساختار یاخته‌ای باز در هسته ذرات مشاهده شده است. کاربرد این نوع اسفنج‌ها بیشتر در بسته‌بندی داروست [۱۸]. در مطالعه دیگری،

مانند فرایندهای ناپیوسته، اکستروژن و تزریق، برای مطالعه فرایند اسفنجی شدن استفاده شده است که در آن علاوه بر مشکلات مربوط به کنترل همزمان پارامترهای مختلف در طول فرایند، مسائل درگیر در تشکیل و رشد حبابها نیز وجود دارد. بهره‌گیری از این مجموعه در واقع نوعی شبیه‌سازی تجربی است، به‌طوری که پارامترهای تجربی و آزمایشگاهی در یک آزمایش پیچیده کنترل شده و نتایج به راحتی تجزیه و تحلیل می‌شوند. این نوع شبیه‌سازی تجربی براساس خواص پایه‌ای مانند خواص گرمافیزیکی و رئولوژیکی محلول‌های بسیار-گاز، نحوه تشکیل یاخته رشد آن را در مراحل اولیه فرایند اسفنجی شدن روشن می‌کند. در مقایسه با روش‌های معمول فرایند اسفنجی شدن این روش، از مزایای زیر برخوردار است:

۱. مشاهده لحظه به لحظه تشکیل حباب، رشد و به هم چسبیدن آن در مرحله اول فرایند اسفنجی شدن به جای فقط بهره‌گیری از آنالیز SEM از ساختار اسفنج نهایی؛
۲. تمایز سهم هر پارامتر در کیفیت نهایی اسفنج؛
۳. به‌دست آوردن داده‌های صحیح (تشکیل و رشد حباب).

### ۳. نتایج و بحث

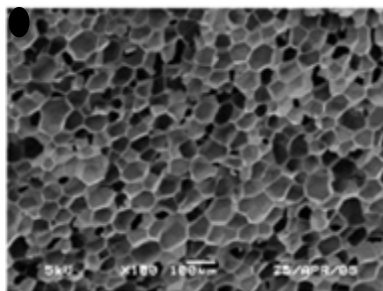
با توجه به توضیحات ارائه شده در بخش پیشین، در مورد فرایند ناپیوسته فرایند اسفنجی شدن و نیز اهمیت مطالعه بنیادی روی نحوه انبساط اسفنج در روش مشاهده‌ای در این فصل به بررسی برخی مطالعات انجام گرفته در زمینه فرایندهای ناپیوسته اسفنجی شدن پرداخته شده است.

#### ۳.۱ فرایند اسفنجی شدن پلی متیل متاکریلات

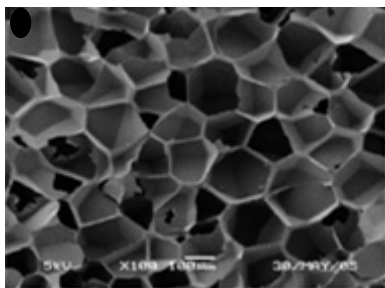
در مورد فرایند اسفنجی شدن پلی متیل متاکریلات<sup>۱</sup> مطالعه‌ای انجام گرفته است، به‌طوری که در مرحله اول، طی یک فرایند تعلیقی، ذرات PMMA سنتز می‌شوند [۱۷]. مواد موجود در یک واکنشگاه ریخته شده و تا ۵۰°C گرم می‌شود. در این مرحله تکپار و آغازگر به واکنشگاه تزریق می‌شوند و مخلوط داخل واکنشگاه تا دمای ۷۰°C مجدداً گرما ببیند و با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۴ ساعت به هم زده می‌شود. ذرات PMMA به‌دست آمده سپس شسته و در اندازه‌های مختلف تهیه می‌شوند. در مرحله دوم،

1. Polymethyl Methacrylate (PMMA)

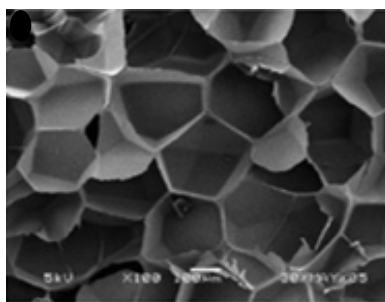
زمان‌های مختلف افت فشار و در دما و فشار یکسان آورده شده است. در این شکل به وضوح مشخص است که با سپری شدن زمان، اندازه یاخته‌ها بیشتر می‌شود و چگالی اسفنج نهایی و نیز ضخامت دیواره بین سلولها به شدت کاهش پیدا می‌کند. در واقع، در زمانهای طولانی‌تر ریخت‌شناسی اسفنج نهایی کمتر همگن خواهد بود [۱۹].



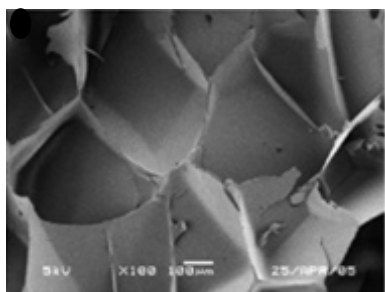
(الف)



(ب)

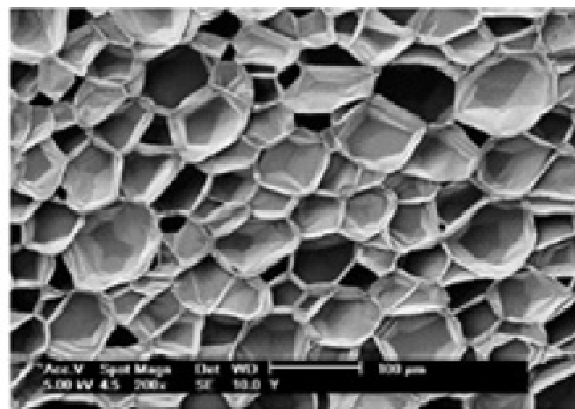


(پ)

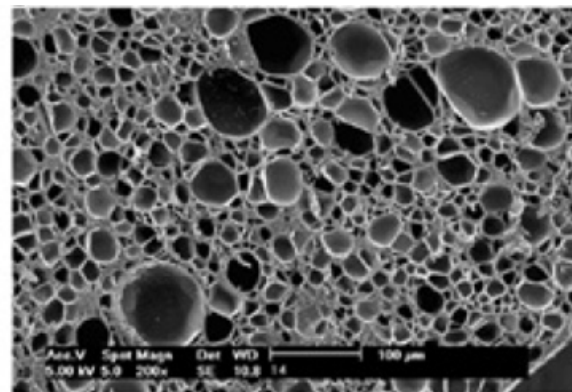


(ت)

شکل ۲. تصاویر SEM نمونه‌های اسفنجی در زمانهای (الف) کمتر از یک ثانیه (ب) ۳۵ ثانیه (پ) ۱۰۰ ثانیه و (ت) ۲۳۰ ثانیه [۱۹].



(الف)



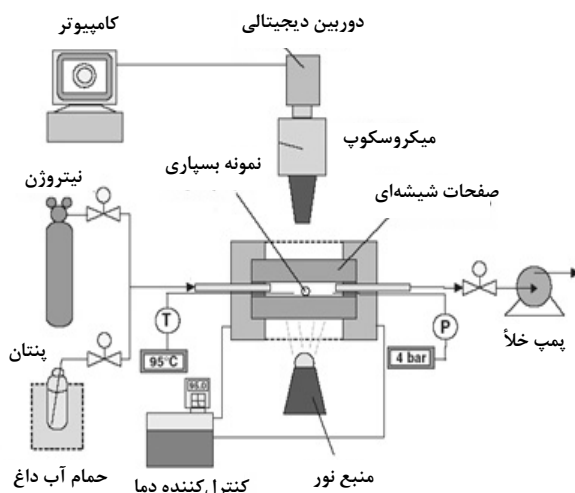
(ب)

شکل ۱. تصاویر SEM مربوط به (الف) پلی استایرن انبساطی و (ب) پلی متیل متاکریلات انبساطی [۱۷].

فرایند اسفنجی شدن پلی متیل متاکریلات با بهره‌گیری از کربن دی‌اکسید فوق بحرانی به دو مرحله تقسیم شده است [۱۹]. مرحله اول شامل اشباع بسیار با گاز است، به طوری که این امر موجب به وجود آمدن اثر پلاستی سایز شدن بشود و دمای انتقال شیشه‌ای بسیار، مطابق شکل زیر کاهش پیدا می‌کند. در مرحله بعد به واسطه این اثر، بسیار متورم می‌شود. سپس، با کاهش فشار و ایجاد شرایطی جدایش فازی و هسته گذاری صورت گرفته و رشد یاخته‌ها آغاز می‌شود. به این دلیل، مقدار گاز موجود در ماتریس بسیاری کاهش می‌یابد و دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر دوباره افزایش می‌یابد. در یک نقطه خاص، بسیار به حالت شیشه‌ای خود می‌گردد و رشد یاخته متوقف می‌شود. تصاویر SEM از اسفنجها در فشار ۲۰۰ بار و در دماهای مختلف نشان داده که با افزایش دما اندازه یاخته‌ها بیشتر می‌شود و ضخامت دیواره‌های آنها کاهش می‌یابد و در نتیجه چگالی اسفنج کاهش پیدا می‌کند [۱۹]. در شکل (۲) تصاویر SEM در

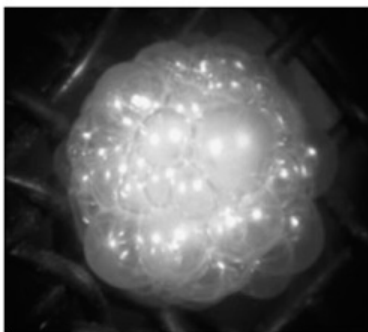
## ۲.۲ فرایند اسفنجی شدن پلی استایرن

در مورد دینامیک اسفنجی شدن دانه‌های پلی استایرنی، مطالعه‌ای انجام گرفته است [۲۰]. در شکل (۳) دستگاه به‌کار گرفته شده در این روش را مشاهده می‌کنید، به طوری که محل قرار گیری دانه پلی استایرن بین دو شیشه و میکروسکوپ همراه با دوربین دیجیتالی مجهز شده است. پراش نوری تصاویر ناشی از ضخامت شیشه‌ها اجتناب‌ناپذیر است. محل قرار گرفتن نمونه در شرایط فشار بالا یا خلا مهر و موم شده است. حجم داخلی این قسمت، تقریباً  $3 \text{ cm}^3$  بوده و مجهز به لوله‌های موئین ورودی و خروجی، حسگرهای فشاری و دمایی و نیز سیستم ترموستات است. لوله‌های موئین به منظور ورود و خروج گاز یا بخار بکار برده می‌شود. در سطح مقطع حلقه بین شیشه‌ها، حفره‌هایی به منظور به‌کارگیری در حسگرهای فشار و دما تعبیه شده است. دانه‌ها در محفظه بین دو شیشه قرار گرفته و این فضا توسط یک منبع نور از بالا و پایین روشن می‌شود. نور گسیلیده از پایین، محیطی مرئی را برای ذره به وجود می‌آورد، ولی جزئیات ریخت‌شناسی ذره قابل مشاهده نیست. نور بالا به منظور دیدن و جلوگیری از جابجایی‌های بعدی ذره روی سیم شبکه‌ای فلزی است. محفظه مشاهده شده توسط سیم چرخه‌ای ترموستات تا رسیدن به دمای مطلوب گرم می‌شود. محل قرار گیری نمونه توسط سپری استوانه‌ای از محیط بیرون جدا می‌شود و به‌طور کامل عایق است. دوربین دیجیتالی به کامپیوتر مجهز به نرم افزار آنالیز تصاویر متصل است. تغییرات در سطح تصویر ذره مطابق با انبساط ذره است [۲۰].



شکل ۳. سیستم آزمایشی مشاهده رشد ذره [۲۰].

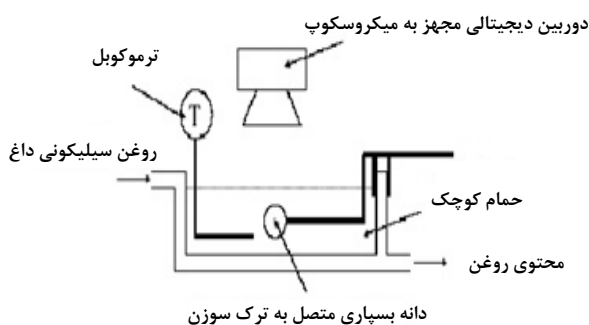
بیشتر آزمایشها در دمای ثابتی انجام شده است. ذره ای از پلی استایرن خالص در محل نمونه قرار داده و تا دمای مورد نیاز حرارت داده می‌شود، و سپس محل تخلیه می‌شود. در مدت مشخص و فشار معلوم، پنتان به درون ذره تزریق و به سرعت فشار کاهش پیدا می‌کند و انبساط ذره ضبط می‌شود. این زمان با عنوان زمان تلقیح معرفی شده است. مزیت این روش از این قرار است که شرایط اولیه و زمان شروع اسفنجی شدن کاملاً مشخص است. فشار بخار پنتان در یاخته تحت فشار و در طول فرایند تزریق توسط یک سیلندر فشاری کوچک که از پنتان مایع پر شده است، کنترل می‌شود، به طوری که این سیلندر داخل حمام ترموستات با آب داغ قرار داده شده است. نوسانات فشار در طول شارژ یاخته (مکان قرار دادن نمونه) با پنتان، تنها چند ثانیه طول می‌کشد و برای جابه‌جایی ذرات پلی استایرن این نوسانات فشار خیلی ضعیف است. فرایند اسفنجی شدن روی صفحه مشبک از جنس فولاد ضد زنگ پوشش داده شده با پالادیم سیاه انجام می‌شود، به طوری که این صفحه روی شیشه پایینی قرار گرفته است. شبکه از حرکت ذره جلوگیری می‌کند، ولی محدودیت و مزاحمتی در فرایند اسفنجی شدن ایجاد نمی‌کند. یاخته از طریق لبه بالایی محکم بسته می‌شود و کل سیستم زیر میکروسکوپ می‌رود [۲۰]. آزمون نشت فشار دستگاه توسط نیتروژن انجام می‌شود. بعد از این که دما تثبیت شد، خلا برقرار و به مدت ۱۰ دقیقه از اندازه غیر قابل ذره چند بار عکس گرفته می‌شود. در طول آزمایش، بزرگنمایی و شدت نور ثابت نگه داشته می‌شود. در شکل (۴)، تصویر اسفنجی شدن ذره نشان داده شده است. در طول آزمایش، این کار هر ۱۰ ثانیه یک بار انجام شده است. با استفاده از نرم‌افزار مربوطه، قطر معادل ذره به دست می‌آید، به طوری که این روش در سکانسهای مختلف تکرار می‌شود و برای ذرات محتوی پنتان هم ادامه پیدا می‌کند.



شکل ۴. تصویر ذره در حال رشد پلی استایرن [۲۰].

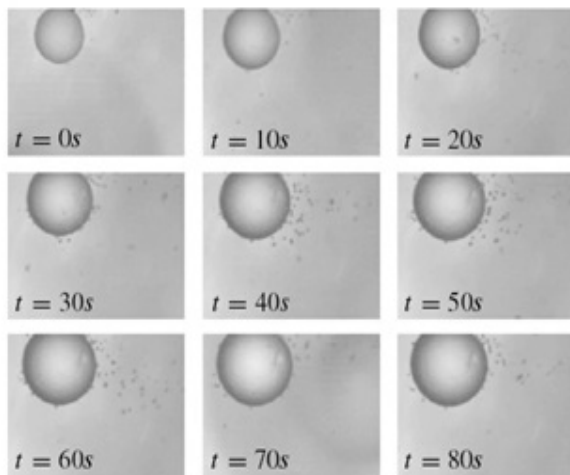
درگیر می‌شود. در زمینه فرایندهای ناپیوسته اسفنجی شدن پلی استایرن با عوامل پفزایی مانند کربن دی اکسید نیز مطالعاتی انجام گرفته است [۲۱-۲۲].

در مطالعه دیگری، بعد از سنتز دانه‌های پلی استایرن انبساطی، دینامیک رشد حباب مطالعه شده است [۲]. در شکل (۶)، نمودار دستگاه به کار گرفته شده در آزمایش انبساط دانه‌های قابل انبساط با آب EPS را مشاهده می‌کنید:



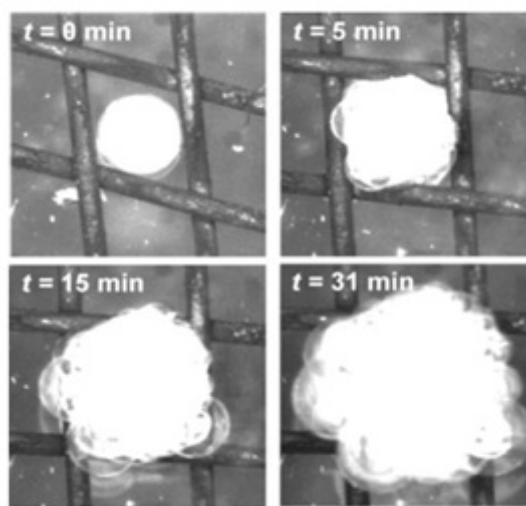
شکل ۶. نمودار سیستم به کار گرفته شده در آزمایش [۲].

در این دستگاه، حمام روغن سیلیکون به عنوان محیط گرم کننده استفاده می‌شود. دانه به نوک سوزنی متصل و در زمانهای مختلف در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس از انبساط دانه عکس گرفته می‌شود (شکل (۷)). در این تصاویر نسبت حجم انبساط به حجم اولیه دانه محاسبه و بر حسب زمان ترسیم می‌شود.



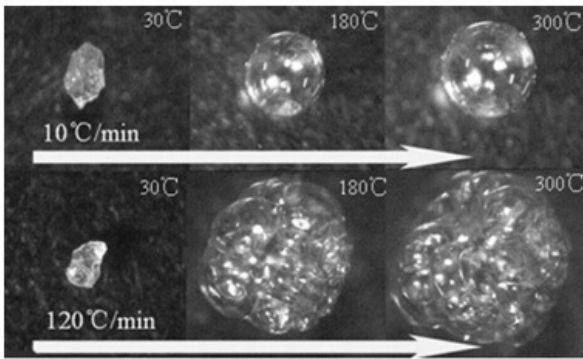
شکل ۷. تصاویر گرفته شده از نحوه انبساط دانه ها [۲].

ذرات پلی استایرن در اندازه‌های مشخص به منظور فرایند اسفنجی شدن انتخاب می‌شوند. هدف اولیه این مطالعه بررسی وابستگی دینامیک فرایند اسفنجی شدن ذره پلی استایرن به مقدار پنتان جذب شده در ذره، دما و اندازه ذره است. در این آزمایش، مقدار پنتان جذب شده به مدت زمان تلقیح بستگی دارد. فرایند فوم شدن با نسبت حجم ذره واقعی به حجم ذره، قبل از اسفنجی شدن بیان می‌شود. در مراحل اول، آزمایشهای دما ثابت تلقیح پلی استایرن با پنتان در فشار ثابت پنتان انجام نمی‌شود، به طوری که در آغاز تلقیح، یاخته با پنتان شارژ می‌شود و وقتی جذب پنتان در ذره پلی استایرن انجام گرفت، فشار کاهش می‌یابد. بعد از زمان تلقیح، زمان مورد نیاز برای انبساط ذره ضبط می‌شود (در این حالت خلا برقرار است). در طول تلقیح، فشار پنتان از ۴٫۲ به ۳٫۳۸ بار کاهش می‌یابد (جذب پنتان). در شکل (۵) رشد حبابها قابل مشاهده است.



شکل ۵. تصاویر متوالی گرفته شده از رشد ذره [۲۰].

در این مطالعه، آزمایشهای متفاوتی با اندازه‌های مختلف ذره انجام شده است [۲۰]. به طوری که با افزایش اندازه ذرات، ضریب اسفنجی شدن افزایش پیدا می‌کند. نکته مهم این است که ذرات بزرگتر دارای نسبت سطح به حجم کمتری اند و در نتیجه شار نفوذ پنتان به محیط خلاء بر واحد حجم ذره کمتر است. بنابراین، ذرات بزرگتر مقادیر کمتری از پنتان را به واسطه نفوذ به بیرون از دست می‌دهند، در نتیجه پنتان بیشتری در تشکیل و رشد تک یاخته‌ها



شکل ۸. ابعاد دانه در حال انبساط در دو آهنگ حرارت دهی بالا و پایین [۲۵].

#### ۴. نتیجه گیری کلی

در این تحقیق، مطالعات مختلف در مورد فرایند اسفنجی شدن پلی استایرن و پلی متیل متاکریلات با بهره‌گیری از عوامل پف‌زای متفاوت بررسی شد. اکثر مطالعات انجام شده در این زمینه، از روش جدیدی به نام روش مشاهده‌ای در تحلیل و بررسی مراحل مختلف اسفنجی شدن بسیار استفاده کرده‌اند، به طوری که در مقایسه با روشهای معمول اسفنجی شدن، امکان مطالعه دقیق تر و تعقیب فرایند از طریق شیوه‌های عکس برداری فراهم شده است. از نتایج این مطالعات، مشخص شد که در روش جدید که در واقع دینامیک فرایند اسفنجی شدن نیز نام دارد، امکان بررسی گام به گام فرایند وجود دارد، در حالی که در صورت عدم استفاده از این روش، آثار مربوط به متغیرهای عملیاتی مانند دما، فشار و زمان اسفنجی شدن تنها در ساختار اسفنج نهایی قابل بررسی است. در روش مشاهده‌ای دینامیک اسفنجی شدن و نقش متغیرهای یادشده به صورت پیوسته بررسی شده و در هر مرحله تاثیر هر یک قابل رویت خواهد بود، به طوری که می‌توان کیفیت محصول فوم نهایی را با بررسی لحظه به لحظه در طول فرایند اسفنجی شدن به حد مطلوب رسانید. در اکثر مطالعات انجام گرفته، با افزایش دما و زمان اسفنجی شدن یاخته‌ها در ساختار اسفنج بزرگتر شده است، زیرا در این حالت عامل پف‌زا زمان بیشتری را برای نفوذ به درون یاخته‌ها دارد و در نهایت، اندازه یاخته‌ها بزرگتر و چگالی اسفنج نهایی نیز کمتر شده است. با افزایش فشار نیز مقدار بیشتری از عامل پف‌زا در دسترس است و ساختار یاخته‌ای ریزتر و تعداد آنها بیشتر شده است. در مجموع، هریک از متغیرهای عملیاتی یادشده به همراه عواملی مانند بسیار یا عامل پف‌زای به کار گرفته شده نیز در تعیین ساختار نهایی اسفنج تولیدی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

در سال ۲۰۰۶، رفتار رشد حباب را لوانگ<sup>۱</sup> و همکارانش بررسی کرده‌اند، به طوری که خواص ترموفیزیکی و نیز خواص رئولوژیکی مخلوط بسیار- گاز، مانند حلالیت، تنش سطحی، گرانروی و زمان آسودگی در این بررسی در نظر گرفته شده است [۲۳]. در لحظات اولیه فرایند اسفنجی شدن، شتاب رشد حباب زیاد است، در حالی که با گذشت زمان این سرعت کاهش پیدا می‌کند. نیروی ناشی از تنش سطحی برای حباب‌های کوچکتر بیشتر است، به طوری که با رشد حباب قدرت این نیروها نیز کاهش می‌یابد و در نتیجه در مراحل اولیه، سرعت رشد حباب افزایش می‌یابد. در این مطالعه، اثر پارامترهای ترموفیزیکی و رئولوژیکی روی رفتار انبساطی یک حباب بررسی شده است، چنانکه با افزایش نفوذپذیری به واسطه افزایش سرعت نفوذ گاز به درون سلولها، شعاع حبابها نیز افزایش می‌یابد و نیز با افزایش مقدار ثابت هنری، قابلیت بسیار برای حل کردن گاز افزایش می‌یابد و در نتیجه مقدار گاز درون حباب بیشتر می‌شود که این امر به نوبه خود باعث افزایش سرعت رشد و اندازه شعاع حبابها می‌شود. پارامتر گرانروی به عواملی چون دما، فشار و مقدار عامل پف‌زا وابسته است و در مقادیر گرانروی بیشتر، رشد حباب کمتر می‌شود [۲۳]. در سال ۲۰۰۸، تاکی<sup>۲</sup> اثر تغییرات آهنگ افت فشار را بر نحوه انبساط حبابها بررسی کرد و متوجه شد که با افزایش آهنگ افت فشار، چگالی حبابها بیشتر می‌شود. وی فرایند انبساط را به دو مرحله تقسیم کرد، به طوری که در مرحله نخست گرانروی و در مرحله دوم نفوذ کنترل‌کننده رشد حبابهاست [۲۴]. در کار مشابهی در مورد نحوه اسفنجی شدن، در آهنگ حرارت دهی و نیز دماهای مختلف، مطالعه‌ای انجام شده است [۲۵]. در این بررسی متانول به عنوان عامل پف‌زا به کار گرفته شده است. در شکل (۸)، مقایسه‌ای بین نحوه رشد حباب در دو آهنگ حرارت دهی بالا و پایین انجام شده است. همانگونه که دیده می‌شود، در آهنگ حرارت‌دهی پایین، رشد به صورت تک حبابی است، در حالی که در آهنگ حرارت‌دهی بالاتر، رشد چند حبابی است.

در آهنگ حرارت‌دهی بالاتر، دفع مواد فرار قبل از مرحله تورم کاهش پیدا می‌کند و غلظت مواد فرار در مرحله تورم بیشتر است، و در نتیجه رشد ثانویه حباب روی سطح اولیه حباب به نحو منظمی ادامه می‌یابد و درجه تورم بیشتر می‌شود.

1. Leung  
2. Taki

- [1] Huang, Y., "Preparation of Thermally Expandable Polymer Particles", Ph.D. Thesis, Lehigh University, (2004).
- [2] Snijders, E. J., "Water Expandable Polystyrene (WEPS): Computational and Experimental Analysis of Bubble Growth", Ph.D. Thesis, Eindhoven University of Technology, (2003).
- [۳] مهرآور، احسان. "مطالعه ارتباط ریز ساختار و خواص کوپلیمر انبساطی استایرن- متیل متاکریلات". پایان نامه کارشناسی ارشد. دی ماه (۱۳۸۸)
- [4] Rubens, L. C., "Method for making cellular vinyl aromatic polymers using neopentane as the blowing agent". U. S. Patent 2,878,194, (1959).
- [5] Babley, C. J., "Control of VOC emissions from polystyrene foam manufacturing, U. S. Office of Air Quality and Standards", (1990).
- [6] Berins, M. L., "SPI Plastics Engineering Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York, (1991).
- [7] Moore, E. R., "Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering", Wiley, New York, p.1, 1987.
- [8] Skochdopole, R. E., Welsh, G. C., "Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering", Vol.16, Wiley, New York, p.193, (1989).
- [9] Ingram, A. R., Fogel, J., Frisch K. C., Saunders, J. H., Plasticfoams, Part 2, Dekker Inc, New York, p.525, (1973).
- [10] Sonnenberg, F., Danailov, V., "Processes for forming styrene/methyl methacrylate copolymers", U. S. Patent 6,502,621, (2003).
- [11] Ingram, A. R., "Expandable Polystyrene Processes (Chapter 33) ", American Chemical Society, p 513–528, (1969).
- [12] Cameron, N. R., "High Internal Phase Emulsions (HIPE's) and Polymerised HIPE's (PolyHIPE's) ", Ph.D. Thesis, University of Strathclyde, (1995).
- [13] Creveceur, J. J., "Water Expandable Polystyrene (WEPS) ", Ph.D. Thesis, Eindhoven University of Technology, (1997).
- [14] Guo, Q., "Visualization of polymer foaming using a batch foaming simulation system with a high pressure drop rate", Ph.D. Thesis, University of Toronto, (2007).
- [15] Li, Y. G., "Development of a Novel Visualization and Measurement Apparatus for the PVT Behaviours of Polymer/Gas Solutions", Ph.D. Thesis, University of Toronto, (2008).
- [16] Song, K., Apfel, R., "Foaming of low- density polyethylene in a dynamic decompression and cooling process", Polymer Engineering and Science, vol.41,5, p.735-742, (2001).
- [17] Gonçalves, O. H., Staudt, T., Araújo, P. H., Machado, R. A., "Foaming of poly(methyl methacrylate) particles", Materials Science and Engineering, vol.29, p.479–484, (2009).
- [18] Huang, S., Wu, G., Chen, S., "Preparation of open cellular PMMA microspheres by supercritical carbon dioxide foaming", J. of Supercritical Fluids , vol.40, p.323–329, (2007).
- [19] Jacobs, L. J. M., Danen, K. C. H., Kemmere, M. F., Keurentjes, J. T. F., "A parametric study into the morphology of polystyrene-co-methyl methacrylate foams using supercritical carbon dioxide as a blowing agent", Polymer, vol.45, p.3771–3780, (2007).
- [20] Salejova, G., Kosek, J., "Dynamics of Foaming of Polystyrene Particles", Macromol. Symp. , vol.243, p.233–246, (2006).
- [21] Doroudiani, S., Kortschot, M. T., "Polystyrene Foams: I. Processing Structure Relationships", Journal of Applied Polymer Science, vol. 90, p.1412–1420, (2003).
- [22] Kumar, V., "Phenomenology of bubble nucleation in the solid-state nitrogen–polystyrene microcellular foams", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, vol.263, p.336–340, (2005).
- [23] Leung, S.N., Park, C. B., Xu, D., Li, H., Fenton, R. G., "Computer Simulation of Bubble-Growth Phenomena in Foaming", Ind. Eng. Chem. Res, vol.45, p.7823–7831, (2006).
- [24] Taki, K., "Experimental and numerical studies on the effects of pressure release rate on number Density of bubbles and bubble growth in a polymeric foaming process", Chemical Engineering Science, vol.63, p.3643-3653, (2008).
- [25] Pan, L. Y., Shen, Y. X., Zhan, M. S., Wang, K., Gao, D. L., "Visualization Study of Foaming Process for Polyimide Foams and Its Reinforced Foams", polymer composites, vol.10, p.45–50, (2010).