

تأثیر نانولوله‌های کربنی بر مورفولوژی سلولی فوم‌های نانوکامپوزیتی میکروسلولار PC/EPDM

مجتبی احمدی^{۱*}، شاهین ابراهیمی^۲ و محمد احمدی^۳

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، شاخه علوم و تحقیقات، گروه مهندسی پلیمر، تهران، ایران

۲- دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و تکنولوژی رنگ، تهران، ایران

۳- دانشگاه علوم پزشکی یاسوج، دانشکده پزشکی، یاسوج، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۰۸/۱۴ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۲/۰۴/۲۹)

چکیده - تولید فوم با ساختار میکروسلولی (اندازه سلولی $1-100 \mu\text{m}$ و چگالی سلولی بالاتر از 10^9 cell/cm^3) از آمیزه پلی کربنات/ اتیلن پروپیلن دی‌ان منومر (PC/EPDM) هدف پژوهش حاضر بوده است. تهیه فوم میکروسلولی از این آمیزه به دلیل هسته‌گذاری ضعیف ناشی از چقرمگی بالا به راحتی امکان پذیر نیست. با این وجود تلاش‌ها برای بهبود فرایند فوم‌شدن در این روش همچنان ادامه دارد. اخیراً، استفاده از پرکننده‌های نانو در صنایع مختلف پلیمر برای رسیدن به بعضی از خواص مطلوب رایج شده است. در این پژوهش امکان استفاده از نانولوله کربنی در فوم‌های پلیمری به منظور افزایش نرخ هسته‌گذاری سلولی مطرح شده است. عملیات فوم‌شدن به روش ناپیوسته و توسط عامل فوم‌زای دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی انجام شد. نتایج نشان داد که نانولوله کربنی در زمینه پلیمری به صورت عامل هسته‌زا عمل می‌کند و نرخ هسته‌گذاری سلولی را افزایش می‌دهد. همچنین استفاده از نانولوله کربنی تا ۳ درصد وزنی باعث افزایش چگالی سلولی می‌شود و میانگین اندازه سلول‌ها را کاهش می‌دهد.

واژگان کلیدی: ترموپلاستیک‌الاستومر، ساختار میکروسلولی، نانولوله کربن، مورفولوژی سلولی، فوم نانوکامپوزیتی

Effect of Carbon Nanotube Content on Cell Morphology of Nanocomposite Microcellular PC/EPDM Foams

M. Ahmadi^{1*}, Sh. Ebrahimi² and M. Ahmadi³

1- Department of Polymer Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2- Polymer Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

3- Department of Medicine, Yasouj University of Medical Sciences, Yasouj, Iran

Abstract: *This research aimed at producing microcellular foams (with cell size of 1-10 μm and cell density above 10^9 cell/cm^3)*

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: mjt_b_ahmadi@yahoo.com

from PC/EPDM in order to use in medical devices. Due to the weak nucleation behavior of microcellular polycarbonate foams, it is difficult to prepare them. This research provides valuable information regarding the possibility of making microcellular foams from this polymer by using multiwalled carbon nanotubes (MWNT,s) as nucleating agents (the value of 1-3 phr). The nanocomposite samples were prepared in an internal mixer and foamed via a batch processing method using supercritical carbon dioxide as the foaming agent. The results showed that the addition of nanoparticles up to 3 phr improves the foamability of PC/EPDM blend. Furthermore, as nanoparticle content increased a decrease in cell size and hence an increase in cell density were observed. Another finding showed that cell size distribution is directly related to uniform dispersion of carbon nanotubes.

Keywords: Thermoplastic elastomer, Microcellular structure, Carbon nanotube, Cell morphology, Nanocomposite foams

۱- مقدمه

با توجه به کاربرد روزافزون پلیمرها در صنایع مختلف، برای صنعت بسیار با اهمیت است که روشی برای کاهش مقدار ماده مصرفی در فرایند تولید قطعه به کار گرفته شود. لذا استفاده از فوم‌های پلیمری در بخش‌های مختلف زندگی مردم گسترش فراوانی پیدا کرده است [۱]. فوم‌های پلیمری کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف صنعت دارند، زیرا در عین حال که سبک اند، دارای شکل‌پذیری و مقاومت در برابر تنش‌های مکانیکی و خوردگی و همچنین خصوصیات عایق‌بودن در برابر الکتریسیته، گرما و صوت اند. حتی در مواردی که فوم ساختار بسیار متخلخل و سلول باز دارد، در مهندسی بافت به‌عنوان داربست^۱ برای پیوند و رشد سلولی استفاده می‌شوند [۲].

معمولاً پلاستیک‌های فوم‌شده به روش‌های متداول، خواص مکانیکی بسیار ضعیف‌تری نسبت به پلاستیک‌های فوم‌نشده دارند. بنابراین برای کاربردهایی که به استحکام کششی بالا یا سفتی مناسب نیاز است، فوم‌های معمولی گزینه مناسبی نیستند. در این مواقع فوم‌های میکروسلولی می‌توانند جایگزین مناسبی برای پلاستیک‌های فوم‌نشده و فوم‌های معمولی باشند. فوم میکروسلولی به گونه‌هایی از مواد ترموپلاستیک اطلاق می‌شود که چگالی آن‌ها سلولی بالاتر از 10^9 cell/cm^3 و اندازه سلول‌های آن در حدود 10^3 میکرومتر باشد.

ایده پلاستیک‌های میکروسلولی توسط مارتینی ابداع شد تا ضمن کاهش هزینه برای تولیدات پلیمری، نقص مهمی در خواص مکانیکی محصول ایجاد نشود [۳]. منشاء این ایده بر این اساس استوار بود که مشابه نواقص ذاتی موجود در پلیمر، تعداد زیادی حباب در قطعه پلیمری ایجاد شود، به گونه‌ای که اندازه این

حباب‌ها از این نواقص بیش‌تر نشود. حضور تعداد بسیار زیاد حباب (سلول) در یک حجم کوچک این قابلیت را به این ساختارها می‌بخشد که در صنایع مختلف از جمله در مهندسی پزشکی و کاربردهای بالینی کاربرد فراوانی داشته باشند. به‌عنوان مثال، در یک پژوهش به دلیل وجود زخم‌های متعدد در پای بیماران مبتلا به دیابت و نوروپاتی، از پروتزهای میکروسلولی در پوشش پای آنها به‌صورت کفی و به روش پیگیری^۲ استفاده شد [۴]. بنابر نتایج این تحقیق، استفاده از این پروتزها به دلیل کاهش فشار پلاتنار^۳ پای بیماران باعث افزایش سرعت بهبود زخم‌ها و جلوگیری از پیدایش مجدد زخم‌ها شده است. ژانگ و همکارانش در یک پژوهش جدید دریافتند که به‌کار بردن فوم نانوکامپوزیتی میکروسلولی پلی‌متیل متاکریلات/گرافن می‌تواند از تداخل امواج الکترومغناطیسی^۴ را تا حد زیادی جلوگیری کند [۵]. کاهش تداخل این امواج در اتاق‌های جراحی و در استفاده از ابزار الکترونیکی جراحی می‌تواند باعث جلوگیری از خطرات زیادی مانند آریتمی قلبی و فیبریلاسیون بطنی^۵ شود.

در این پژوهش از زمینه و فاز پلاستیک پلی‌کربنات برای ساخت فوم میکروسلولی استفاده شده است. پلی‌کربنات از خانواده پلیمرهای ترموپلاستیک است و به‌صورت گسترده در قالب‌سازی و تغییرات گرمایی کاربرد دارد. این نوع پلاستیک‌ها همچنین به وفور در صنایع شیمیایی نوین کاربرد دارند. در سال‌های اخیر تلاش‌هایی مبنی بر فوم‌کردن پلی‌کربنات به‌صورت میکروسلولار انجام گرفته است تا علاوه بر بهره‌گیری از خواص مطلوب این پلیمر، از وزن آن در قطعات نیز کاسته شود [۶-۱۰].

نخستین بار کومر و همکارانش [۱۱] توانستند از پلی‌کربنات طی یک فرایند قالب‌گیری گرم در دمای 150°C فوم

میکروسلولی با چگالی سلولی حدود $1 \times 10^9 \text{ cell/cm}^3$ تولید کنند. پس از آن توماسکو و همکارانش [۱۲] دی اکسید کربن فوق بحرانی را برای کاربردهایی از جمله ساخت فوم‌های پلیمری به‌عنوان حلال و عامل فوم زا معرفی کردند. در ادامه از این گاز خنثی در مواردی برای ساخت فوم‌های میکروسلولی پلی‌کربنات استفاده شد [۸، ۱۳ و ۱۴]. دی اکسید کربن فوق بحرانی تمام خواص سیالات فوق بحرانی را دارد و در عین حال از قیمت نسبی پایین‌تری برخوردار است. از بزرگ‌ترین ویژگی‌هایی که یک سیال فوق‌بحرانی از خود نشان می‌دهد، تنظیم حلالیت با فشار است که در فرایندهای استخراج و تولید فوم‌های میکروسلولی بسیار کاربرد دارد. گازهایی چون دی‌اکسیدکربن و نیتروژن فوق بحرانی خواص جالب دیگری را نیز ارائه می‌کنند. برای مثال گرانشی آن‌ها مشابه گازها و چگالی آن مشابه مایعات است و ضریب نفوذی^۶ مابین گاز و مایع دارند. علاوه بر این، همانند گازها قابلیت نفوذ در جامدات متخلخل را دارند به اضافه این‌که هم- چون مایعات می‌تواند مواد را در خود حل و اجزای سازنده آن‌ها را جدا کند [۱۵ و ۱۶]. کیلون و همکارانش [۱۷] نیز به این نکته اشاره کردند که مورفولوژی فوم‌های میکروسلولی به شدت متأثر از میزان حلالیت دی اکسید کربن فوق بحرانی در پلیمر است.

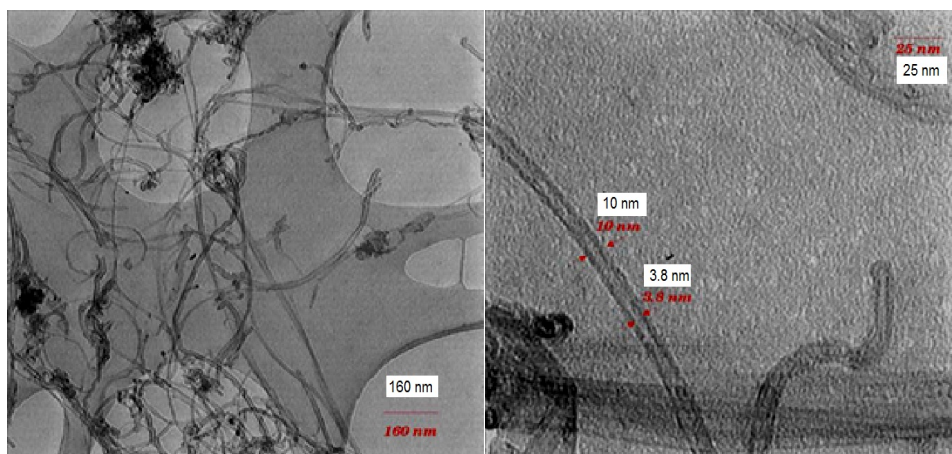
جیمزلی و همکارانش [۱۸] دریافتند که در مقایسه با فوم‌هایی که در آن‌ها از افزودنی‌های میکرو استفاده شده است؛ فوم‌های حاوی نانوذرات رس سلول‌هایی کوچک‌تر و با ساختار یکنواخت‌تری را ارائه می‌دهند. هم‌چنین دانگو وی و همکارانش [۱۵] با استفاده از مخلوط‌کن داخلی (برابندر^۷) ترکیبی از پلی‌استایرن/ سیلیکات لایه‌ای ساختند و با استفاده از دی اکسید کربن فوق‌بحرانی از این ترکیب ساختاری میکروسلولی به‌دست آوردند. آنان دریافتند که سیلیکات‌های لایه‌ای در زمینه پلیمری به‌عنوان مراکز هسته‌زایی ناهمگن عمل می‌کنند. هم‌چنین با افزودن ذرات رس به زمینه

پلی‌استایرن اندازه سلول‌های فوم کاهش و چگالی سلولی فوم افزایش می‌یابد.

اما با وجود اینکه پلی‌کربنات به‌عنوان یک ماده چقرمه به‌شمار می‌آید، نیاز مبرمی برای افزایش بیشتر چقرمگی آن وجود دارد [۹ و ۱۹]. این مسأله بدین خاطر است که پلی‌کربنات یک ماده حساس به ترک است و در دماهای پایین رفتار شکننده دارد و مقاومت آن در مقابل رشد ترک در این شرایط بسیار ضعیف است. آمیختن فاز لاستیکی در داخل پلی‌کربنات از طریق آمیزه‌سازی، یک راه مؤثر برای تهیه پلی‌کربنات بسیار چقرمه است [۲۰]. الاستومرهای مورد استفاده اولیه بیش‌تر پلی‌ایزوبوتیلن و لاستیک بیوتیل بودند که بعد از اینکه لاستیک EPDM تولید شد، جای خود را به آن دادند.

لاستیک اتیلن - پروپیلن - دی‌ان‌مونومر را عموماً EPDM می‌نامند [۲۱]. این نام‌گذاری که از طرف انجمن آمریکایی آزمون مواد^۸ انستیتو بین‌المللی تولیدکنندگان لاستیک مصنوعی^۹ و سازمان استانداردهای بین‌المللی^{۱۰} به‌عنوان یک قرارداد پذیرفته شده است، به محصول پرمصرف‌تر و قابل واکنش با گوگرد که در مولکول‌های آن علاوه بر اتیلن و پروپیلن درصد کمی از یک مونومر دی‌ان، وجود داشته باشد، اطلاق می‌شود. منظور از آمیزه‌های PC/EPDM که بدین صورت نوشته می‌شود، ماده‌ای است که PC در آن فاز اصلی است و EPDM در فاز اصلی پخش شده است. خواص فیزیکی مکانیکی اکثر ترموپلاستیک الاستومرها براساس میزان ترموپلاستیک و یا الاستومر به‌کار رفته در آن‌ها متغیر است.

در پژوهش حاضر، در قدم اول فوم میکروسلولی بر پایه ترموپلاستیک الاستومر پلی‌کربنات / اتیلن‌پروپیلن‌دی‌ان منومر با استفاده از ۱ و ۳ درصد نانولوله کربنی به‌عنوان عامل هسته‌زا و سیال فوق‌بحرانی دی‌اکسیدکربن به‌عنوان عامل فوم‌زا ساخته شده است و در قدم دوم، تأثیر دور اختلاط و میزان نانو هسته‌زا بر میزان فوم‌پذیری و مورفولوژی این فوم‌ها به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مورد بررسی قرار گرفته است.



شکل ۱- تصویر TEM از نانولوله کربن چندجداره استفاده شده

جدول ۱- مشخصات نانولوله‌های استفاده شده در این پژوهش

طول (μm)	سطح ویژه (m^2/gr)	قطر خارجی (nm)	خلوص (%)	چگالی (gr/cm^3)	نمونه
۳۰-۱۰۰	>۱۶۵	۱۰-۲۰	>۹۵	۲/۰	نانولوله کربن چند جداره (MWNTs)

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد

یک ناپایداری ترمودینامیکی در فرایند است [۲۲]. مقدار زیادی گاز، که معمولاً از نیتروژن یا دی اکسید کربن فوق بحرانی است، در پلیمر در فشار بالا و تحت دمای خاصی حل می‌شود و زمانی که پلیمر اشباع شد با کاهش فشار یا افزایش دما این ناپایداری ترمودینامیکی به سیستم تحمیل می‌شود تا جدایی فازی اتفاق بیافتد و نیروی محرکه رشد سلول‌ها فراهم شود. با توجه به توان این نیروی محرکه، هسته‌گذاری سلولی انجام می‌شود. تعداد هسته‌ها به صورت نمایی با مقدار گاز حل شده در پلیمر افزایش می‌یابد.

۱-۲-۲- اختلاط مواد

به منظور اختلاط مواد از مخلوطکن داخلی برابندر ساخت کشور آلمان تحت شرایط عملیاتی ۱۰ دقیقه و در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد با دور ۶۰ و ۹۰ دور بر دقیقه استفاده شده است [۱۹ و ۲۳]. روش اختلاط به این ترتیب بود که ابتدا PC و EPDM وارد مخلوطکن داخلی شد و بعد از ۲ دقیقه نانولوله‌ها به مذاب اضافه شد و اختلاط تا ۱۰ دقیقه ادامه پیدا کرد. این

در این پژوهش از لاستیک اتیلن پروپیلن دی ان مونومر گونه KEP۲۷۰ از شرکت کامپو^{۱۱} کره جنوبی استفاده شد. چگالی این پلیمر $0.86 \text{ gr}/\text{cm}^3$ با مقدار اتیلن ۵۷ درصد بود. پلی کربنات مورد استفاده نیز از گونه واندرلیت^{۱۲} ۱۱۰ شرکت چیمی^{۱۳} تایوان با دمای انتقال شیشه‌ای ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد انتخاب شد. نانولوله کربن استفاده شده نیز از نوع چند دیواره است که از پژوهشکده صنعت نفت تهیه شد. بسیاری از نانولوله‌ها جهت گیری نامنظمی دارند (شکل ۱). طول دسته‌ها اغلب به ۱۰۰ میکرون می‌رسد. مشخصات آنها در جدول (۱) آمده است. از دی اکسید کربن فوق بحرانی به عنوان عامل فوم‌زا استفاده شد؛ این گاز به ترتیب در دما و فشار بالاتر از ۳۱ درجه سانتی‌گراد و ۷۴ بار در گستره فوق بحرانی خود قرار می‌گیرد.

۲-۲ روش کار

مکانیزم اصلی برای تولید تمام قطعات میکروسولار ایجاد

جدول ۲- مشخصات نمونه‌های فوم‌نشده

کد نمونه	پلی‌کربنات (%)	لاستیک EPDM (%)	دور همزن (دور بر دقیقه)	نانولوله کربن (%)
a	۵۰	۵۰	۹۰	۰
b	۵۰	۵۰	۹۰	۱
c	۵۰	۵۰	۹۰	۳
d	۵۰	۵۰	۶۰	۳

نمونه‌های فوم نشده قبل از پوشش‌دهی با طلا به مدت ۲۴ ساعت در حلال نرمال هپتان قرار گرفتند تا EPDM آن‌ها استخراج شود.

عملیات اختلاط برای درصد‌های مختلف به صورت جداگانه طبق فرمول‌بندی جدول (۲) انجام شدند. نمونه‌های به دست آمده سپس پرس و به صورت دمبل درآمدند.

۲-۳- محاسبه اندازه و چگالی سلولی فوم‌ها

به کمک نرم‌افزار تحلیل تصویر،^{۱۵} اندازه و توزیع اندازه سلول‌ها، در عکس‌های SEM تهیه شده محاسبه شد. چگالی سلولی (N) برابر با تعداد سلول (n) در واحد حجم (cm³) است، که از روی تصاویر SEM و با استفاده از رابطه (۱) محاسبه می‌شود:

$$N = (n / A)^{3/2} \quad (1)$$

در این رابطه n تعداد سلول در تصویر دو بعدی (SEM) و A مساحت تصویر میکروسکوپی برحسب μm^2 می‌باشد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری اندازه سلول‌ها و چگالی سلولی نمونه‌ها در دو حالت فوم نشده و فوم شده به ترتیب در جدول (۳) و (۴) قابل مشاهده است.

۲-۴- آزمون چگالی

مهم‌ترین دلیل استفاده از فوم‌ها وزن و چگالی کم‌تر آن‌ها نسبت به پلیمرهای فوم نشده است. چگالی فوم به عوامل زیادی بستگی دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به نوع زمینه پلیمری، نوع و درصد پرکننده نانو، چگالی و اندازه سلول‌ها اشاره کرد. در تعداد سلول‌های ثابت، هر قدر اندازه سلول‌ها بزرگ‌تر باشد، چگالی فوم کم‌تر است و بر عکس در فوم با اندازه سلول‌های ثابت، هر قدر تعداد سلول‌ها بیش‌تر باشد، چگالی فوم نهایی کم‌تر خواهد

۲-۲-۲- فرایند فوم‌شدن

تولید ناپیوسته فوم میکروسلولار توسط روش حرارت‌دهی سریع در رآکتور فشار بالا انجام پذیرفت. نحوه فرایند به این صورت بود که ورق‌ها و دمبل‌های آماده شده در مرحله قبل درون مخزن قرار گرفتند و به آرامی گاز وارد مخزن شد تا به فشار دلخواه در دمای مورد نظر برسد (دما و فشار فرایند در این پژوهش به ترتیب ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۰۰ بار انتخاب شدند). پس از رسیدن به دما و فشار مورد نظر نمونه‌ها با توجه به ضخامت پایین (حدود ۱ میلی‌متر) و برای اطمینان از اشباع کامل به مدت ۱ ساعت (زمان اشباع) درون مخزن ماندند تا کاملاً از دی اکسید کربن اشباع شوند. پس از اشباع بلافاصله شیر تخلیه باز شد و در کمتر از دو ثانیه فشار مخزن به فشار اتمسفریک رسید (تحمیل ناپایداری ترمودینامیکی). در پایان با استفاده از شیرهای تعبیه شده در مخزن، نمونه‌ها در معرض جریان شدید آب و هوا قرار گرفته تا خنک شوند و ساختار فوم تثبیت گردد. نمونه‌های فوم‌شده برای بررسی مورفولوژی تحت آزمون SEM قرار می‌گیرند. میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد استفاده در این تحقیق مدل VEGA-II متعلق به پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران و ساخت کمپانی تسکان^{۱۴} آمریکا است. نمونه‌ها ابتدا درون نیتروژن مایع تا زیر دمای انتقال شیشه‌ای برده شده، سپس شکسته شدند و پس از پوشش‌دهی با طلا تحت آزمون قرار گرفتند. سطح شکست

جدول ۳- میانگین اندازه سلولی و چگالی سلولی نمونه‌های فوم نشده

کد نمونه	نانولوله کربن (%)	دور همزن (Rpm)	میانگین اندازه سلول (μm)	چگالی سلولی (Cell/cm ³)
a	۰	۹۰	۲/۲۲	۸/۸×۱۰ ^۹
b	۱	۹۰	۲/۰۲	۱/۱×۱۰ ^{۱۰}
c	۳	۹۰	۱/۸۴	۱/۷۷×۱۰ ^{۱۰}
d	۳	۶۰	۱/۲۹	۱/۸۹×۱۰ ^{۱۰}

جدول ۴- میانگین اندازه سلولی و چگالی سلولی نمونه‌های فوم شده

کد نمونه	نانولوله کربن (%)	دور همزن (Rpm)	میانگین اندازه سلول (μm)	چگالی سلولی (Cell/cm ³)
a	۰	۹۰	۳/۰۱	۶/۸۴×۱۰ ^۹
b	۱	۹۰	۲/۰۴	۹/۶۵×۱۰ ^۹
c	۳	۹۰	۱/۸۵	۱/۱۳×۱۰ ^{۱۰}
d	۳	۶۰	۱/۳۵	۱/۴۴×۱۰ ^{۱۰}

جدول ۵- مقایسه میزان کاهش چگالی نمونه‌های فوم شده نسبت به نمونه‌های فوم نشده

کد نمونه	نانولوله کربن (%)	چگالی نمونه فوم نشده (g/cm ³)	چگالی نمونه فوم شده (g/cm ³)	درصد کاهش چگالی (%)
a	۰	۰/۸۶	۰/۶۳	۲۶/۷
b	۱	۰/۸۸	۰/۶۹	۲۰/۶
c	۳	۰/۹	۰/۷۲۳	۱۵/۲
d	۳	۰/۹	۰/۷۸۳	۱۳

بود. اندازه‌گیری چگالی نمونه‌ها قبل و بعد از فوم‌شدن به کمک دستگاه چگالی‌سنج پریکسیا^{۱۶} مدل XB220A براساس نیروی شناوری و براساس استاندارد ISO- 11831 صورت گرفت. جدول (۵) چگالی نمونه‌های فوم شده و فوم نشده و درصد کاهش وزن آن‌ها را نشان می‌دهد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- انتخاب دما، فشار و زمان اشباع

در فرایند تولید فوم میکروسلولی به روش ناپیوسته از

آن‌جایی که فوم شدن در حالت تقریباً جامد اتفاق می‌افتد، دمای فوم‌شدن بسیار مهم است، زیرا با انتخاب دمای نامناسب ممکن است اصلاً فومی تشکیل نشود [۲۴]. پس باید همواره این دما را بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای انتخاب کرد تا با نرم‌تر شدن پلیمر، هسته‌گذاری و رشد اتفاق بیافتد. از طرفی، اگر دما خیلی زیاد باشد پلیمر بسیار نرم می‌شود و سلول‌های زیادی شکل نمی‌گیرند. به همین دلیل معمولاً حد بالا و پایینی برای دمای فوم شدن وجود دارد. با توجه به دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌کربنات (۱۴۵ درجه سانتی‌گراد) انتظار می‌رود که کمینه

دمای مورد نیاز برای تشکیل فوم ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد باشد اما با توجه به این نکته که در حضور سیال فوق‌بحرانی به دلیل اشباع پلیمر توسط این حلال دمای انتقال شیشه‌ای آن کاهش می‌یابد می‌توان انتظار داشت که در دماهای پایین‌تر از ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد هم ساختار میکروسلولی تشکیل شود.

فشار نیز مانند دما از مهم‌ترین موارد مؤثر در اشباع‌سازی زمینه پلیمری و رسیدن به ساختار میکروسلولی است [۲۴]. از آنجا که دی‌اکسیدکربن در فشار ۷۱ بار به حالت فوق‌بحرانی خود می‌رسد، این فشار کمینه فشار برای ساخت فوم‌های میکروسلولی محسوب می‌شود. در این پژوهش به دلیل اثر فوق‌العاده سیالات فوق‌بحرانی در اشباع زمینه پلی‌کربنات و کاهش اندازه فوم نهایی از فشار ۱۰۰ بار استفاده شد.

زمان اشباع شدن گاز، متغیر فرایندی نامناسبی برای کنترل اندازه سلول است [۲۵]، زیرا برای رسیدن به غلظت مناسب گاز در پلیمر باید زمان لازم را برای اشباع گاز انتخاب نمود. زمان اشباع شدن گاز در پلیمر را می‌توان با استفاده از قانون فیک و با داشتن ضریب نفوذ گاز در پلیمر در هر ضخامتی از نمونه محاسبه نمود. با نوشتن روابط انتقال جرم فیک به‌طور تقریبی می‌توان ضریب نفوذ را با رابطه (۲) تخمین زد.

(۲) $t = D / L^2$

D ضریب نفوذ گاز در پلیمر، L نصف ضخامت نمونه و t زمان اشباع شدن است. نکته اصلی در این رابطه ضریب نفوذ است که برای مواد مختلف و در شرایط دما و فشار مختلف مقادیر آن در مراجع نیست.

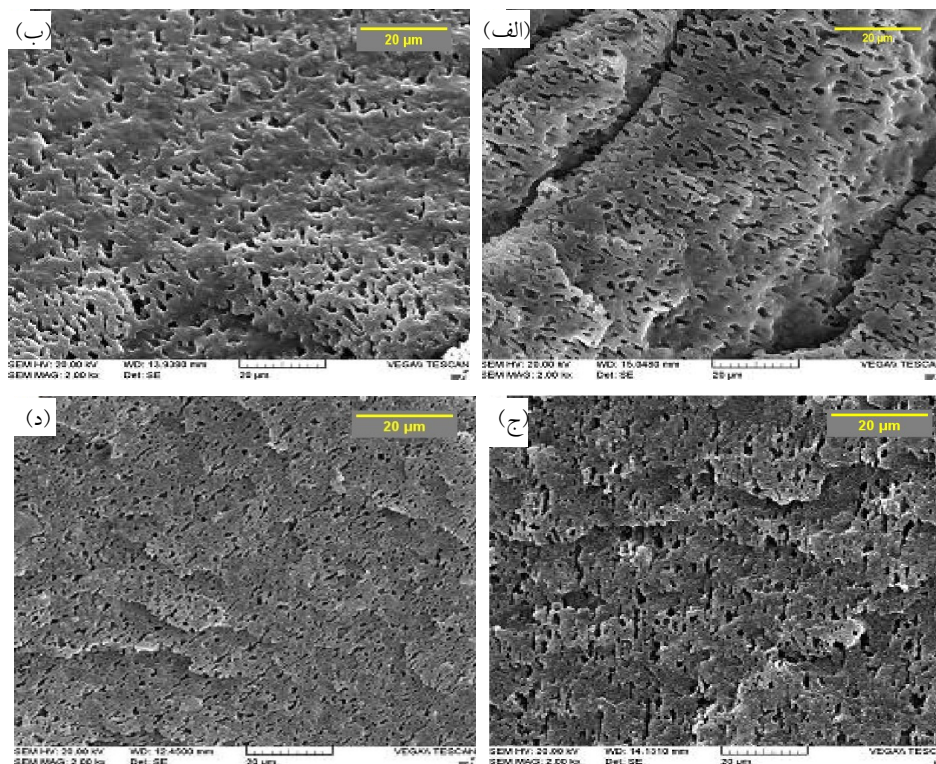
۳-۲- بررسی مورفولوژی فوم PC/EPDM

به‌منظور دست‌یابی به یک دیدگاه کلی در مورد فوم نانوکامپوزیتی PC/EPDM، در این قسمت ابتدا لازم است مورفولوژی آمیزه‌های فوم‌نشده و نانولوله‌کربن مورد بررسی قرار گیرند و سپس به بحث در مورد مورفولوژی فوم میکروسلولار بپردازیم.

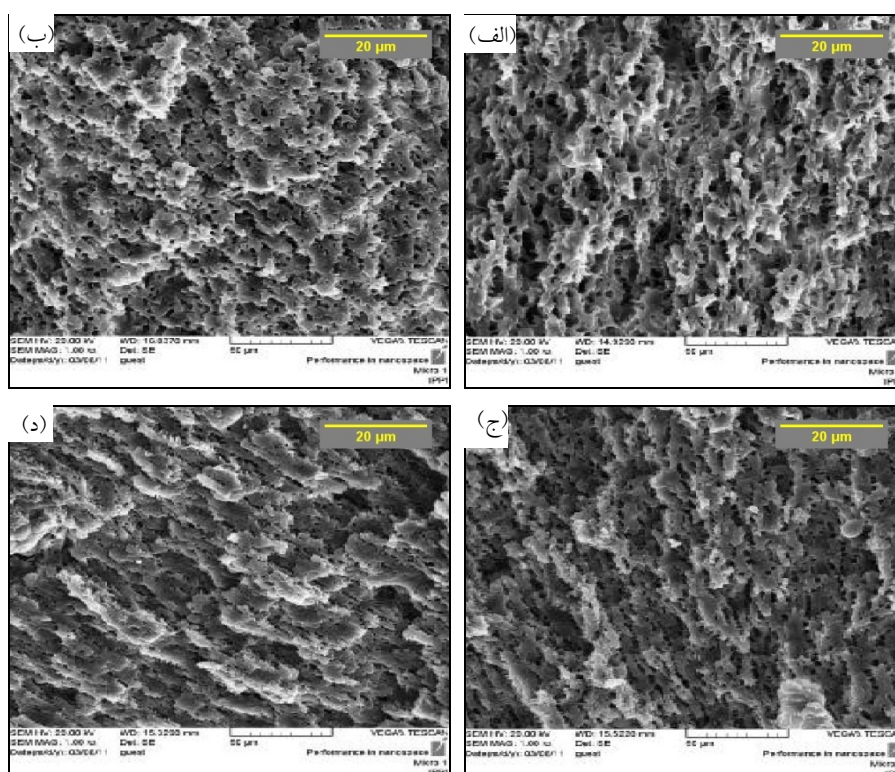
برای بررسی مورفولوژی نمونه‌های فوم‌نشده سطح شکست

نمونه‌ها به کمک آزمون SEM مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۲) ریزنگار این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصاویر دیده می‌شود، مورفولوژی غالب در همه آن‌ها قطره زمینه^{۱۷} است که در آن ذرات EPDM در فاز پیوسته PC پخش شده است. با توجه به شکل (۲)، در نمونه بدون نانو (الف)، فاز پراکنده (ذرات EPDM) شکل مشخصی ندارد و می‌توان ترکیبی از قطرات کشیده شده و ذرات کروی را در آن دید. اما در نمونه‌های حاوی نانولوله فاز پراکنده بیش‌تر متمایل به تشکیل قطرات کروی است. همچنین تحلیل تصاویر نشان می‌دهد که میانگین اندازه قطر ذرات پراکنده در آمیزه بدون نانو (الف) در حدود ۲/۲ میکرومتر است که این اندازه در نمونه‌های نانوکامپوزیتی اندکی کوچک‌تر است. نمونه (د) که حاوی ۳ درصد نانولوله است و با دور هم‌زن ۶۰ دور بر دقیقه به‌دست آمده است کوچک‌ترین میانگین اندازه قطر را در میان تمام نمونه‌ها دارد که این اندازه در آن به حدود ۱ میکرومتر می‌رسد (جدول ۳).

حال در شکل (۳) مشاهده می‌شود که در نمونه‌های فوم‌شده اندازه سلول‌ها بین ۱/۲ تا ۳ میکرومتر است که بیانگر این مطلب است که با افزایش نانولوله‌کربن میانگین اندازه سلولی کاهش و چگالی سلولی افزایش پیدا کرده است. همچنین توزیع باریک اندازه سلول‌ها در شکل‌های به‌دست آمده به دلیل پخش شدن مناسب نانولوله‌کربنی (عامل هسته‌زا) درون زمینه پلیمری است. با توجه به دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌کربنات (۱۴۵ درجه سانتی‌گراد) و دمای انتقال شیشه‌ای لاستیک اتیلن‌پروپیلن‌دی‌ان‌ومر (۵۱- درجه سانتی‌گراد) [۲۶] و از آن‌جا که در این نمونه‌ها در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد ساختار میکروسلولی با سلول‌های کروی کاملاً قابل مشاهده است، می‌توان این‌گونه تفسیر کرد که پدیده فوم شدن در فاز پلی‌کربنات اتفاق افتاده است، زیرا در این دما تا حدودی ساختار بلوری پلی‌کربنات به هم می‌ریزد و پلیمر نرم شده، مستعد هسته‌گذاری و رشد حباب می‌شود. زهی می‌ و همکارانش [۲۷] نیز نشان دادند که فوم کردن پلی‌پروپیلن به این روش و با گاز دی‌اکسیدکربن فقط در



شکل ۲- ریزنگار SEM از سطح شکست نمونه‌های فوم‌نشده الف) ۰٪ نانو ب) ۱٪ نانو ج) ۳٪ نانو با دور ۹۰ Rpm و د) ۳٪ نانو با دور ۶۰ Rpm تهیه شده است



شکل ۳- ریزنگار SEM از سطح شکست نمونه‌های فوم‌شده الف) ۰٪ نانو ب) ۱٪ نانو ج) ۳٪ نانو با دور ۹۰ Rpm د) ۳٪ نانو با دور ۶۰ Rpm و فشار ۱۰۰ بار در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد تهیه شده است.

محدوده دمایی ۱۵۴ تا ۱۶۶ درجه سانتی‌گراد امکان‌پذیر است و در خارج از این محدوده دمایی فوم میکروسلولی به‌دست نمی‌آید. فاصله بین حباب‌های گاز دی‌اکسیدکربن در ریزنگار میکروسکوپ الکترونی نیز می‌تواند تأییدی بر این مطلب باشد که یکی از فازها (پلی‌کربنات) فوم شده است. مشابه این مورفولوژی برای فوم میکروسلولار پلی‌پروپیلن/اتیلن پروپیلن دی‌ان‌منومر نیز پیش از این گزارش شده است [۲۴ و ۲۸].

اثرات ترکیب درصد نانولوله‌کربن بر روی میانگین اندازه سلولی و چگالی سلولی به‌ترتیب در جدول (۴) نشان داده شده است. میانگین اندازه سلول‌ها با اضافه شدن پرکننده نانو به زمینه پلیمری کاهش می‌یابد و در نمونه‌های دیگر با افزایش ترکیب درصد تا ۳ درصد وزنی مشاهده شد که چگالی سلولی افزایش می‌یابد. از آن‌جا که رسیدن به مقادیر کوچک‌تر برای اندازه سلول‌ها مورد توجه است، می‌توان با افزودن نانو ذرات به زمینه پلیمری به سلول‌هایی با اندازه قطر کم‌تر دست یافت؛ زیرا در اثر افزودن نانولوله کربن و گرانیوی نانوکامپوزیت به‌دلیل کاهش حجم آزاد و افزایش مقاومت زنجیره‌های پلیمری افزایش می‌یابد. در نتیجه مقاومت زمینه پلیمری در برابر رشد حباب افزایش می‌یابد و سلول‌های کوچک‌تری حاصل می‌شود.

هم‌چنین، مانند مراجع [۱۲ و ۱۸] می‌توان رفتار سلول‌ها با افزایش نانوذرات را چنین بیان کرد که با افزایش نانولوله و ایجاد مکان‌هایی برای هسته‌گذاری سلولی گاز دی‌اکسیدکربن در بین سطح مشترک پلیمر و نانوذره نفوذ می‌کند و هرچه نانو لوله‌ها در درون زمینه بهتر پخش شوند، مکان‌های هسته‌گذاری بیشتری ایجاد می‌شود. حضور تعداد بیشتر نانو لوله‌های کربنی در یک مقدار ثابت از زمینه پلیمری باعث می‌شود که به هر کدام از این مراکز بالقوه رشد سلول مقدار کم‌تری از عامل فوم‌زای دی‌اکسیدکربن برسد و در نتیجه ساختار سلولی با تعداد سلول‌های بیش‌تر و اندازه سلول‌های کوچک‌تری داشته باشیم. به‌طور خلاصه می‌توان گفت که تغییر فرایند هسته‌گذاری سلولی از همگن به ناهمگن که حاصل حضور نانو ذرات است، پارامتر

بسیار مؤثری در کاهش اندازه سلولی و افزایش چگالی سلولی است.

در مورد اثر روش ساخت نمونه‌ها بر مورفولوژی سلولی فوم‌های به‌دست آمده، نتایج حاکی از آن است که فوم‌های ساخته‌شده با دور همزن ۶۰ دور بر دقیقه ساختار مطلوب‌تری را نسبت به نمونه‌های ساخته‌شده با دور ۹۰ دور بر دقیقه نشان می‌دهند؛ که این می‌تواند به‌دلیل مقداری شکست در نانو لوله‌های کربن باشد. چون نانولوله‌های کربن تحت تنش‌های بالا در حین اختلاط مذاب یا غلتک‌کاری شکسته می‌شوند و نسبت منظری^{۱۸} آنها کاهش پیدا می‌کند.

نانو لوله‌های کربن که در اختلاط با دور ۹۰ دور بر دقیقه استفاده شده‌اند نسبت به نانوذرات تحت اختلاط با دور ۶۰ دور بر دقیقه، تحت تنش بیش‌تری قرار می‌گیرند. این تنش مضاعف به سطح و طول نانولوله‌ها آسیب وارد می‌کند و باعث شکست نانولوله‌ها در دور اختلاط‌های بالاتر می‌شود. شکست نانولوله‌ها در دورهای بالا باعث برهم‌خوردن هم‌ترازی نانولوله‌ها و اتصالات بین صفحه‌ای آن‌ها با زمینه پلیمری می‌شود و این امر اثر تقویت‌کنندگی نانولوله‌ها را تا حد زیادی کاهش می‌دهد. دلیل دیگر این است که در دورهای بالا احتمال برخورد نانولوله‌ها با یکدیگر افزایش می‌یابد و در نتیجه، احتمال تشکیل تجمع در آن‌ها افزایش می‌یابد که این پدیده در نهایت به افت خواص منجر می‌شود.

جدول‌های (۴) و (۵) چگالی سلولی، میانگین اندازه سلول‌ها و چگالی فوم میکروسلولار نهایی را نشان می‌دهد. با توجه به چگالی اولیه پلیمر ($0.96-0.99 \text{ g/cm}^3$)، ۱۳ تا ۲۶ درصد کاهش در چگالی نمونه‌های فوم شده دیده می‌شود. از آن‌جایی که چگالی سلولی و میانگین اندازه سلول‌ها در این نمونه‌ها متفاوت است، نمی‌توان روند ثابتی برای چگالی فوم مشاهده کرد اما کمترین مقدار چگالی فوم در نمونه a (نمونه بدون نانو) به‌دست آمد است که بیشترین میانگین اندازه سلولی و کمترین چگالی سلولی را دارا است. نکته قابل تأمل این است که هدف ما از تهیه فوم میکروسلولی کاهش مصرف مواد اولیه است که به

فازی با مورفولوژی قطره - زمینه است که ذرات EPDM در زمینه PC پخش شده‌اند.

• چگالی سلولی و میانگین اندازه سلول‌ها به‌عنوان دو ویژگی مهم فوم‌های میکروسولولار مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج نشان داد که افزایش غلظت نانولوله‌ها باعث افزایش چگالی سلولی شده و میانگین اندازه سلول‌ها را کاهش می‌دهد.

• پخش بهتر نانوذرات باعث بهتر شدن کارایی هسته‌گذاری آن‌ها در فرایند تولید فوم شد.

• با توجه به تحلیل نمودارهای به‌دست آمده از مورفولوژی سلولی، مناسب‌ترین مورفولوژی فوم در ۳ درصد وزنی نانولوله کربن به‌دست آمد.

معنای کاهش چگالی فوم می‌باشد. ولی باید به خاطر داشت که همواره باید افت خواص فیزیکی مکانیکی را به حداقل رسانید، زیرا وجود سلول‌ها (حفره‌ها) باعث ایجاد نقاط تمرکز تنش می‌شوند و این پدیده افت خواص را به همراه دارد. پس باید همواره به دنبال کمترین چگالی فوم بود که همراه با آن کمترین اندازه سلول‌ها و بالاترین چگالی سلولی را بدست می‌آید.

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به بررسی‌های انجام شده و نتایج حاصل از آزمون‌های انجام شده در این پژوهش می‌توان به نتایج زیر رسید:

- آمیزه PC/EPDM مطالعه‌شده در این پژوهش یک آمیزه دو

واژه‌نامه

- | | | |
|---------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| 1. scaffold | 8. American Society of Testing | 12. Wonderlite |
| 2. follow up | Materials (ASTM) | 13. CHIMEI |
| 3. Plantar | 9. International Institute of | 14. Tescan |
| 4. electromagnetic interference | Synthetic Rubber Producers | 15. Image - J |
| shielding | (IISRP) | 16. PRECISA |
| 5. ventricular fibrillation | 10. International Organization for | 17. droplet-matrix |
| 6. diffusivity | Standardization (ISO) | 18. aspect ratio |
| 7. BRABENDER | 11. KUMHO | |

مراجع

1. Suh, N.P., "Microcellular plastics. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*", 1996.
2. Mikos, A.G. and J.S. Temenoff, "Formation of Highly Porous Biodegradable Scaffolds for Tissue Engineering", *Electronic Journal of Biotechnology*, Vol. 3(2), pp. 23-24, 2000.
3. Martini-Vvedensky, J.E., N.P. Suh, and F.A. Waldman, "Microcellular Closed Cell Foams and Their Method of Manufacture", Google Patents, 1984.
4. Viswanathan, V., Madhavan, S., Gnanasundaram, S., Gopalakrishna, G., Das, B. N., Rajasekar, S., and Ramachandran, A. "Effectiveness of Different Types of Footwear Insoles for the Diabetic Neuropathic Foot. A Follow-up Study", *Diabetes Care*, Vol. 27(2), pp. 474-477, 2004.
5. Zhang, H. B., Yan, Q., Zheng, W. G., He, Z., and Yu, Z.Z., "Tough Graphene- Polymer Microcellular Foams for Electromagnetic Interference Shielding", *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 3(3), pp. 918-924, 2011.
6. Wing, G., Pasricha, A., Tuttle, M., and Kumar, V., "Time Dependent Response of Polycarbonate and Microcellular Polycarbonate", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 35(8), pp. 673-679, 1995.
7. Barlow, C., Kumar, V., Flinn, B., Bordia, R. K., and Weller, J., "Impact Strength of High Density Solid-State Microcellular Polycarbonate Foams", *Journal of Engineering Materials and Technology*, Vol. 123(2), pp. 229-233, 2001.
8. Lee, J. W., Wang, K., and Park, C. B., "Challenge to Extrusion of Low-Density Microcellular Polycarbonate Foams using Supercritical Carbon Dioxide", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 44(1), pp. 92-99, 2005.
9. Bureau, M.N., "Fracture Toughness of High Density Polycarbonate Microcellular Foams", *Journal of Cellular Plastics*, Vol. 42(3), pp. 229-240, 2006.
10. Weller, J.E. and V. Kumar, "Solid-State Microcellular Polycarbonate Foams: I. The Steady-State Process Space using Subcritical Carbon Dioxide", *Polymer Engineering and Science*, Vol.

- 50(11), pp. 2160-2169, 2010.
11. Kumar, V., and Weller, J., "Production of Microcellular Polycarbonate using Carbon Dioxide for Bubble Nucleation", *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, Vol. 116(4), pp. 413-420, 1994.
 12. Tomasko, D. L., Han, X., Liu, D., and Gao, W., "Supercritical Fluid Applications in Polymer Nanocomposites", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 7(4), pp. 407-412, 2003.
 13. Liang, M.-T. and C.-M. Wang, "Production of Engineering Plastics Foams by Supercritical CO₂", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 39(12), pp. 4622-4626, 2000.
 14. Nalawade, S. P., Picchioni, F., and Janssen, L.P.B.M., "Supercritical Carbon Dioxide as a Green Solvent for Processing Polymer Melts: Processing Aspects and Applications", *Progress in Polymer Science*, Vol. 31(1), pp. 19-43, 2006.
 15. Wee, D., D. Seong, and J. Youn, "Processing of Microcellular Nanocomposite Foams by Using a Supercritical Fluid", *Fibers and Polymers*, Vol. 5(2), pp. 160-169, 2004.
 16. Tsvintzelis, I., E. Pavlidou, and C. Panayiotou, "Biodegradable Polymer Foams Prepared with Supercritical CO₂-Ethanol Mixtures as Blowing Agents", *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 42(2), pp. 265-272, 2007.
 17. Kwon, Y. K., and Bae, H. K., "Production of Microcellular Foam Plastics by Supercritical Carbon Dioxide", *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 24(1), pp. 127-132, 2007.
 18. Lee, L.J., Zeng, C., Cao, X., Han, X., Shen, J., and Xu, G., "Polymer Nanocomposite Foams", *Composites Science and Technology*, Vol. 65(15), pp. 2344-2363, 2005.
 19. Xiao, Z., Li, Y., Liu, J., Lu, D., Yang, S., and Guan, R., "Microcellular Structure of a Thin Polycarbonate Sheet Prepared by Compression Molding", *Polymer Science Series A*, Vol. 51(9), pp. 1008-1012, 2009.
 20. Da Silva, A. L. N., and Coutinho, F., "Some Properties of Polymer Blends Based on EPDM/PP", *Polymer Testing*, Vol. 15(1), pp. 45-52, 1996.
 21. Hofmann, W., "*Rubber Technology Handbook*", Hanser Publishers, 1989.
 22. Spitael, P., Macosko, C.W., and Mc Clurg, R.B., "Block Copolymer Micelles for Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foams", *Macromolecules*, Vol. 37(18), pp. 6874-6882, 2004.
 23. Su, C., Xu, L., Zhang, C., and Zhu, J., "Selective Location and Conductive Network Formation of Multiwalled Carbon Nanotubes in Polycarbonate/Poly (Vinylidene Fluoride) Blends", *Composites Science and Technology*, Vol. 71(7), pp. 1016-1021, 2011.
 24. Wong, S., H.E. Naguib, and C.B. Park, "Effect of Processing Parameters on the Cellular Morphology and Mechanical Properties of Thermoplastic Polyolefin (TPO) Microcellular Foams", *Advances in Polymer Technology*, Vol. 26(4), pp. 232-246, 2007.
 25. Baldwin, D.F., C.B. Park, and N.P. Suh, "A Microcellular Processing Study of Poly (Ethylene Terephthalate) in the Amorphous and Semicrystalline States. Part I: Microcell Nucleation", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 36(11), pp. 1437-1445, 2004.
 26. El-Lawindy, A. M. Y., "Studies of Electrical and Physico-Mechanical Properties of EPDM Structure Foams", *Egyptian Journal of Solids*, Vol. 28(1), pp.97-107, 2005.
 27. Xu, Z.M., Jiang, X.L., Liu, T., Hu, G.H., Zhao, L., Zhu, Z.N., and Yuan, W.K., "Foaming of Polypropylene with Supercritical Carbon Dioxide", *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 41(2), pp. 299-310, 2007.
 28. Nemoto, T., Takagi, J., and Ohshima, M., "Control of Bubble Size and Location in Nano-/Microscale Cellular Poly (Propylene)/Rubber Blend Foams", *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 293(7), pp. 574-580, 2008.

