بررسی اثر متغیرهای فرمولبندی و فرایند در تهیه اسفنجهای پلی‌اتیلن

Investigation of the Effect of Formulation and Process Variables on Polyethylene Foams Preparation

مهدی بارکانی[1*]، مهرآسا سرائی[2]

۱ـ تهران، پژوهشگاه پلیمر ایران، صندوق پستی ۱۱۵/۱۴۹۶۵؛ ۲ـ دانشگاه علوم و فنون مازندران

دریافت: ۷۷/۹/۱۷، پذیرش: ۸۰/۶/۳

چکیده

اسفنجهای پلی‌اتیلنی دارای خواص بی‌نظیری نسبت به سایر اسفنجهای متداول‌اند که از جمله این خواص می‌توان به مقاومت سایشی، مقاومت شیمیایی، عایق بودن الکتریکی و گرمایی و قابلیت جذب آب کم اشاره کرد. خواص خوب و قیمت ارزان این اسفنجها باعث توسعه و گسترش روزافزون مصرف آنها در کاربردهای گوناگون مانند صنایع بسته‌بندی، خودرو، نظامی، دریایی، کابل سازی و ورزشی شده است. در این پژوهش با استفاده از پلی اتیلن سبک و سنگین داخلی و باکمک روش قالبگیری فشاری اسفنجها تهیه و نقش متغیرهای فرمولبندی مانند عوامل پفزا، ایجاد پیوند عرضی، کلسیم کربنات ، روی استئارات و روی اکسید و همچنین، نقش متغیرهای فرایند مانند گرما، زمان و فشار روی چگالی و اندازه سلول بررسی شده است.

واژه‌های کلیدی: اسفنج، پلی اتیلن، متغیرهای فرمولبندی، متغیرهای فرایند، چگالی و اندازه سلولها

Key Words: foam, polyethylene, formulation variables, process variables, density and size of cells

مقدمه

پلی‌اولفینها موادی چقرمه، انعطاف پذیر و مقاوم در برابر سایش و عوامل شیمیایی‌اند و اسفنجهای تهیه شده از آنها نیز همین خواص را دارند. اگر این دسته از اسفنجها جزء اسفنجهای نیمه سخت محسوب شوند، پلی اولفینها در مقایسه با پورتانها از استحکام بیشتری برخوردارند. اغلب اسفنجهای اولفینی دارای ساختار سلولی بسته‌اند و داشتن خواصی چون سبکی، قابلیت شناوری، دوام خوب، مقاومت شیمیایی و عایق بودن گرمایی و صوتی موجب می‌گردد تا از آنها در صنایعی چون اتومبیل سازی، حمل و نقل، ساختمانی، ورزشی، پزشکی، دریایی و بسته‌بندی استفاده شود [۵ـ۱]. برخلاف اسفنجهای پلی‌استیرن، پلی‌اولفینها می‌توانند بدون تغییر شکل و پاره شدن سلولها تا میزان ۸۰ درصد فشرده شوند [۶] و این خاصیت، بکارگیری آنها را در صنایع نظیه به عنوان جاذب ضربه در قاب درها و سپر توجیه می‌کند.

اسفنجهای پلی‌اولفینی به روشهای مختلفی مانند قالبگیریهای تزریقی، فشاری و اکستروژن [۹] و با استفاده از عوامل پفزای مختلف اعم از فیزیکی یا شیمیایی تهیه می‌شوند [۱۰] که با توجه به ساختار سلولی و چگالی در زمینه‌های مختلف صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این اسفنجها را با توجه به فرایند ساخت به سه دسته اسفنجهای اکسترود شده، اسفنجهای شبکه‌ای و اسفنجهای قالبگیری شده تقسیم می‌کنند. اسفنجهای پلی‌اولفینی اکسترود شده را در سال ۱۹۵۸ شرکت شیمیایی داو، اسفنجهای پلی اتیلن شبکه‌ای در اواسط دهه ۱۹۶۰

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: M.Barikani@proxy.ipi.ac.ir

را ژاپنیها و اسفنجهای پلی اتیلن تهیه شده به روش قالبگیری را در اوایل دهه ۱۹۷۰ شرکت آلمانی BASF تولید و به بازار عرضه کردند.

از میان پلی‌اولفینها، پلی‌اتیلن برای تولید اسفنج مورد توجه بیشتری قرار دارد که دلیل آن چگالی کم، فرایندپذیری خوب، خواص مکانیکی مناسب و قیمت ارزان است. به واسطه ماهیت ناقطبی پلی‌اتیلن میزان جذب آب آن نیز در حد پایینی است. اغلب اسفنجهای شبکه‌ای به روش شرکتهای ژاپنی سکی‌سو و فوراکاوا تهیه می‌شوند [۱۱]. شرکت شیمیایی کانگافوجی در ژاپن نیز یک فرایند شیمیایی برای شبکه‌ای کردن و تولید اسفنج پلی اتیلن ابداع کرده است [۱۲،۱۳].

معمولاً برای تهیه این اسفنجها از فرایند همزمان انبساط و شبکه‌ای کردن استفاده می‌شود و برای این منظور یک عامل ایجاد پیوندهای عرضی از خانواده پروکسیدها انتخاب می‌گردد. استفاده از شیوه پرتودهی پرانرژی نیز برای ایجاد پیوندهای عرضی مرسوم است، اما به دلیل پیچیدگیهای خاص این روش کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرد، ولی در فرایند تولید محصولات پیوسته همچون روکش کابلها از این فن استفاده می‌شود.

بطور کلی، تشکیل اسفنج و فرایند انبساط دارای سه مرحله است [۸-۶] که عبارتند از:

۱- تشکیل حباب،

۲- رشد حباب و

۳- پایداری حباب.

فرایند انبساط به عنوان فرایند اصلی تولید اسفنجها شناخته می‌شود و برای اجرای آن استفاده از یک عامل پف‌دهنده‌و مواد دیگر ضروری است که در ادامه به برخی از آنها اشاره می‌شود.

عوامل پفزا

برای تولید اسفنجها می‌توان از عوامل پفزای گوناگون بهره جست. این عوامل با معیارهای متعددی طبقه بندی می‌شوند که بهترین آنها، طبقه‌بندی بر اساس مکانیسم آزادسازی گاز به وسیله این ترکیبات است. بر همین مبنا عوامل پف‌دهنده‌به دو دسته شیمیایی و فیزیکی تقسیم بندی می‌شوند. عوامل پفزای فیزیکی در یک فرایند صرفاً فیزیکی تولید گاز می‌کنند. این فرایند فیزیکی می‌تواند در نتیجه کاهش فشار یا افزایش دما باشد. مواد پفزای فیزیکی اغلب مایعات با دمای جوش پایین‌اند، هرچند که در برخی موارد برای تولید اسفنجهای پلیمری از تزریق مستقیم گاز در داخل مذاب پلیمر هم استفاده می‌شود.

هسته زاها

برای تولید ساختار اسفنجی یکنواخت با سلولهای ریز استفاده از هسته‌زاها ضروری است. این مواد معمولاً پودرهای میکرونیزه آلی، معدنی یا فلزی‌اند.

هسته‌زاها عموماً با عوامل پفزای فیزیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند و عوامل پفزای شیمیایی خود معمولاً پودرهای میکرونیزه‌اند که به عنوان عامل هسته‌زا نیز عمل می‌کنند.

مواد افزودنی

بکارگیری مواد افزودنی در تهیه اسفنجها نیز از اهمیت زیادی برخوردار است و در بسیاری موارد تولید قطعات پلیمری بدون وجود این مواد امکان‌پذیر نیست. در تولید اسفنجهای پلی‌اولفینی نیز استفاده از برخی مواد افزودنی اجتناب‌ناپذیر است. این مواد را به عنوان آسان کننده یا کنترل کننده مراحل تولید و بهبود دهنده خواص فیزیکی - مکانیکی محصول بکار می‌برند که شامل روان کننده‌ها، پایدار کننده‌ها از جمله؛ پایدار کننده در برابر UV، گرما، اوزون، مواد اکسنده، آتش، باکتری و قارچ، کاهش دهنده الکتریسته ساکن، مواد پرکننده و تقویت کننده، مواد رنگی و مواد رهاکننده‌اند.

هدف از اجرای این پژوهش تولید اسفنجهای پلی‌اتیلن سبک و سنگین با استفاده از مواد تولیدی داخل کشور بوده است. با بکارگیری پلی اتیلنهای تولیدی پتروشیمی بندر امام و با استفاده از روش قالبگیری، اسفنجهای سخت و نیمه سخت با ساختار سلولی بسته تهیه و خواص آنها بررسی و نقش متغیرهای فرمولبندی و فرایند از جمله، نقش عامل پف‌دهنده‌و اثر عامل ایجاد پیوندهای عرضی، روی استئارات، کلسیم کربنات، روی اکسید، گرما، زمان و فشار مطالعه شده است.

تجربی

مواد

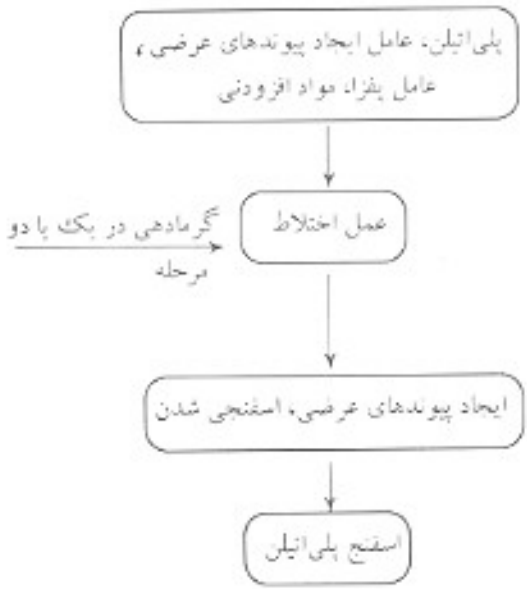
مشخصات مواد مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ آمده است.

تهیه آمیزه‌ها

عمل اختلاط مواد در بنبوری انجام شد و تهیه نمونه‌ها از طریق قالبگیری فشاری صورت گرفت [۱۲،۱۴،۱۵]. عامل پفزای مورد استفاده در شرایط کنترل شده دمایی قادر به آزادسازی گاز است که می‌تواند مذاب پلیمری را به صورت اسفنج درآورد. پس از سرد شدن پلی‌اتیلن، گاز ایجاد شده در اثر تجزیه عامل پف‌دهنده‌در درون سلولها محبوس می‌شود و سیستم به صورت اسفنج باقی می‌ماند. طرح ۱ این مطلب را نشان می‌دهد [۳].

جدول ۱ ـ مواد مورد استفاده در تهیه اسفنج پلی‌اتیلن.

نام ماده	مشخصات ماده		منبع تهیه	مورد استفاده
پلی‌اتیلن سنگین	نام تجاری	LBX۰۳۵	پتروشیمی بندر امام	ماده پلیمری
	شاخص جریان مذاب	۰/۸-۱ (g/۱۰min)		
	چگالی	۰/۹۵۲-۰/۹۵۵ (g/cm^3)		
پلی‌اتیلن سبک	نام تجاری	LHX۰۰۷۵	پتروشیمی بندر امام	ماده پلیمری
	شاخص جریان مذاب	۰/۰۶۷-۰/۸۳ (g/۱۰min)		
	چگالی	۰/۹۱۹۰ (g/cm^3)		
پلی‌اتیلن سبک	نام تجاری	LHX۰۰۴۵	پتروشیمی بندر امام	ماده پلیمری
	شاخص جریان مذاب	۴-۵ (g/۱۰ min)		
	چگالی	۰/۹۲۴ (g/cm^3)		
آزودی‌کربن آمید	درصد خلوص	۹۸	فلوکا	عامل پفزا
	دمای تجزیه	۲۱۰-۲۲۰ °C		
	جرم مولکولی	۱۱۶/۰۸		
سدیم بی‌کربنات		—	—	بهبود فرایند
دی‌کومیل پروکسید		—	—	عامل ایجاد پیوندهای عرضی
روی استئارات			مرک	فعال کننده، عامل پفزا، روان کننده
کلسیم کربنات			فلوکا	پرکننده و هسته‌زا



طرح ۱

در روش قالبگیری فشاری تولید اسفنج به صورت دو مرحله‌ای یا یک مرحله‌ای انجام می‌شود. بدین ترتیب که با قرار گرفتن نمونه آمیزه در داخل قالب و اعمال فشار و گرما اسفنج تولید می‌شود. آمیزه اسفنج شامل پلیمر، عامل ایجاد پیوندهای عرضی، عامل پفزا، روان کننده، فعال کننده و برخی مواد افزودنی دیگر است. طبیعی است که اختلاط همگن و یکنواخت اجزای آمیزه در داخل بستر پلیمری از اهمیت زیادی برخوردار است، زیرا در صورت عدم یکنواختی در توزیع مواد ویژه عوامل ایجاد پیوندهای عرضی و پفزا، محصول تولید شده دارای ناهمگنی در ساختار سلولی و در نتیجه ناهمگنی خواص در نقاط مختلف خواهد بود. اگر به نمونه خارج شده از قالب در آون یا اتوکلاو دوباره گرما داده شود، اسفنج ایجاد شده انبساط بیشتری را بدست خواهد آورد.

نتایج

اثر مقدار و نوع عامل پفزا

برای تهیه نمونه‌های اسفنج، عامل پفزای آزودی کربن آمید مصرف شد. برای افزایش مقدار گاز تولید شده از کلسیم بی‌کربنات به عنوان عامل پفزای کمکی استفاده گردید. در عمل نیز اضافه کردن این ماده موجب بهبود وضعیت اسفنجی نمونه‌ها شد.

فرمولبندی و نتایج حاصل از تغییر میزان عامل پف‌دهنده در اسفنج پلی‌اتیلن سبک و سنگین در جدولهای ۲ و ۳ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش مقدار آزودی کربن آمید موجب

جدول ۲ - فرمولبندی و نتایج حاصل از تغییر میزان عامل پف‌دهنده‌در اسفنج پلی اتیلن سبک (شرایط عمل: دما ۱۸۰°C، فشار ۱۵۰kg/cm² و زمان ۱۰ دقیقه).

آمیزه / اجزاوخواص آمیزه‌ها	۱	۲	۳	۴	۵
پلی‌اتیلن	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
آزودی کربن آمید	۱۰	۲۰	۲۵	-	-
سدیم بی‌کربنات	۵	۵	۵	۲۵	۲۵
دی کومیل پروکسید	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۴/۵
روی استئارات	۲	۲	۲	۲	۲
کلسیم کربنات	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵
چگالی (g/cm³)	۰/۲۱	۰/۱۶	۰/۱۱	۰/۲	۰/۲۱
اندازه سلول (mm)	۰/۱۵	۰/۲۳	۰/۲۷	-	۰/۲۲

افزایش اندازه سلولی و کاهش چگالی شده و به همراه این تغییرات، ساختار سلولی نیز نامنظم شده است.

درآزمایشی‌که‌تنهااز سدیم بی‌کربنات استفاده شد، اسفنج بدست آمده‌نرم‌وانعطاف‌پذیربود،ولی‌ازنظرساختارسلولی‌شکل منظمی نداشت وتعدادسلولهای‌سالم‌درساختاراسفنج‌بسیار کم بود. در این مرحله افزایش مقدار پروکسید موجب یکنواخت‌تر شدن ساختار سلولی اسفنج شده ویک‌اسفنج‌سلول‌بسته با سلولهای درشت و تقریباً هم شکل بدست آمد.

اثر مقدار عامل ایجاد پیوندهای عرضی

برای افزایش الاستیسیته پلیمر لازم است تا با استفاده از روشهای گوناگون در زنجیر پلیمری پیوندهای عرضی ایجاد کرد. برای شبکه‌ای کردن پلی‌اتیلن روشهای متفاوتی وجود دارد که عبارتند از: استفاده از پروکسیدها، سیلانها، پرتوها و ترکیبات آزو.

برای تولید نمونه‌های مورد نظر از دی کومیل پروکسید (DCP) به عنوان عامل ایجاد پیوندهای عرضی استفاده شد. نتایج حاصل از اثر مقدار پروکسید بر چگالی و اندازهٔ سلولی در جدولهای ۴ و ۵ آورده شده است.

با توجه به نتایج بدست آمده مشاهده می‌شود که مقدار عامل ایجاد پیوندهای عرضی تا حد مشخصی (حداکثر ۲/۵ تا 3phr) موجب کاهش اندازه سلول و افزایش چگالی اسفنج می‌گردد و در بالاتر از این مقدار، ساختار سلولها نامنظم شده و دیواره آنها نازکتر می‌شوند.

شکلهای ۱ و ۲ عکسهای SEM آمیزه‌های ۱۳ و ۱۴ را نشان می‌دهد. آمیزه ۱۳ بدون DCP و آمیزه ۱۴ دارای 1phr DCP است.

جدول ۳ - فرمولبندی ونتایج حاصل از تغییر مقدار عامل پف‌دهنده در اسفنج، پلی اتیلن سنگین (شرایط عمل: دما ۲۰۰°C، فشار ۱۵۰kg/cm² و زمان ۱۵ دقیقه).

آمیزه / اجزاوخواص آمیزه‌ها	۶	۷	۸
پلی اتیلن	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
آزودی کربن آمید	۱۰	۲۰	-
سدیم بی‌کربنات	۵	۵	۱۰
دی کومیل پروکسید	۰/۵	۰/۵	۱
روی استئارات	۲	۲	۲
کلسیم کربنات	-	-	-
چگالی (g/cm³)	۰/۴۴	۰/۲	۰/۴۱
اندازه سلول (mm)	۰/۱۴	-	-

جدول ۴ - فرمولبندی و نتایج حاصل از تغییر مقدار عامل ایجاد پیوندهای عرضی در اسفنج پلی‌اتیلن سبک (شرایط عمل: دما ۲۰۰°C، فشار ۱۵۰kg/cm² و زمان ۱۰ دقیقه).

آمیزه / اجزاوخواص آمیزه‌ها	۹	۱۰	۱۱	۱۲
پلی اتیلن	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
آزودی کربن آمید	۱۲	۱۲	۱۲	۱۲
سدیم بی‌کربنات	۵	۵	۵	۵
دی‌کومیل‌پروکسید	۱	۳/۵	۴/۵	۵/۵
روی استئارات	۳	۳	۳	۳
کلسیم کربنات	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵
چگالی (g/cm³)	۰/۱۷	۰/۲۱	۰/۱۶	۰/۱۳
اندازه سلول (mm)	۰/۳۹	۰/۱۶	۰/۱۹	۰/۲۳

جدول ۵- فرمولبندی و نتایج حاصل از تغییر مقدار عامل ایجاد پیوندهای عرضی در اسفنج پلی اتیلن سنگین (شرایط عمل مشابه جدول ۳ است).

آمیزه / اجزاو خواص آمیزه‌ها	۱۳	۱۴
پلی اتیلن	۱۰۰	۱۰۰
آزودی کربن آمید	۱۰	۱۰
سدیم بی‌کربنات	۵	۵
دی‌کومیل پروکسید	-	۱
روی استئارات	۲	۲
کلسیم کربنات	-	-
چگالی (g/cm^3)	۰/۲۳	۰/۵۳
اندازه سلول (mm)	۰/۱۸	-

اثر کلسیم کربنات

کلسیم کربنات نقش پرکننده را دارد و افزایش مصرف آن افزایش چگالی را به دنبال دارد که این امر احتمالاً به دلیل محدود شدن فرایند انبساط و همچنین جذب گاز به وسیله کلسیم کربنات است.

برای نشان دادن اثر مقدار کلسیم کربنات بر خواص اسفنج پلی‌اتیلن سبک و سنگین آمیزه‌های ۱۵ تا ۱۸ تهیه شد. نتایج حاصل در جدولهای ۶ و ۷ آورده شده است.

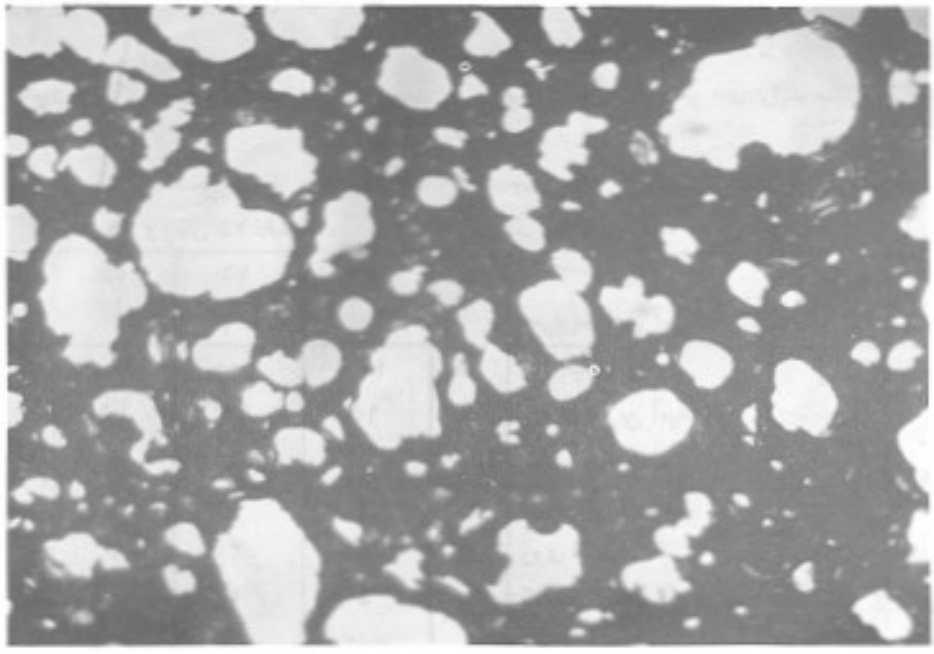
جدول ۶ اثر افزایش کلسیم کربنات را بر اسفنج تهیه شده از پلی‌اتیلن سبک نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، افزایش کلسیم کربنات موجب کاهش اندازه سلولی و افزایش چگالی شده است و بدون وجود کلسیم کربنات تشکیل سلولها یکنواخت نبوده و سلولهای بزرگی بر اثر پاره شدن دیواره سلولها بوجود می‌آید. شکلهای ۳ و ۴ به ترتیب عکسهای SEM آمیزه‌های ۱۵ و ۱۶ را نشان می‌دهد. آمیزه ۱۵ بدون کلسیم کربنات است، در حالی که آمیزه ۱۶ دارای ۲phr از این ترکیب است. با اضافه کردن این ترکیب سلولها ریزتر شده و ساختار اسفنج یکنواخت‌تر می‌گردد، اما در مقادیر بیشتر از ۵ phr شکل سلولها نامنظم می‌شود.

اثر روی استئارات

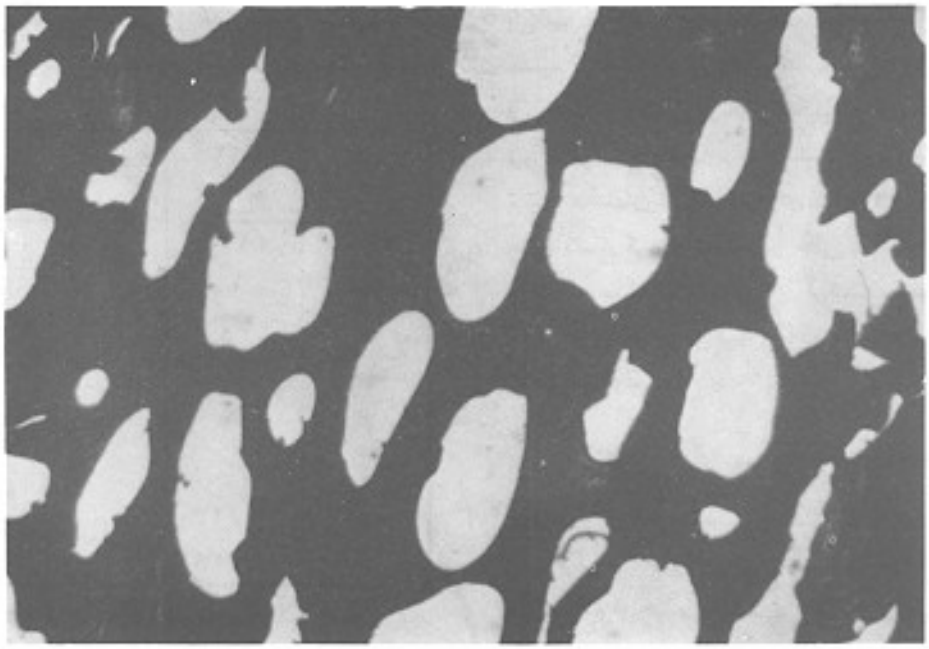
همان‌طور که اشاره شد، روی استئارات دارای خاصیت روان کنندگی است و موجب بهبود جریان مذاب پلیمر در داخل قالب می‌گردد. در مراجع گزارش شده است که در اسفنجهای پلی‌اولفینی به جای این ترکیب می‌توان از روی اکسید و استئاریک اسید نیز استفاده کرد. آمیزه‌هایی برای بررسی این مطلب تهیه شد، ولی اسفنجهای بدست آمده دارای ساختار سلولی یکنواخت نبود. روی استئارات علاوه بر نقش روان کنندگی به عنوان فعال کننده عامل پف‌دهنده‌نیز عمل می‌کند و استفاده از آن به مقدار عامل پف‌دهنده‌بستگی دارد.

اثر متغیرهای فرایند

برای بررسی اثر دما، فشار و زمان بر اندازه سلول و چگالی اسفنج



شکل ۱- عکس SEM آمیزه ۱۳ بدون DCP با بزرگنمایی ۱۰۰.



شکل ۲ - عکس SEM امیزه ۱۴ دارای DCP به مقدار ۱phr با بزرگنمایی ۱۰۰.

آمیزه‌های ۲۰ تا ۲۳ تهیه شدند و نمونه‌های اسفنج در شرایط متفاوت بدست آمد. نتایج حاصل در جدول ۸ ارائه شده است. بر اساس اطلاعات بدست آمده در دمای ۱۷۰°C تعداد سلولهای تشکیل شده کم و اندازه آنها نیز کوچک است. این امر می‌تواند به دلیل عدم تجزیه کامل عامل پف‌دهنده یا عامل ایجاد پیوندهای عرضی‌باشد. در هر دوحالت امکان تشکیل، رشد و پایداری‌سلولها کاهش می‌یابد. با افزایش دما سلولهای بیشتری تشکیل می‌شودو پایداری آنها نیز افزایش می‌یابد.

کاهش فشار نیز، همان‌گونه که انتظار می‌رفت، باعث پارگی دیواره سلولها و به هم پیوستن آنها گردید. افزایش زمان فرایند نیز روی چگالی و اندازه سلولها اثر می‌گذارد و موجب کاهش چگالی و افزایش اندازه سلولها شده است.

بحث

اثر متغیرهای فرایند

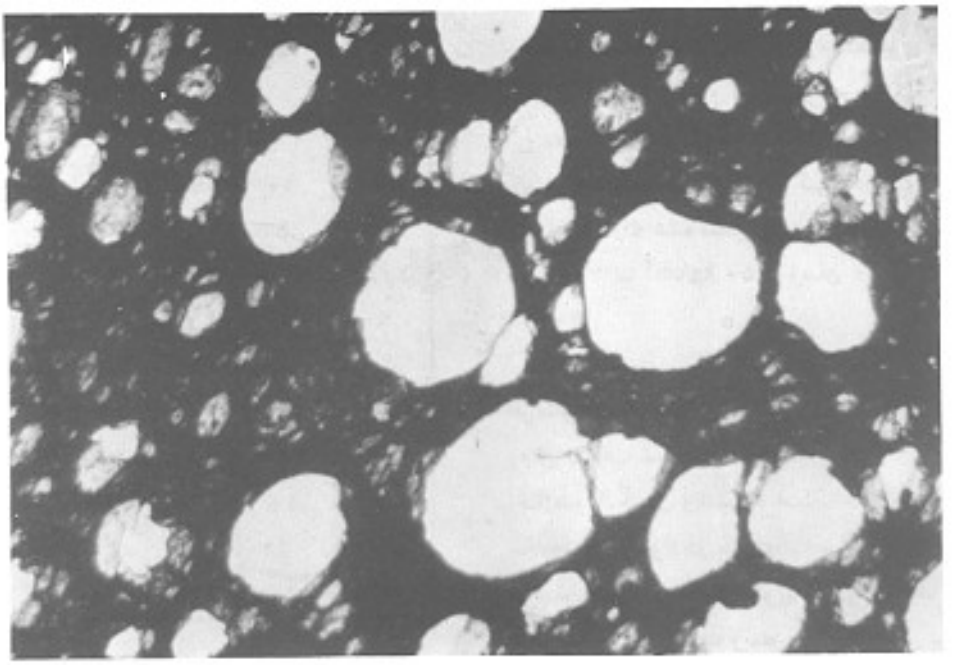
در این بخش اثر متغیرهای فرایند مانند دما، زمان قالبگیری، فشار،

جدول ۶ - اثر کلسیم کربنات بر خواص اسفنج پلی‌اتیلن سبک (شرایط عمل: دما ۱۸۰°C، فشار ۱۵۰kg/cm² و زمان ۱۵ دقیقه).

آمیزه / اجزاو خواص آمیزه‌ها	۱۵	۱۶	۱۷
پلی اتیلن	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
آزودی کربن آمید	۱۵	۱۵	۱۵
سدیم بی‌کربنات	۵	۵	۵
دی‌کومیل پروکسید	۲	۲	۲
روی استئارات	۳	۳	۳
کلسیم کربنات	-	۲	۵
چگالی (g/cm³)	۰/۲	۰/۲۴	۰/۳
اندازه سلول (mm)	۰/۲۱	۰/۱۱	-

جدول ۷ - اثر کلسیم کربنات بر خواص اسفنج پلی اتیلن سنگین (شرایط عمل مشابه جدول ۳ است).

آمیزه / اجزاو خواص آمیزه‌ها	آمیزه ۱۸
پلی اتیلن	۱۰۰
آزودی کربن آمید	۱۰
سدیم بی‌کربنات	۱۰
دی‌کومیل پروکسید	۱
روی استئارات	۲
کلسیم کربنات	۶
چگالی (g/cm³)	۰/۳۵
اندازه سلول (mm)	۰/۱۴

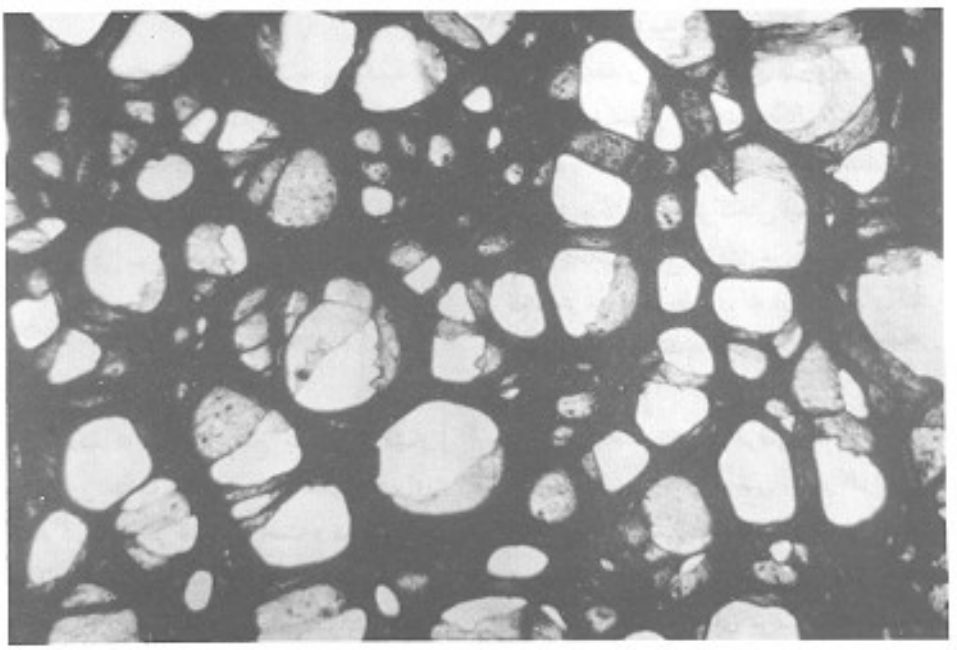


شکل ۳ ـ عکس SEM آمیزه ۱۵ بدون کلسیم کربنات با بزرگنمایی ۱۰۰.

متغیرهای فرمولبندی، عوامل پفزا، عامل ایجاد پیوندهای عرضی، کلسیم کربنات، روی استئارات و روی اکسید بر خواص اسفنج به ترتیب بررسی می‌شود.

اثر دما

با افزایش دمای قالبگیری، چگالی اسفنج کاهش می‌یابد، چون اولاً" درصد عامل پفزای تجزیه شده در این شرایط افزایش می‌یابد، ثانیاً" گرانروی مذاب کاهش پیدا می کند. همچنین، بالا رفتن دماموجب افزایش میزان تجزیه پروکسید می‌شود و در نتیجه اندازه سلولها کاهش زیادی پیدا می‌کند. از طرف دیگر، دمای قالب از حد مشخصی نمی‌تواند بالاتر رود، چون در دماهای بالاتر، چنانچه سرعت تجزیه



شکل ۴ ـ عکس SEM آمیزه ۱۶ دارای $CaCO_3$ به مقدار ۲phr با بزرگنمایی ۱۰۰.

جدول ۸- اثر متغیرهای فرایند بر ساختار اسفنج پلی اتیلن سبک.

آمیزه / اجزا و خواص آمیزه‌ها	۲۰	۲۱	۲۲	۲۳
پلی اتیلن	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
آزودی کربن آمید	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
سدیم بی‌کربنات	۵	۵	۵	۵
دی کومیل پروکسید	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵
روی استئارات	۲	۲	۲	۲
کلسیم کربنات	۲	۲	۲	۲
دما (°C)	۱۷۰	۲۰۰	۲۰۰	۲۰۰
فشار (kg/cm^2)	۱۵۰	۱۵۰	۱۲۰	۱۵۰
زمان (min)	۱۰	۱۰	۱۰	۱۵
چگالی (g/cm^3)	۰/۲۵	۰/۲۱	۰/۲	۰/۱۸
اندازه سلول (mm)	۰/۱۲	۰/۲	۰/۱۷	۰/۲۲

عامل پف‌دهنده‌بیشتر از سرعت تجزیه عامل ایجاد پیوندهای عرضی شود، ساختار سلولی اسفنج صدمه خواهد دید. در مجموع افزایش دمابه دلیل پایین آوردن چگالی موجب کاهش مقاومت مکانیکی اسفنج می‌گردد و افزایش تجزیه پروکسید و کاهش اندازه سلولها جبران کننده افت مقاومت مکانیکی نیست. بالا بردن دما بیش از حد مشخصی موجب تخریب پلیمر می‌گردد. در عمل نیز دمای بیشتر از ۲۲۰°C موجب افت شدید در خواص و تخریب مواد می‌شود.

اثر زمان قالبگیری

نقش افزایش زمان، مشابه دماست و بالا رفتن میزان تجزیه پروکسید و عامل پف‌دهنده‌موجب کاهش چگالی، افزایش اندازه سلولها و کاهش سختی می‌گردد. افزایش زمان تا تجزیه شدن تمام مواد موجب کاهش چگالی می‌شود و بعد از آن تأثیری در این امر ندارد و حتی به‌دلیل بالا رفتن میزان تجزیه پروکسید و افزایش پیوندهای عرضی می‌تواند موجب افزایش آن نیز گردد.

اثر فشار

بررسیهای انجام شده نشان می‌دهد که چگالی اسفنج مستقل از فشار قالبگیری است و در عمل نیز این مطلب صادق بود. اما فشار زیاد برای تشکیل محصول ابر سیرشده گاز در پلیمر ضروری است و در صورتی که فشار پرس کمتر از حد لازم باشد، منجر به نفوذ گاز و تجمع آن در یک نقطه و پارگی دیواره سلولها می‌شود. افزون بر این افزایش فشار قالبگیری منجر به کاهش اندازه سلولها نیز می‌گردد. همان‌گونه که نشان داده شد، متغیرهای فرایند نیز نقش مؤثری بر خواص نهایی اسفنج دارد.

در فشارهای کمتر از $120\ kg/cm^2$ به دلیل نفوذ گاز از درون قالب به محیط اطراف درجه انبساط کاهش چشمگیری داشت. در مورد عوامل دیگری همچون زمان و دما هم وضع به همین گونه بود و در عمل نیز این متغیرها را باید با توجه به مقدار و نوع عوامل پف‌دهنده‌و ایجاد کننده پیوندهای عرضی معین کرد. در شرایط عملی با توجه به فرمولبندی ارائه شده مقادیر بهینه برای این متغیرها به صورت زیر است: فشار ۱۲۰ تا $150\ kg/cm^2$؛ زمان ۱۰ تا ۱۵ min و دما ۱۸۰ تا ۲۰۰°C.

اثر متغیرهای فرمولبندی

روش انتخاب شده برای انجام کار عملی در این طرح شامل سه مرحله اختلاط، قالبگیری و انبساط است. اختلاط یکنواخت را می‌توان با مخلوط کردن مواد در بنبوری بدست آورد، که این امر در نهایت موجب یکنواختی ساختار سلولها می‌گردد. قالب مورد استفاده نیز باید به شکل ساده طراحی شده و سطوح آن با تفلون پوشش داده شود. در غیر این‌صورت، اسفنج تولید شده شکل ظاهری خوبی نخواهد داشت. نمونه‌های با شکل ظاهری مطلوب را می‌توان با قرار دادن مقدار کمتری از آمیزه در داخل قالب بدست آورد. بدین ترتیب، انبساط در داخل قالب کامل می‌شود و محصول بدست آمده پس از سرد شدن از قالب خارج می‌گردد. با این روش می‌توان محصولاتی کاملاً یک شکل و هم‌اندازه و با چگالی یکسان بدست آورد.

اثر عامل پفزا

آزودی کربن آمید ترکیب کاملاً مناسبی برای تولید این نوع اسفنج است که مقدار آن به چگالی و خواص مورد نظر بستگی دارد. برای نرمتر شدن اسفنج و کاهش چگالی می‌توان از سدیم بی‌کربنات به میزان ۵ phr به‌عنوان عامل پفزای کمکی استفاده کرد. این امر علاوه بر پایین آوردن چگالی، از نظر کاهش قیمت نیز بسیار مهم است. با افزایش عامل پفزا، چگالی اسفنج کاهش می‌یابد و به همان نسبت ساختار سلولی نیز نامنظمتر می‌شود، بطوری که در چگالیهای کمتر از $0/1\ g/cm^3$ پارگی سلولها و کاهش شدید مقاومت فشاری مشاهده می‌شود.

اثر عامل ایجاد پیوندهای عرضی

عامل ایجاد پیوندهای عرضی نیز در افزایش کشسانی مذاب پلیمر و ایجاد پیوند عرضی مؤثر است و مقدار آن به مقدار عامل پف‌دهنده‌و درصد انبساط بستگی دارد. هر چه درصد انبساط بیشتر باشد مقدار مورد نیاز عامل ایجاد پیوندهای عرضی نیز بیشتر خواهد بود تا بدین وسیله از تخریب دیواره سلولها در زمان تشکیل اسفنج جلوگیری گردد. پروکسیدهای مختلفی برای ایجاد پیوندهای عرضی مورد استفاده قرار

می‌گیرند. به هنگام انتخاب عامل ایجاد پیوندهای عرضی باید عواملی چند از جمله شرایط فرایند و دمای مراحل مختلف آن مورد توجه قرار گیرد. در ضمن، دمای تجزیه پروکسید باید کمتر از دمای تجزیه عامل پف‌دهنده‌باشد. دی کومیل پروکسید به عنوان عامل ایجاد پیوندهای عرضی برای سیستم بکار گرفته شده مناسب است. حساسیت مقدار مجاز پروکسید همچون حساسیت مقدار مجاز عامل پف‌دهنده‌نبوده و به اندازه آن در تعیین چگالی و ساختار سلولی نقشی ندارد، اما باید در تعیین مقدار پروکسید دقت کافی اعمال گردد. در صورتی که مقدار پروکسید مصرفی بیش از حد مجاز باشد، به دلیل افزایش چگالی پیوندهای عرضی و ماهیت کشسان مذاب انبساط بخوبی انجام نمی‌گیرد. ضمن آنکه مقدار قابل ملاحظه‌ای پروکسید به صورت تجزیه نشده در محصول باقی می‌ماند که می‌تواند سبب تسریع فرایند تخریب اکسایشی محصول در حین کاربرد و در نتیجه موجب کاهش طول عمر آن شود. برعکس، در حالتی که پروکسید مصرفی کمتر از حد لازم باشد، به دلیل عدم پایداری کافی، جداره سلولها در مرحله انبساط پاره می‌شود و تشکیل حفره و ایجاد ساختار سلولی ناهمگن اجتناب‌ناپذیر خواهد بود. مقدار پروکسید مصرفی به چند عامل بستگی دارد که مهمترین آنها عبارتند از مقدار عامل پفزا، دمای قالبگیری و زمان پرس محصول. هر چه مقدار عامل پف‌دهنده‌بیشتر شود، باید بر مقدار عامل ایجاد پیوندهای عرضی نیز افزوده شود، زیرا با افزایش حجم و در نتیجه فشار گاز تولیدی لازم است که پایداری جداره سلولها و ماهیت کشسان مذاب افزایش یابد.

اثر کلسیم کربنات

کلسیم کربنات علاوه بر نقش پرکننده به عنوان عامل هسته‌زا نیز عمل می‌کند. افزایش مقدار کلسیم‌کربنات موجب کاهش اندازه سلول و افزایش چگالی می‌شود. بطور کلی، کلسیم‌کربنات نقش پرکننده را دارد و با زیاد شدن مقدار آن افزایش چگالی مشاهده می‌شود. این امر احتمالا به واسطه محدود شدن فرایند انبساط و جذب گاز به وسیله کلسیم کربنات است. پرکننده‌ها اغلب برای کاهش قیمت تمام شده محصول یا بهبود خواصی همچون کاهش میزان جمع شدگی، بهبود کیفیت سطحی، کنترل اندازه سلول و برخی خواص دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرند. بجای کلسیم‌کربنات می‌توان از ترکیبات سیلیسی، خاک اره، تالک و نظایر آن نیز استفاده کرد. مصرف مقادیر زیاد این مواد موجب افت خواص مکانیکی محصول نهایی می‌شود.

اثر روی استئارات و روی اکسید

از روی استئارات و روی اکسید به مقدار ۲phr استفاده شد. این ماده برای آسان شدن فرایند اختلاط اجزای مختلف آمیزه بکار گرفته می‌شود. باید توجه داشت که این ماده علاوه بر نقش روان‌کنندگی برای جلوگیری از چسبیدن قطعه به قالب، به عنوان فعال کننده عامل پفزا نیز عمل می‌کند. افزایش بیش از حد روی استئارات موجب افت مقاومت مکانیکی اسفنج می‌شود.

نتیجه‌گیری

متغیرهای فرایند مانند دما، زمان و فشار نقش موثری روی خواص نهایی اسفنجها دارند و در عمل باید این متغیرها را با توجه به مقدار و نوع عوامل پف‌دهنده‌و ایجاد پیوند عرضی معین کرد. نقش متغیرهای فرمولبندی مانند عامل پفزا، عامل ایجاد پیوند عرضی، پرکننده و روان‌کننده در تهیه اسفنجهای پلی‌اتیلن مهم است. آزودی‌کربن آمید ترکیب مناسبی برای تولید این اسفنجهاست که می‌توان از سدیم بی‌کربنات نیز به عنوان عامل پفزای کمکی استفاده کرد. دی کومیل پروکسید به عنوان عامل ایجاد پیوند عرضی برای فرمولبندی بکار رفته مناسب است که مقدار مصرفی آن به مقدار عامل پفزا، دما و زمان قالبگیری بستگی دارد.

کلسیم کربنات نیز به عنوان عامل هسته‌زا و پرکننده مصرف شده که افزایش مقدار آن موجب کاهش اندازه سلولها و افزایش چگالی شده است. استفاده از روی استئارات موجب تسهیل فرایند اختلاط و جلوگیری از چسبندگی قطعه به قالب شده است.

مراجع

1. Eaves D.E., Ethylene Homo and Copolymer Foams; *Cellular Polym.*; 7, 4, 1988.
2. Kuwabara H. and Naito M., Expanded Particles of Modified Polyethylene and Foamed Articles Obtained Thereform; US Pat. 4769, 393; 1988.
3. Brown R., Pre-expanded Particles of Non-Crosslinked Linear Low Density Polyethylene and Process for Producing Cellular Materials Thereform; Eur. Pat. 0,212,204; 1987.
4. Joel Frados, *Plastics Engineering Handbook*, Chap 20, 1976.
5. Mills N.J. and Hwang A.M.H., The Multiple-Impact Performance of High Density Polyethylene: Foam; *Cellular Polym.*; 8, 4, 1989.

6. Klempner and Frisch; *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*; Hanser, Munich, 1991.
7. Nurse R. H., Fundamentals of Polymers and Formulation; chap 6, *Technology of Polyethylene*.
8. Gerharts W.; Foamed Plastics; *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; **A11**, VCH, Weinheim, 1988.
9. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; 3, *Cellular Materials*, John Wiley and sons, New York, 1985.
10. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; *Cellular Materials*, **2**, John Wiley and Sons, New York, 1984.
11. Shin Yong W., Process for Producing a Low Density Foamed Polyethylene, US Pat. 4,761,328, Aug. 2, 1988.
12. Puri R.R. and Collington K.T.; The Production of Cellular Crosslinked Polyolefins, Part I, *Celluar Polym.*, **7**, 1, 1988.
13. Stastny F. et al., Production of Chlorinated Polyethylene Foams; US pat. 3,819,543; June 25, 1974.
14. Meltzerm Y. L.; *Foamed Plastics*; Noyes Data Corporation, New Jersey, USA, 1976.
15. Sitting M.; *Polyolefin Production Process*; Noyes Data Corporation, New Jersey, USA, 1976.