

واژه‌های کلیدی:

اسفنج
بلورینگی
نانوذره
عامل حباب‌زا
نانوکامپوزیت

بررسی اثر نانوذرات بر ریزساختار، خواص مکانیکی و رفتار رئولوژیکی مذاب اسفنج‌های پلیمری

حمیدرضا حیدری، عزیزه جوادی*

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ

چکیده ...

در این مقاله، تأثیر نانوذرات کربنات کلسیم، رس و سیلیکا بر بلورینگی و خواص فیزیکی و مکانیکی سه نوع اسفنج پلیمری، مورد بررسی قرار گرفته است. این سامانه‌ها شامل پلی‌پروپیلن/نانوکلسیم کربنات، پلی‌لاکتیک اسید/تالک-نانورس-نانوسیلیکا و پلی‌پورتان گرمانرم/نانورس است. در همه این سامانه‌ها، از گاز کربن دی‌اکسید به عنوان عامل حباب‌زا برای تولید اسفنج استفاده شده است. همچنین اثر غلظت‌های مختلف از این نانوذرات بر بلورینگی اسفنج‌ها بررسی شده و مشاهده شده که هرچه مقدار نانوذره بیشتر شود، بلورینگی نیز افزایش می‌یابد. ریزساختار این اسفنج‌ها نشان داده است که نانوذرات باعث ایجاد ساختارهای ریزی از سلول و بلور می‌شوند. نتایج نشان می‌دهد که محدوده دمایی اسفنج شدن بعد از اضافه کردن نانوذره، به دلیل تبلور هم‌دمای و غیر هم‌دمای بالاتر، کاهش یافته است. به علاوه، نانوذرات می‌توانند اسفنج‌های میکروسلولی با ساختار سلول یکنواخت تولید کنند. در حضور نانوذرات، می‌توان از رشد سلول‌ها در مقابل هسته‌گذاری سلول‌ها صرف‌نظر کرد. همچنین نانوذرات می‌توانند به عنوان عامل هسته‌زا و عامل حباب‌زا عمل کنند و بلورینگی را افزایش دهند که این امر منجر به افزایش خواص فیزیکی و مکانیکی اسفنج‌ها می‌شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

ajavadi@aut.ac.ir

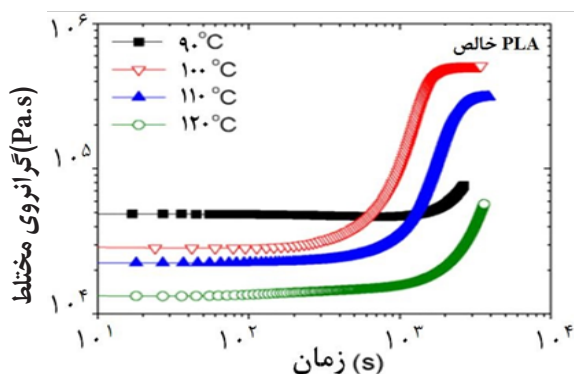
۱ مقدمه

دامنه کوتاه (Small Amplitude Oscillatory Shearing) یا به اختصار SAOS که در شکل (۱) نشان داده شده است، بررسی کردند. به این ترتیب مشاهده شد که اعمال سرعت های کرنش کم بر روی PLA خالص، میکرو و نانوکامپوزیت های آن تأثیر چشمگیری ندارد. در این نمودار، افزایش η^* به علت تبلور همدمای مذاب رخ می دهد. همان طور که در شکل (۱) مشخص است، بیشترین افزایش گرانیوی در دمای $T_{iso}=100^{\circ}C$ رخ می دهد که نشان دهنده سریع ترین بلورینگی است؛ در حالی که در بالا و پایین این دما سرعت تبلور کاهش یافته است [۴].

با توجه به بیشینه سرعت بلورینگی PLA در دمای $100^{\circ}C$ ، بلورینگی همدمای مذاب نانو و میکروکامپوزیت های PLA تحت آزمون SAOS بررسی و در شکل (۲) نشان داده شده اند. نتایج نشان می دهد که افزودن تنها ۱٪ از نانوذرات به خصوص ذرات میکروتالک، موجب کاهش زمان لازم برای بلورینگی کامل نانوکامپوزیت PLA و تالک/PLA می شود [۴].

گرانیوی مذاب پلیمرهای مورد استفاده در تهیه اسفنج های پلیمری، تأثیر زیادی بر روی رشد سلول ها، ادغام آن ها و در نهایت ساختار میکروسلولی اسفنج دارد [۴،۵،۶].

در تحقیق دیگری که توسط زین چائو وانگ و همکارانش انجام شد، رفتار بلورینگی، ساختار میکروسلولی و خواص فیزیکی-مکانیکی نانوکامپوزیت پلی یورتان گرمانرم (TPU) و نانورس گزارش شد.



شکل ۱ تبلور همدمای مذاب PLA خالص در دماهای مختلف تحت آزمون SAOS در بسامد ۱ Hz [۴]

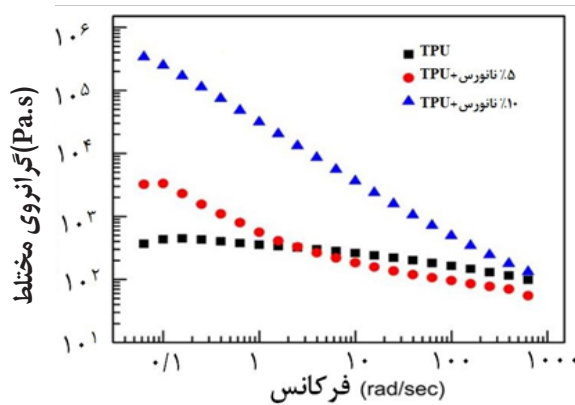
اسفنج پلیمری، کامپوزیتی متشکل از دو فاز مختلف شامل فاز گاز و پلیمر است. به طور کلی می توان اسفنج ها را موادی با ساختار سلولی نامید که چگالی آن ها به دلیل حضور فاز گازی کاهش یافته است. ساختار سلول های موجود در توده اسفنج، می تواند به شکل سلول باز یا بسته باشد. در اسفنج های سلول باز، فاز گازی پیوسته است در حالی که در اسفنج های سلول بسته فازهای گازی با یکدیگر در ارتباط نیستند. خواص مکانیکی و حرارتی اسفنج های پلیمری شدیداً وابسته به نوع ساختار سلولی است [۱].

فاز گازی را می توان از راه های مختلف مانند روش های فیزیکی، مکانیکی یا به واسطه واکنش های شیمیایی وارد فاز پلیمر کرد. همچنین با توجه به نوع پلیمر به کار رفته در تهیه اسفنج، می توان آن ها را به اسفنج گرماسخت و گرمانرم تقسیم بندی کرد. اسفنج های منعطف و سخت می توانند به عنوان عایق های گرمایی و صوتی مورد استفاده قرار گیرند یا در صنایع بسته بندی، نظامی، لرزه گیرها و ... به کار برده شوند. کاربرد اسفنج ها به دلایل مختلفی مانند چگالی کم و در عین حال داشتن خواص مکانیکی بالا، قیمت پایین، هدایت حرارتی کم، تنوع در ارائه فرمول بندی از اسفنج های سخت تا اسفنج منعطف، روش های مختلف تولید آسان، عدم نیاز به استفاده از فشار در بعضی از روش های تولید، پخت سریع و آسان در دمای محیط، خاصیت ضربه گیری عالی و غیره رو به افزایش است [۱-۳].

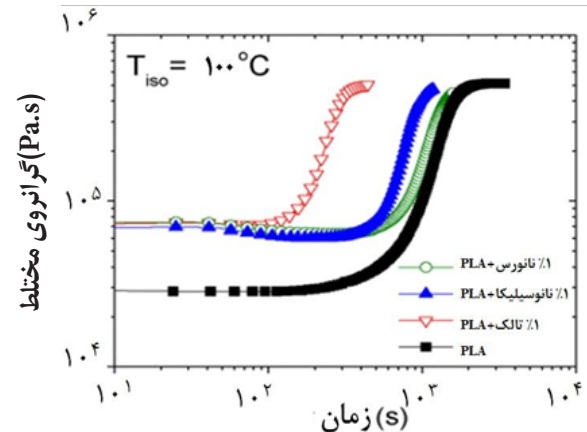
در این مقاله، تأثیر اعمال نانوذرات مختلف بر ریزساختار، خواص مکانیکی و رئولوژی مذاب اسفنج های گرمانرم پلیمری که تحت فرایندهای متفاوت تولید می شوند، بررسی شده است. همچنین اثر دمای فرایند و مقدار فشار گاز بر رفتار بلورینگی و دمای تبلور اسفنج مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲ بررسی خواص رئولوژیکی مذاب پلیمر

نوفرو همکارانش [۴]، تأثیر نانوسیلیکا (NSi) و نانورس (NC) و میکروتالک (TalC) را بر رفتار مذاب اسفنج پلی لاکتیک اسید (PLA) مورد مطالعه قرار دادند. آن ها تأثیر دماهای مختلف بر تغییرات گرانیوی مختلط PLA (η^*) را با استفاده از آزمون برش تناوبی



شکل ۳ تغییرات گرانروی مختلط اسفنج‌های TPU خالص، TPU حاوی ۵٪ نانورس و TPU حاوی ۱۰٪ نانورس [۵]

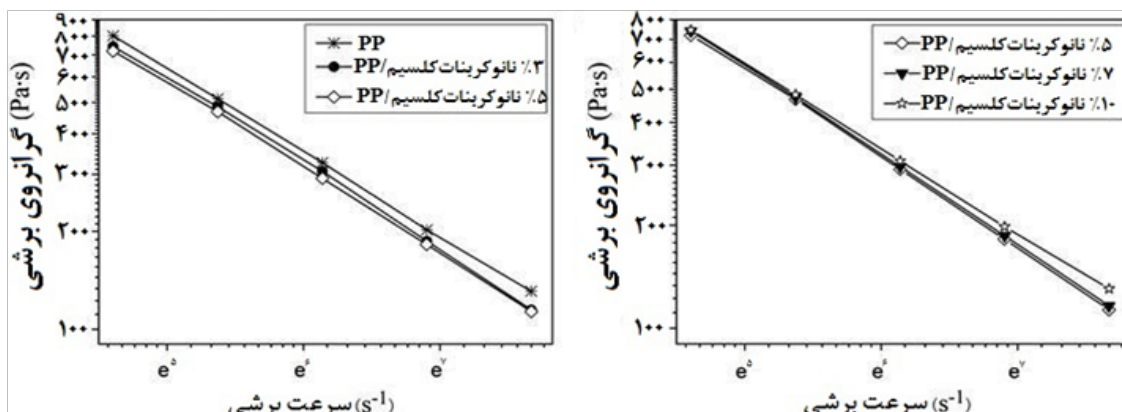


شکل ۲ تبلور هم‌دمای مذاب میکرو و نانوکامپوزیت‌های PLA در دمای ۱۰۰°C تحت آزمون SAOS در بسامد ۱ Hz [۴]

۵٪ است، کاهش می‌یابد وقتی که مقدار NCC به بیشتر از ۵٪ درصد می‌رسد، اندکی افزایش در گرانروی برشی دیده می‌شود [۱۰].

بر اساس مطالعات صورت گرفته، افزایش گرانروی مذاب می‌تواند به علت گره‌خوردگی‌های قطعه‌هایی از زنجیر باشد. همچنین، جذب نانوذرات بر روی این قطعه‌ها می‌تواند نقاط گره‌خوردگی را افزایش دهد که این جذب بیشتر به شکل فیزیکی بوده که بسیار ضعیف است و از این رو زمانی که تنش‌های بالا به مذاب نانوکامپوزیت اعمال می‌شود، جذب فیزیکی می‌تواند به راحتی از هم گسیخته شود. نانوذرات به دلیل اندازه بسیار کوچک، پس از از هم گسیختگی جذب فیزیکی، می‌توانند در میان توده زنجیره‌ها به عنوان روان‌کننده عمل کنند و گرانروی مذاب را کاهش دهند. در صورتی که مقدار NCC بیشتر از ۵٪ شود، این ذرات، تجمع (Agglomeration) می‌کنند و ذرات بزرگ‌تری را تشکیل می‌دهند که اثر روان‌کنندگی نداشته و در نهایت گرانروی مذاب را افزایش می‌دهند. با وجود آن که برخی از مقالات [۱، ۱۰، ۸] گزارش کرده‌اند که نانوذرات می‌توانند گرانروی مذاب را کاهش دهند اما برخی مقالات دیگر [۲۵، ۱۹] حاکی از آن هستند که مقدار کمتر از ۵٪ نانوذرات می‌تواند در تنش‌های برشی کم (معمولاً کمتر از 10^2 s^{-1}) گرانروی مذاب را افزایش دهد. این امر عمدتاً به این دلیل است که در سرعت‌های برشی کم، جذب فیزیکی از هم گسیخته

گرانروی مختلط (η^*) نانوکامپوزیت‌های نانورس/TPU اندازه‌گیری و نتایج آن در نمودار شکل (۳) گزارش شد [۵]. همان‌طور که در شکل (۳) مشخص است، η^* نانوکامپوزیت‌های مختلف به‌طور عمده با افزایش میزان نانورس در بسامدهای پایین افزایش یافته‌است و این نانوکامپوزیت‌ها در سرعت‌های ۰/۰۰۱ تا ۱۰۰۰ رادیان بر ثانیه از خود رفتار رقیق‌شوندگی در اثر برش (Shear Thinning) نشان داده‌اند [۲۵]. زمانی که بسامد کمتر از ۱ رادیان بر ثانیه است، نانوکامپوزیت‌ها گرانروی بالاتری نسبت به TPU خالص از خود نشان داده، در حالی که در بسامدهای بالاتر از ۱، مقدار η^* برای TPU حاوی ۵٪ نانورس نسبت به TPU خالص کمتر است که این می‌تواند به توزیع نانورس‌ها در زمینه پلیمری ارتباط داشته باشد؛ به طوری که بنا بر گزارش سایر محققان، توزیع خوب صفحات نانورس آرایش یافته در میان زنجیره‌های پلیمر، می‌تواند اثر نرم‌کنندگی داشته باشند و حرکت زنجیره‌ها را تسهیل کنند [۷-۹، ۵]. به این ترتیب، نانوکامپوزیت‌ها رفتار رقیق‌شوندگی بر اثر برش بیشتری در بسامدهای بالا از خود نشان می‌دهند. دینگ جی و همکارانش [۱۰]، تأثیر اعمال نانوکربنات کلسیم (NCC) روی رئولوژی مذاب اسفنج‌های پلی‌پروپیلن (PP) را بررسی کردند. شکل (۴) گرانروی برشی مذاب PP و نانوکامپوزیت‌های آن را در مقابل سرعت برشی نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده کرد که گرانروی برشی مذاب PP زمانی که مقدار NCC کمتر از



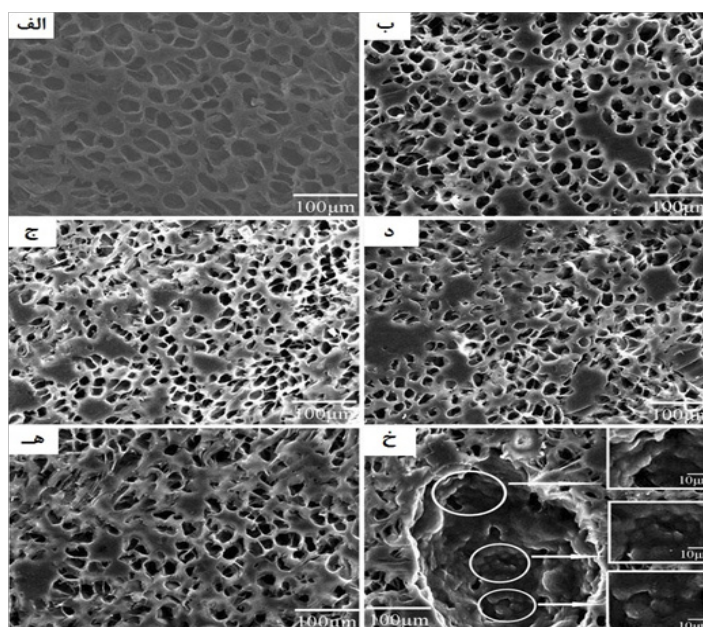
شکل ۴ تغییرات گرانشی مذاب PP و نانوکامپوزیت‌های آن به‌عنوان تابعی از سرعت برشی در دمای ۱۰۰ °C [۱۰]

خالص و نانوکامپوزیت‌های آن با درصدهای وزنی مختلف از NCC برگرفته از کار دینگ جی و همکارانش در شکل (۵) ارائه شده‌اند. برای تشکیل نمونه‌های اسفنج PP، باید مذاب آن از دمای ۱۷۰ °C تا دمای اسفنج‌شدن (تقریباً ۱۲۵ °C) طی مدت یک ساعت سرد شوند. هسته‌گذاری سلول‌ها در سطح مشترک میان محمل پلیمری و NCC پخش شده به‌وجود می‌آید. همان‌طور که در تصاویر

نشده و بیشتر نانوذرات، نقاط گره‌خوردگی را تشکیل می‌دهند و باعث افزایش گرانشی مذاب می‌شوند. مطابق با شکل (۴) استفاده از ۷ و ۱۰ درصد NCC به احتمال زیاد به تجمع ذرات می‌انجامد [۱۰، ۱۱، ۱۲].

۳ بررسی ریزساختار

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) اسفنج PP



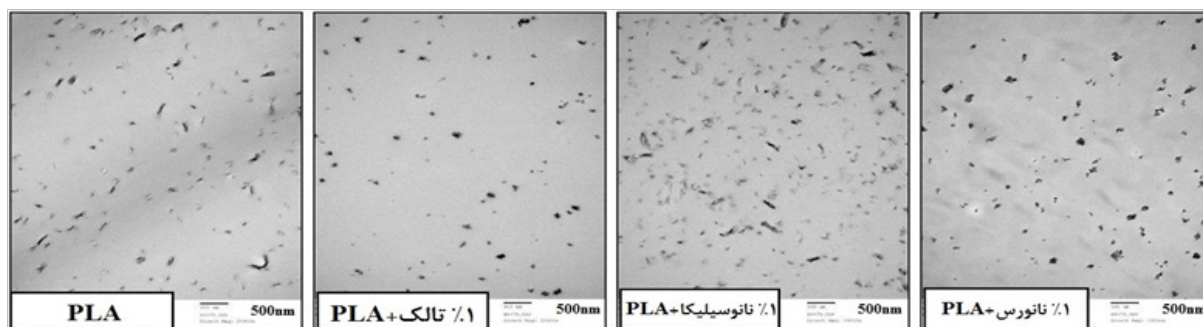
شکل ۵ تصاویر SEM اسفنج PP و نانوکامپوزیت‌های آن با مقادیر مختلفی از NCC که در دمای ۱۲۵ °C و فشار اشباع ۲۵ مگاپاسکال اسفنج‌شده‌اند. الف) اسفنج PP خالص، ب) اسفنج PP/NCC ۳٪، ج) اسفنج PP/NCC ۵٪، د) اسفنج PP/NCC ۷٪، ه) اسفنج PP/NCC ۱۰٪، خ) اسفنج PP/NCC ۵٪ [۱۰]

سلول‌ها رادر طول فرایند اسفنج‌شدن PLA خالص و نانو و میکروکامپوزیت‌های PLA حاوی ۱٪ ذرات مختلف نشان می‌دهد. در PLA خالص، به دلیل کمبود مراکز فعال برای هسته‌گذاری، حداقل تعداد سلول‌ها وجود دارد. به علاوه، ادغام سریع سلول‌های گازی در PLA خالص به علت استحکام مذاب پایین این پلیمر، در کمتر از ۳ ثانیه رخ می‌دهد. زمانی که PLA حاوی ۱٪ تالک باشد، هسته‌گذاری‌های غیریکنواخت اطراف ذرات میکروتالک توسعه می‌یابد. همچنین مشاهده می‌شود که اعمال ۱٪ نانو ذره، هسته‌گذاری سلولی را به شکل قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد، از اینرو ذرات میکرو تالک، در زمینه هسته‌گذاری سلولی رفتار میانه‌ای بین PLA خالص و نانوکامپوزیت PLA و سیلیکا از خود بروز می‌دهند. همان‌طور که در تصاویر مشهود است، در نانوکامپوزیت نانوسیلیکا/PLA، رفتار ادغام سلولی بیشتری نسبت به نمونه نانورس/PLA مشاهده می‌شود، چرا که سلول‌های موجود در نانورس/PLA بسیار پایدارتر هستند [۴].

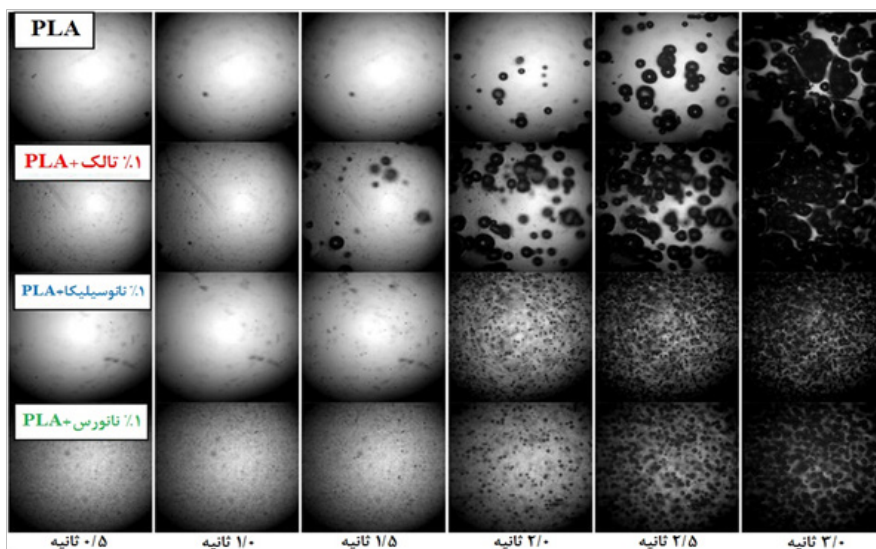
تصاویر SEM مربوط به اسفنج PLA خالص و نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف نانوذرات در دمای ۱۱۵ °C در شکل (۸) نشان داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اسفنج PLA خالص دارای بیشترین نسبت انبساط با چگالی سلولی بین (۳/۱۰^۷ سلول/cm^۳ - ۱۰^۶) و میانگین اندازه سلولی ۲۰۰ میکرونی است. در اسفنج‌های میکرو/نانو کامپوزیت، با افزودن فقط ۵٪ از هر یکی از این ذرات، چگالی سلولی اسفنج‌های PLA به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. این افزایش چگالی سلولی، ناشی از بیشتر شدن هسته‌گذاری سلولی

الف تا د مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانوذرات تا ۵٪ در نانوکامپوزیت‌های PP/NCC، اندازه سلول‌ها در مقایسه با PP خالص به‌طور قابل توجهی ریزتر و توزیع اندازه آن‌ها یکنواخت‌تر شده است؛ درحالی‌که در اسفنج PP/NCC با افزایش غلظت نانوذرات NCC از ۷ تا ۱۰٪ (شکل‌های ه و خ)، توزیع غیریکنواخت‌تری از اندازه سلول‌ها به دست می‌آید. دلیل این امر نقش نانوذرات در به وجود آمدن مراکز فعال هسته‌گذاری برای ایجاد و رشد سلول‌هاست که با تجمع بیش از حد NCC در مقادیر بالا، کلوخه‌های نانوذرات با قطر بزرگ‌تر به وجود می‌آیند. به‌طور کلی سلول‌های بزرگ‌تری اطراف کلوخه‌های نانوذرات ایجاد می‌شوند و نانوذرات پخش شده با اندازه کوچک‌تر، سلول‌هایی با قطرهای کوچک‌تر را می‌سازند [۱۰]؛ از این رو، با افزایش مقدار نانوذرات از مقدار بهینه، پراکندگی اندازه سلول‌ها بیشتر شده و منحنی فراوانی اندازه سلول‌های اسفنج، پهن می‌شود؛ بنابراین برای رسیدن به اندازه سلولی ریز و توزیع یکنواخت سلول‌ها، باید از مقدار بهینه‌ای از نانوذره استفاده کرد که این مقدار بهینه برای نانوکامپوزیت PP/NCC، ۵٪ از NCC گزارش شده است [۴، ۵، ۱۰].

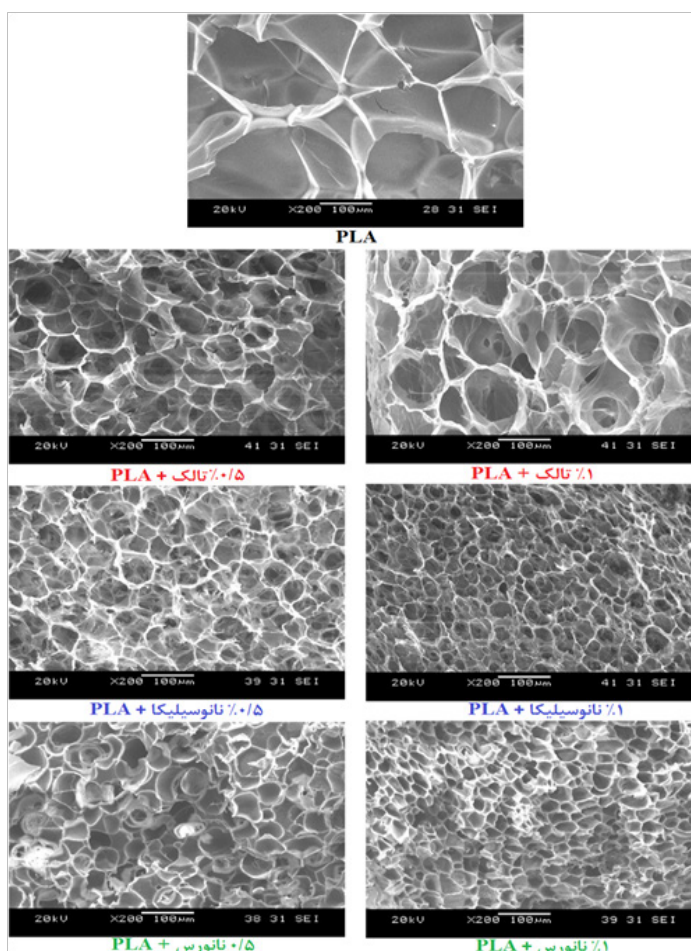
شکل (۶) تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مربوط به پراکنش نانوذرات مختلف در PLA حاصل از کار نوفر و همکارانش را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانوذرات تا حد مطلوبی در بستر PLA پخش شده‌اند، گرچه در برخی از نقاط تجمع نانوذرات مشاهده می‌شود [۴]. همچنین شکل (۷) مراحل هسته‌گذاری و رشد



شکل ۶ تصاویر TEM پخش نانوذرات مختلف در PLA [۴]



شکل ۷ هسته‌گذاری و رشد سلول‌ها در نمونه‌های PLA در دمای 170°C و فشار 1500 psi پس از 30 دقیقه اشباع‌شدن با گاز کربن‌دی‌اکسید. از بالا به پایین: PLA خالص، 1% تالک/PLA، 1% نانوسیلیکا/PLA، 1% نانورس/PLA [۴]



شکل ۸ تصاویر SEM نمونه‌های اسفنج PLA خالص و نمونه‌های PLA حاوی درصد‌های مختلف ذرات در دمای 115°C [۴]

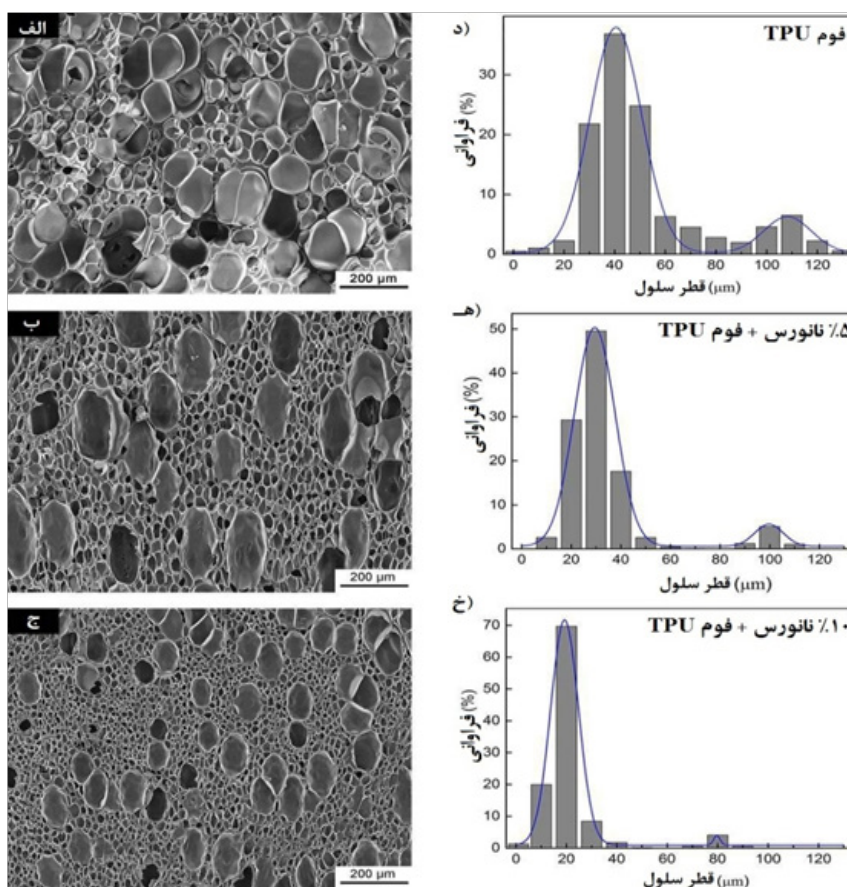
۱۰٪ نانورس، بیشتر از اسفنج دارای ۵٪ نانورس است؛ بنابراین نتایج آماری نشان می‌دهد که افزودن نانورس به اسفنج TPU اثر چشمگیری بر تعداد، اندازه و توزیع سلول‌ها دارد [۵].

۴ بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی

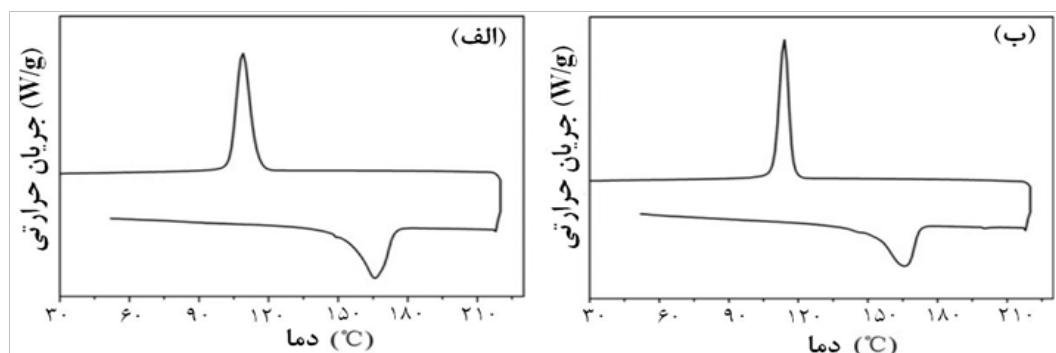
دینگ جی و همکارانش [۱۰]، تأثیر اعمال NCC بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی اسفنج‌های PP را بررسی کردند. همان‌طور که در منحنی‌های گرمایش-سرمایش حاصل از آزمون DSC در شکل (۱۰) مشخص است، بعد از قله‌های مذاب PP خالص و PP حاوی ۵٪ NCC، هیچ قله حرارت‌زای مجزایی بین قله‌های ذوب و تبلور دیده نمی‌شود. به این ترتیب، حداقل دمای تشکیل اسفنج برای PP حدوداً 108°C است که کمی از دمای تبلور کامل آن (تقریباً 100°C) بالاتر خواهد بود؛ همچنین

غیریکنواخت اطراف ذرات است. با وجود این که تعداد ذرات نمونه‌های تالک/PLA، کمتر از تعداد نانوذرات در دیگر اسفنج‌های PLA است، ولی چگالی سلولی نمونه‌های حاوی تالک بسیار نزدیک به اسفنج‌های نانوکامپوزیت PLA است. این پدیده ممکن است به دلیل نقش بسیار مؤثر ذرات تالک بر روی سینتیک تبلور PLA در طول فرایند اسفنج‌شدن باشد.

شکل (۹) ریزساختار و نمودارهای توزیع گوسی (Gaussian Distribution) اندازه سلول‌ها در نانوکامپوزیت اسفنج‌شده نانورس/TPU را نشان می‌دهد. TPU خالص (شکل ۹-الف) دارای سلول‌های غیریکنواخت با توزیع پهن و تصادفی است؛ اما در اسفنج‌های TPU حاوی ۵٪ و ۱۰٪ نانورس، ساختارهای سلولی کوچک‌تر و یکنواخت‌تر هستند (شکل ۹-ب و ج). همچنین تعداد سلول‌ها در اسفنج نانوکامپوزیت نانورس/TPU حاوی



شکل ۹ ریزساختار و منحنی‌های گوسی توزیع اندازه سلولی اسفنج‌های (الف) TPU، (ب) ۵٪ نانورس/TPU، (ج) ۱۰٪ نانورس/TPU [۵]



شکل ۱۰ منحنی‌های گرمایش و سرمایش DSC اسفنج (الف) PP و (ب) ۵٪ NCC/PP با سرعت حرارت‌دهی دقیقه / ۲۰ °C [۱۰].

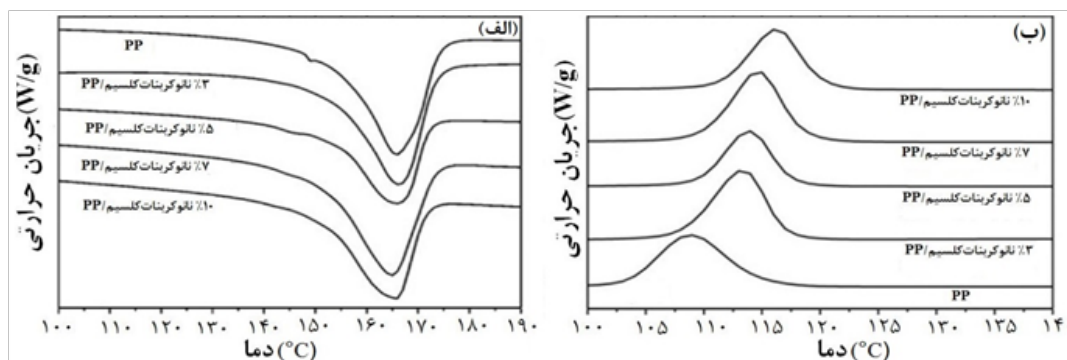
نانوکامپوزیت‌های PP تنها یک قله ذوب داریم ولی در PP خالص یک قله کوچک نیز در دمای حدود ۱۵۰ °C مشاهده می‌شود که این قله، به نقطه ذوب فاز بلور β در PP نسبت داده می‌شود [۹،۱۰]. نامرئی شدن این قله در نانوکامپوزیت‌های PP به ذوب و دوباره بلور شدن (Recrystallization) این نانوکامپوزیت‌ها نسبت داده شده‌است. به‌طور کلی بلورینگی هم‌دما و غیر هم‌دما حد پایین دمای اسفنج شدن را افزایش می‌دهند زیرا حد بالای دمای اسفنج شدن ثابت می‌ماند. سپس بر اثر افزودن NCC، محدوده دمایی اسفنج شدن باریک می‌شود. در دمای بالا، بلورینگی به‌طور کامل از بین رفته، سرعت نفوذ بیشتر می‌شود [۱۳،۱۴،۱۰].

نوفرو همکاران در کار خود [۴]، تأثیر نانوسیلیکا (NSi) و نانورس (NC) و میکروتالک (Talc) را روی بلورینگی و سرعت بلورینگی اسفنج PLA بررسی کردند (شکل ۱۲). آن‌ها مشاهده کردند زمانی که از SAOS استفاده می‌شود

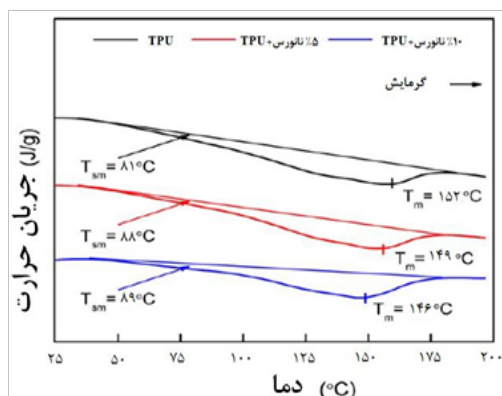
حد دمای تشکیل اسفنج PP حاوی ۵٪ نانوذره حدود ۱۲۵ °C است که بازهم از دمای بلورینگی کامل PP بیشتر است؛ از این رو این پدیده می‌تواند به بلورینگی هم‌دما (Isothermal Crystallinity) ساختار PP و NCC/PP در دمای بالاتر نسبت داده شود.

در نتیجه افزودن نانوذره‌ای مانند NCC به محمل PP، می‌تواند منجر به تبلور PP در دماهای بالاتر، افزایش سرعت رشد بلور و بلورینگی شود [۱۳،۱۰،۵].

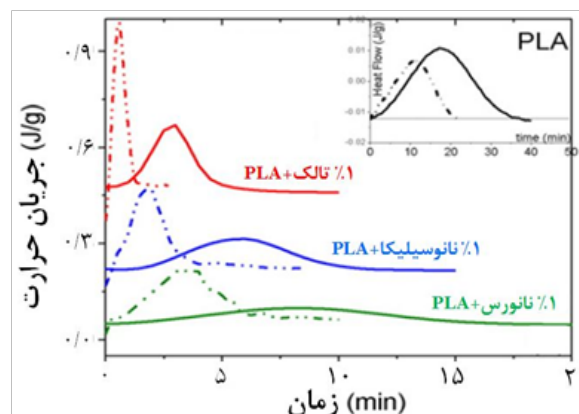
شکل (۱۱) نمودار گرمایش و سرمایش حاصل از آزمون DSC را برای PP و نانوکامپوزیت‌های آن نشان می‌دهد. در این نمونه‌ها نیز مشاهده شد که دمای تبلور با افزایش مقدار NCC به دلیل تأثیر بلورینگی غیر هم‌دما افزایش می‌یابد. به عبارتی، نانوذرات می‌توانند با توجه به ماهیت هسته‌گذار خود، موجب بلورینگی غیر هم‌دما PP شوند. در نمودار الف شکل (۱۱) دمای ذوب نمونه‌ها تقریباً ثابت باقی می‌ماند. در



شکل ۱۱ منحنی (الف) گرمایش و (ب) سرمایش DSC برای اسفنج PP خالص و نانوکامپوزیت‌های آن. سرعت گرمایش و سرمایش دقیقه / ۲۰ °C است [۱۰].



شکل ۱۳ منحنی‌های گرمایش DSC برای اسفنج TPU خالص، ۵٪ نانورس / TPU و ۱۰٪ نانورس / TPU با سرعت حرارت‌دهی دقیقه/°C ۱۰ [۵]



شکل ۱۴ نمودارهای بلورینگی مذاب هم‌دمای اسفنج PLA و نانورس / میکروکامپوزیت‌های آن در DSC در دمای بحرانی [۴]

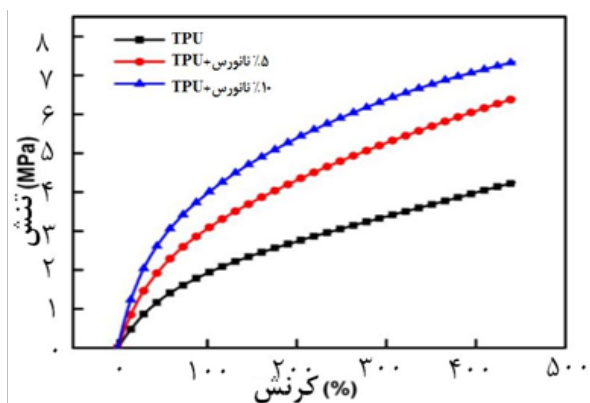
۱۰٪ نانورس به ترتیب تا ۸۸ °C و ۸۹ °C افزایش پیدا می‌کند. افزودن نانورس باعث به تأخیر انداختن ذوب بلورهای قطعه سخت (Hard Segment) که به کمک نانورس‌ها هسته‌زایی شده‌اند، می‌شود [۵، ۱۹].

شکل (۱۴) نیز نمودار DSC سرمایش اسفنج TPU و نانوکامپوزیت‌های ۵٪ نانورس / TPU و ۱۰٪ نانورس / TPU را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که دمای شروع تبلور (T_s) زنجیرهای قطعه سخت، با افزایش مقدار نانورس در نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد [۱۷، ۱۳، ۴، ۱۸]. این پدیده به این معنی است که تبلور قطعه سخت در نانوکامپوزیت‌های حاوی نانورس، زودتر از اسفنج TPU خالص اتفاق می‌افتد. همچنین این نمودارها نشان می‌دهند که قله‌های گرمازای تبلور قطعه سخت با حضور نانورس در نانوکامپوزیت نانورس / TPU بزرگ‌تر می‌شود [۵].

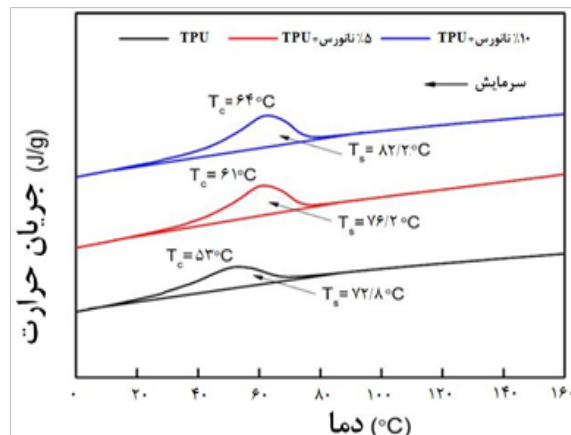
وانگ و همکارانش دریافتند که با افزایش مقدار نانورس در اسفنج نانوکامپوزیتی نانورس / TPU، مدول و استحکام کششی به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. همان‌طور که در شکل ۱۵ ملاحظه می‌شود، استحکام کششی در ۳۰۰٪ کرنش، برای اسفنج TPU خالص ۳/۳۶۸ مگاپاسکال، برای اسفنج TPU حاوی ۵٪ نانورس تقریباً ۵/۲۷۷ مگاپاسکال و برای اسفنج TPU حاوی ۱۰٪ نانورس تقریباً ۶/۳۷۲ مگاپاسکال است. در طول آزمون کشش، اسفنج TPU حاوی ۱۰٪ نانورس تا زمانی که

سرعت بلورینگی PLA و نانوکامپوزیت‌های آن با اعمال سرعت کرنش کم، زیاد تحت تأثیر قرار نگرفته‌است. برش در طول آزمایش‌های رشد تنش که گزارش شده به‌عنوان عامل مهمی بر سینتیک تبلور به علت تبلور القایی، اثر می‌گذارد و باعث تسریع آن می‌شود [۱۶، ۱۵]. از طرف دیگر، افزایش انحلال‌پذیری گاز کربن‌دی‌اکسید به‌طور عمده باعث افزایش سرعت تبلور در حین بلورینگی مذاب هم‌دمای به علت اثر نرم‌کنندگی بیشتر آن می‌شود [۱۳]؛ بنابراین، در فرایند اکستروژن، سرعت بلورینگی PLA باید شدیداً به علت حضور برش شدید و جریان کششی و انحلال‌پذیری کربن‌دی‌اکسید افزایش یابد [۴]. طباطبایی و همکارانش [۱۷]، تأیید کردند که تبلور می‌تواند در طول فرایند اکستروژن به‌وسیله کنترل دمای اکستروژن ایجاد شود.

همچنین وانگ و همکاران [۵] مشاهده کردند که با افزایش مقدار نانورس در TPU، دمای بلورینگی، گرانی و مذاب و در نهایت خواص مکانیکی به‌طور چشمگیری افزایش پیدا کرده‌است. شکل (۱۳) نمودار گرمایش اسفنج TPU خالص و نانوکامپوزیت نانورس / TPU را نشان می‌دهد و مشهود است که همه نمودارها، قله مذاب پهنی دارند. با توجه به منحنی‌های شکل (۱۳) مشخص است که دمای شروع ذوب (Start Melting Point) یا (T_{sm}) برای TPU خالص ۸۶°C است، اما این دما برای نانوکامپوزیت نانورس / TPU حاوی ۵٪ و



شکل ۱۵ منحنی‌های تنش-کرنش برای اسفنج‌های TPU خالص، TPU حاوی ۵٪ نانوسورس و TPU حاوی ۱۰٪ نانوسورس با بیشترین کرنش کششی ۴۵۰٪ [۵]



شکل ۱۴ منحنی‌های سرمایش DSC برای اسفنج/TPU خالص، ۵٪ نانوسورس /TPU و ۱۰٪ نانوسورس/TPU با سرعت حرارت‌دهی دقیقه/۱۰°C [۵]

بلورها و سلول‌ها، تعداد سلول‌ها، چگالی سلولی و استحکام ضربه‌ای به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد و سلول‌های ریزتری تشکیل می‌شود. همچنین محدوده دمایی اسفنج‌شدن با اضافه‌شدن نانوذره به‌دلیل تبلور هم‌دما و غیر هم‌دما کاهش می‌یابد. برای نانوذرات مقدار بهینه‌ای وجود دارد که بیشتر از این مقدار، باعث تجمع و کلوخه‌شدن نانوذرات می‌شود که اثرات منفی همچون ایجاد سلول‌های بزرگتر و تمرکز تنش به‌وجود

کرنش به ۴۵۰٪ برسد، نمی‌شکند (شکل ۱۵) [۵،۲۰].

۵ نتیجه‌گیری

در این مقاله، اثر نانوذرات بر ریزساختار، خواص مکانیکی و رئولوژیکی اسفنج‌های پلیمری بررسی شده است. نانوذرات می‌توانند به‌عنوان افزودنی برای تشکیل تبلور قطعه‌های سخت و ایجاد ساختار میکروسلولی یکنواخت استفاده شوند. با افزایش مقدار نانوذرات، خواص اسفنج‌ها از جمله دمای تبلور، بلورینگی، گرانشی، مذاب، گرانشی مختلط، مدول، سرعت هسته‌زایی

مراجع

1. Klempner D., Sendjarevic V., Polymeric Foams and Foam Technology, Hanser Gardner Publications; 2nd ed, USA, 1-54, **2004**.
2. Lee S.T., Park C.B., Ramesh N.S., Polymer Foams, CRC Press, USA, 1-11, **2007**.
3. Khemani K.C., Polymeric Foams: An Overview, American Chemical Society, USA, 1-7, **1997**.
4. Nofar M. Effects of Nano-/Micro-sized Additives and the Corresponding Induced Crystallinity on the Extrusion Foaming Behavior of PLA Using Supercritical, *Materials & Design.*, 101, 24-34, **2016**.
5. Xin-chao wang, Xin Jing, Yi-Yan Peng. The Effect of Nanoclay on the Crystallization Behavior, Microcellular Structure, and Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane Nanocomposite Foam, *Polymer Engineering and Science.*, 35, 319-327, **2016**.
6. Zhao H.B., Cui Z.X., Wang X.F., Turng L.S., Peng X.F., Processing and Characterization of Solid and Microcellular Poly(lactic acid)/polyhydroxybutyrate-valerate (PLA/PHBV) Blends and PLA/PHBV/Clay Nanocomposites, *Compos. Part B-Eng.*, 51, 79-91, **2013**.
7. Yuan M.J., Winardi A., Gong S.Q., Turng L.S., Effects of Nano- and Micro-fillers and Processing Parameters on Injection-molded Microcellular Composites, *Polym. Eng. Sci.*, 45, 773-788, **2005**.
8. Ema Y., Ikeya M., Okamoto M., Foam Processing and Cellular Structure of Polylactide-Based Nanocomposites, *Polymer.*, 47, 5350-5359, **2006**.
9. M.J. Yuan and L.S. Turng, Microstructure and Mechanical Properties of Microcellular Injection Molded Polyamide-6 Nanocomposites, *Polymer.*, 46, 7273-7292, **2005**.
10. JieDing, Weihua Ma, Fujiao Song. Effect Of nano-calcium Carbonate on Microcellular Foaming of Polypropylene, *J Mater Sci.*, 48, 2504-2514, **2013**.
11. Gedler G., Antunes M., Velasco J.I., Effects of Graphene Nanoplatelets on the Morphology of Polycarbonate-graphene Composite Foams Prepared by Supercriticalcarbon Dioxide Two-step Foaming, *J of Super-critical Fluids.*, 100, 167-174, **2015**.
12. Guo G., Wang K. H., Park C. B., Kim Y. S., Li G., Effects of Nanoparticles on the Density Reduction and Cell Morphology of Extruded Metallocene Polyethylene/wood Fiber Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science.*, 104, 1058-1063, **2007**.
13. Zhai W., Kuboki T., Wang L., Chul B., Park. Cell Structure Evolution and the Crystallization Behavior of Polypropylene/clay Nanocomposites Foams Blown in Continuous Extrusion, *Ind. Eng.Chem.Res.*, 49, 9834-9845, **2010**.
14. Cotton N.J., Bartle K.D., Clifford A.A., Dowle C.J., Rate and Extent of Supercritical Fluid Extraction of Additives from Polypropylene: Diffusion, Solubility, and Matrix Effects, *J Appl Polym Sci.*, 48, 1607-1619, **1993**.
15. Najafi N., Heuzey M.C., Carreau P., Therriault D., Quiescent and Shear-induced Crystallization of Linear and Branched Polylactides, *Rheol. Acta.*, 54, 831-845, **2015**.
16. Bojda J., Piorowska E., Shear-induced Nonisothermal Crystallization of Two Grades of PLA, *Polymer Test.*, 50, 172-181, **2016**.
17. Tabatabaei A., Barzegari M.R., Nofar, M. Park C.B., In-situ Visualization of Polypropylene Crystallization During Extrusion, *Polym. Testing.*, 33, 57-63, **2014**.
18. Chiu F.C., Lai S.M., Wong C. M., Chang C. H., Properties of Calcium Carbonate Filled and Unfilled Polystyrene Foams Prepared Using Supercritical Carbon Dioxide, *J Appl Polym Sci.*, 102, 2276-2284, **2006**.
19. Martin D.J., Meijs G.F., Renwick G.M., Mc Carthy S.J., Gunatillake P.A., The Effect of Average Soft Segment Length on Morphology and Properties of a Series of Polyurethane Elastomers. I. Characterization of the Series, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 1377-1386, **1996**.
20. Yuan M.J, Turng L.S., Gong S.Q., Caulfield D., Hunt C., Spindler R., Study of Injection Molded Microcellular Polyamide-6 Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 673-686, **2004**.

