

# خواص ساختاری و مکانیکی فوم‌های میکروسلولی ABS پرنشده و پرشده با پرکننده‌های معدنی (کربنات کلسیم)

کامران کاظمی بیدختی<sup>i</sup>؛ امیرحسین بهروش<sup>ii</sup>؛ طاهر ازدست<sup>iii</sup>

## چکیده

فوم‌های میکروسلولی (Microcellular Foams) به آن دسته از فوم‌ها اطلاق می‌شود که تعداد بسیاری سلول‌های ریز در اندازه‌های حدود ۱۰ میکرون دارند. در این فوم‌ها از گاز خنثی (نیترژن یا دی‌اکسیدکربن) به عنوان ماده پف‌دهنده استفاده می‌شود. به دلیل کوچکی سلول‌ها، این فوم‌ها خواص مکانیکی و فیزیکی برتری؛ مانند استحکام به وزن، استحکام به ضربه، خواص حرارتی و دی‌الکتریکی، حتی نسبت به پلاستیک فوم‌نشده دارند. در این تحقیق به بررسی خواص ساختاری و مکانیکی فوم‌های میکروسلولی ABS خالص و ABS پرشده با کربنات کلسیم پرداخته شده است. مقدار جذب گاز، از دست دادن گاز، چگالی نسبی، تعداد سلول‌ها، ساختار فوم و همچنین استحکام کششی فوم بررسی و اندازه‌گیری شده است. نتایج نشان می‌دهد که برای به دست آوردن ساختار بهینه، دما و زمان فوم باید به‌دقت تحت کنترل قرار گیرد. این شرایط در دمای حدود ۱۰۰ درجه سانتیگراد و زمان ۶۰ ثانیه بوده است که برای هر دو نمونه ABS خالص و ABS حاوی کربنات کلسیم یکسان می‌باشد.

## کلمات کلیدی

فوم‌های میکروسلولی، فوم ABS، ABS حاوی کربنات کلسیم، پرکننده‌های معدنی.

## *An experimental study on mechanical and structural properties of batch-processed microcellular ABS*

Kamran KAzemi Beydokhti; Amir Hossein Behraves; Taher Azdast

### ABSTRACT

Microcellular foams are thermoplastic foams containing a large number of small cells on the order of 10  $\mu\text{m}$  in size. As blowing agent, an inert gas ( $\text{CO}_2$  or  $\text{N}_2$ ) is used. Because of very tiny cells, these foams exhibit improved mechanical and physical properties. For instance, tensile-to-density, toughness, thermal properties and electrical properties are improved. In this paper, structural and mechanical properties of microcellular foams of ABS and its composite (mineral filled) are studied. Gas absorption, gas desorption, density, size and number of microcells and also ultimate tensile strength and ultimate strain of foams are compared. Results show that a sound structure and a high tensile-to-density can be obtained with regulating time and temperature just above glass transition temperature. The results also revealed that although mechanical properties are improved, the enhancement is not as it has been commonly asserted.

### KEYWORDS

Microcellular foams, ABS foams, glass reinforced ABS.

<sup>i</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک؛ دانشگاه تربیت مدرس؛ دانشکده فنی و مهندسی؛ بخش مکانیک؛ گروه ساخت و تولید.

<sup>ii</sup> استادیار مهندسی مکانیک؛ دانشگاه تربیت مدرس؛ دانشکده فنی و مهندسی؛ بخش مکانیک؛ گروه ساخت و تولید.

<sup>iii</sup> دانشجوی دکتری مهندسی مکانیک؛ دانشگاه تربیت مدرس؛ دانشکده فنی و مهندسی؛ بخش مکانیک؛ گروه ساخت و تولید.

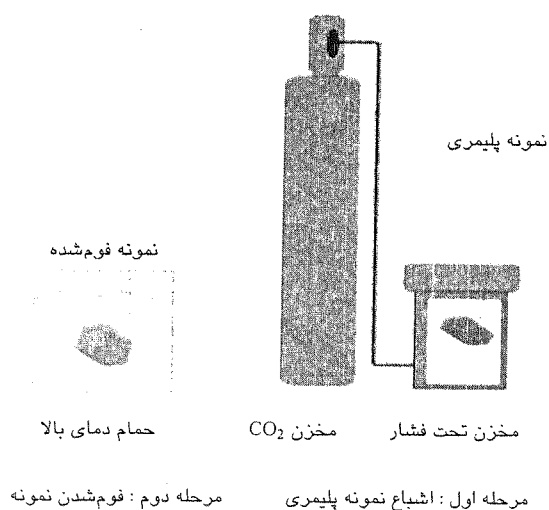


با ضخامت بسیار کم تولید کرد [۴]. قابلیت کنترل ریزساختار و ایجاد ریزساختارهای کامپوزیتی محدوده کاربرد این مواد را بسیار افزایش خواهد داد. در صورت ساخت قطعات تزریقی با فرآیند میکروسولوی، هزینه‌های ساخت در مجموع به دلیل کاهش مصرف ماده اولیه و زمان سیکل کاهش می‌یابد [۵].

ایده تولید حبابهای بسیار ریز به وسیلهٔ جوانه‌زنی گاز در پلاستیک‌ها ابتدا به وسیلهٔ مارتینی (Martini) در انستیتو تکنولوژی ماساچوست (MIT) در اوایل دهه ۱۹۸۰ به عنوان راهی برای کاهش قیمت بسیاری از پلاستیک‌های تولید دسته‌ای، ارائه شد [۱]. اساس این پدیده آن است که اگر به اندازه کافی حباب‌هایی کوچک‌تر از ترک‌های بحرانی در قطعه ایجاد شوند، چگالی بدون از دست دادن قابل ملاحظهٔ خواص مکانیکی مطلوب، کاهش خواهد یافت. به این ترتیب، پلاستیک‌های میکروسولوی می‌توانند بدون لطمه به عملکرد، جایگزین فوم‌های سنتی یا حتی پلاستیک‌های فوم نشده شوند، ضمن اینکه برخی از خواص را بهبود می‌بخشند.

## ۲- تئوری و پیشینه پژوهش

فوم کردن میکروسولوی به طور کلی شامل سه مرحله است: جذب گاز، جوانه‌زنی و رشد سلول. در روش توده‌ای (Batch) در مرحله اول نمونه پلیمری با گاز خنثی و با فشار بالا در یک مخزن تحت فشار، اشباع می‌شود (شکل ۱).



اهمیت کاهش مصرف منابع طبیعی با توجه به محدودیت این منابع بسیار قابل توجه است. روش تولید فوم با ایجاد حباب‌ها یکی از روش‌های کاهش مواد مصرفی است به شرطی که شرایط کاری را تأمین کند. تحقیقات نشان داده است که یک قطعه از پلاستیک‌های فوم‌شده به روش سنتی ساخته‌شده، خواص مکانیکی بسیار ضعیف‌تری نسبت به یک قطعه ساخته‌شده از پلاستیک فوم‌نشده دارد [۱]، [۲]، [۳]. بنابراین برای کاربردهایی که به استحکام کششی، استحکام به ضربه، چقرمگی، مقاومت به شکست خوب و سفتی مناسب نیاز دارد، استفاده از فوم‌های سنتی پیشنهاد نمی‌شود. از طرفی در تولید فوم‌های سنتی اغلب از کلورو فلورو کربن‌های (CFCs) و (HCFCs) مضر برای لایه اوزون و هیدروکربن‌های قابل اشتعال، به عنوان عوامل تولید کننده حباب استفاده می‌شود. در حالی که در تولید فوم‌های میکروسولوی به علت استفاده از گازهای خنثی (نیترژن و دی‌اکسیدکربن) مضرات مذکور وجود نخواهد داشت. در فوم‌های میکروسولوی که به وسیلهٔ جوانه‌زنی گاز در ترموپلاستیک‌ها ایجاد می‌شوند، تعداد بسیار زیادی از سلول‌های ریز (معمولاً بیش از  $10^6$  سلول در سانتیمتر مکعب) وجود دارد که قطر سلول‌ها از مرتبه  $10 \mu m$  می‌باشد [۱]. پلاستیک‌های فوم‌شده میکروسولوی جایگزین مناسبی برای پلاستیک‌ها و فوم‌های رایج هستند. یک قطعه تولید شده و فوم‌شده با روش میکروسولوی می‌تواند تا ۷۰ درصد صرفه‌جویی در ماده اولیه داشته باشد ضمن این که خواصی نظیر عایق بودن، عمر خستگی، استحکام به وزن و ضربه‌پذیری آن نسبت به پلیمر فوم‌نشده بهبود می‌یابد.

امروزه در هر جا که از پلاستیک‌های جامد استفاده می‌شود، می‌توان برای کاهش مقدار ماده مصرفی وارد عمل شد. این صرفه‌جویی در هزینه‌های ماده مصرفی و حمل و نقل در بسیاری از موارد اثر مهمی به جا می‌گذارد. در صنایع خودروسازی و هوا و فضا، کاهش وزن سبب افزایش ظرفیت ترابری می‌شود. این مواد در بسیاری از صنایع از قبیل بسته‌بندی، خودروسازی، لوازم خانگی، اسباب‌بازی، هوافضا، اعضای مصنوعی و صنایع پزشکی و غیره تأثیر بسزایی دارد.

خواص ساختاری و مکانیکی بهبود یافته از دیگر مزایای فوم‌های میکروسولوی است. یکی از محدودیت‌های فوم‌های سنتی این است که این قطعات باید ضخامت بیش از ۵ میلی‌متر داشته باشند [۴] در حالی که برای فوم‌های میکروسولوی این محدودیت وجود ندارد؛ زیرا از آنجا که حفره‌ها بسیار کوچک و سطح پلاستیک فوم‌شده صاف و هموار است، می‌توان قطعه‌های

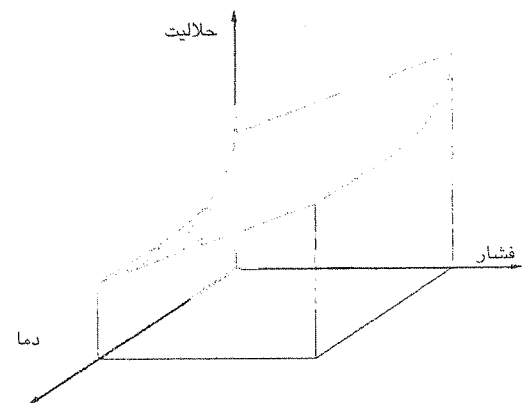
شکل (۱): نمایی از سیستم تولید دسته‌ای فوم‌های میکروسولوی [۳]

با گذشت زمان، مولکول‌های گاز در پلیمر نفوذ می‌کند تا پلیمر از گاز اشباع شود. پس از اشباع، جذب متوقف شده و

توزیع گاز درون قطعه، یکنواخت می‌شود. به طور معمول چندین ساعت تا چندین روز زمان لازم است تا یک ورق نازک پلاستیکی اشباع شود. این زمان به جنس پلاستیک، قابلیت نفوذ گاز استفاده شده در پلاستیک، ضخامت، دمای اشباع و فشار گاز بستگی دارد. اگرچه دمای بالاتر نفوذ گاز در پلاستیک را شتاب می‌بخشد؛ ولی با توجه به این که حلالیت گازها در پلیمر با دما رابطه معکوس دارد و در دمای اتاق مقدار بیشتری گاز حل خواهد شد؛ لذا مرحله اشباع معمولاً در دمای اتاق انجام می‌شود.

پس از آنکه پلیمر اشباع شد آن را از مخزن تحت فشار بیرون آورده تا در مرحله بعد فوم شود. در این مرحله، نمونه اشباع شده تا دمای فوم شدن؛ که نزدیک دمای شیشه‌ای (Glass Transition Temperature) است، گرم می‌شود. دمای شیشه‌ای دمایی است که در آن پلیمر از یک حالت سخت و شکننده مشابه شیشه به حالت منعطف و کشسان تبدیل می‌شود [۶]. در طی این مرحله تعداد بسیار زیادی هسته تشکیل شده و رشد می‌کنند. رشد حباب‌ها با نگهداری در دمای فوم شدن با طول زمانی مشخص کنترل می‌شود که به آن زمان فوم کردن می‌گویند.

شکل (۲) نمودار حلالیت، دما و فشار را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود حلالیت گاز با ازدیاد فشار اشباع گاز و با کاهش دما افزایش می‌یابد.



شکل (۲): نمودار حلالیت، دما و فشار [۳]

در فرآیند شکل (۱)، پس از اشباع نمونه در فشار بالا، شیر خروج گاز باز شده و فشار مخزن به صورت آبی به فشار محیط افت پیدا می‌کند. سپس نمونه در داخل ظرف حاوی گلیسرول؛ که دمای آن تحت کنترل است، انداخته می‌شود. این دو ناپایداری ترمودینامیکی، افت فشار و افزایش دما، دو نیروی رانش اصلی برای جوانه‌زنی سلول‌ها هستند [۷]. می‌توان از گازهای بی‌اثر مختلفی استفاده کرد، اما استفاده از نیتروژن و

دی‌اکسید کربن رایج‌تر است؛ چون حلالیت آنها در پلیمرها بالا و هزینه آنها نیز کم است. گاز دی‌اکسید کربن نرخ حلالیت و نفوذ متفاوتی با نیتروژن دارد. در اغلب مواد، نرخ نفوذ  $CO_2$  حدود ۲۰٪ بیشتر از نیتروژن است. بعلاوه قابلیت انحلال  $CO_2$  در پلیمر بسیار بالاتر از نیتروژن است. به طوری که در اغلب سیستم‌های میکروسلولی، دی‌اکسید کربن جذب‌شده از لحاظ وزنی ۲/۵ برابر نیتروژن است [۸].

روش تولید توده‌ای فوم‌های میکروسلولی، تئوری‌های تشکیل و رشد حباب‌ها و نرخ جوانه‌زنی در سیستم فوق اشباع گاز، پلیمر را مارتینی بررسی کرد [۱]. وی همچنین رشد سلول و اندازه آن به عنوان تابعی از زمان را بررسی کرد. والدمن خواص مکانیکی فوم میکروسلولی پلی استایرن را بررسی کرد [۹]. کلتن نیز جوانه‌زنی در ترموپلاستیک‌های بی‌شکل و حضور عامل جوانه‌زا را مطالعه کرد [۷]. کومار سینتیک تولید قطعات میکروسلولی با هندسه مشخص و ساختار میکروسلولی را بررسی کرد [۳]. تحقیقات زیادی بر روی فوم‌های میکروسلولی تولید شده به روش توده‌ای بین سال‌های ۱۹۸۰ تا ۱۹۹۰ صورت پذیرفت. با توجه به اهمیت فرآیندهای معمول پلاستیک؛ مانند اکستروژن و قالبگیری تزریقی، کار بر روی فرآیند تولید فوم میکروسلولی به روش اکستروژن به وسیله پارک [۲] آغاز شد و با تحقیق بهروش [۱۰]، [۱۱] ادامه یافت. در این تحقیقات نحوه ایجاد مخلوط یکنواخت، هسته‌زایی و رشد سلول‌ها برای به دست آوردن چگالی پایین بررسی و آزمایش و تولید صنعتی فوم‌های میکروسلولی تجربه شد.

غلظت لحظه‌ای گاز حل‌شده در پلیمر با فرمول زیر به دست

می‌آید [۱۲]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp\left[-\frac{D(2m+1)^2 \pi^2 t}{h^2}\right] \quad (1)$$

در این فرمول،  $D$  قابلیت نفوذ برحسب  $(cm^2/s)$ ،  $M_t$  جرم پس از زمان  $t$  برحسب  $(g)$ ،  $h$  ضخامت نمونه برحسب  $(cm)$ ،  $M_\infty$  جرم تعادلی پس از زمان بی‌نهایت برحسب  $(g)$  و  $t$  زمان سپری شده برحسب  $(s)$  است. حداکثر مقدار گاز حل‌شده در پلیمر را؛ که به فشار و دمای سیستم بستگی دارد، می‌توان با قانون هنری (Henry) تخمین زد [۱۳]:

$$Cs = H \cdot Ps \quad (2)$$

در فرمول بالا،  $Cs$  قابلیت انحلال گاز در پلیمر  $(cm^3/g)$ ،  $H$  ثابت هنری  $(g-Pa)$  و  $Ps$  فشار اشباع  $(Pa)$  است.  $H$  تابعی از دماست که به صورت زیر بیان می‌شود [۱۳]:

$$H = H_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (3)$$

در این معادله،  $R$  ثابت گاز  $(J/K)$ ،  $T$  دما  $(K)$ ،  $H_0$  ضریب حلالیت اغلب سیستم‌های گاز-پلیمر منفی می‌باشد.

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، نرخ نفوذ گاز به داخل پلیمر بسیار پایین است. زمان مورد نیاز برای نفوذ گاز در پلیمر با فرمول زیر تخمین زده می‌شود [۱۲]:

$$t_D \approx \frac{h^2}{4D} \quad (4)$$

در این فرمول،  $h$  ضخامت قطعه بر حسب  $cm$  و  $D$  ضریب نفوذ بر حسب  $cm^2/s$  است که مقدار  $D$  را می‌توان به صورت تجربی به دست آورد و یا از جداول موجود استخراج کرد. در این صورت  $t$  بر حسب ثانیه به دست می‌آید. برای بررسی تعداد سلول‌ها، از روی تعداد سلول در واحد حجم پلیمر فوم شده، تعداد سلول ایجادشده در واحد حجم پلیمر فوم‌نشده ( $N$ ) محاسبه می‌شود که به آن چگالی سلول می‌گویند و می‌توان آن را از فرمول زیر به دست آورد [۲]:

$$N = \left( \frac{n}{l^3} \right)^{3/2} \frac{\rho_p}{\rho_f} \times 10^{12} \quad (5)$$

در این فرمول،  $n$  تعداد حباب‌ها در سطحی با ابعاد  $1 \times 1$  (به میکرون) است.  $\rho_p$  چگالی پلیمر فوم‌نشده و  $\rho_f$  چگالی فوم به دست آمده می‌باشد. اندازه سلول‌ها از تصویر میکروسکوپ الکترونی قابل اندازه‌گیری است. در صورت یکنواختی توزیع اندازه‌ها می‌توان به راحتی اندازه سلول‌ها را با خطای قابل قبولی برداشت کرد. در صورت تنوع اندازه‌ها می‌توان از رابطه زیر برای محاسبه قطر حباب‌ها استفاده کرد [۱۴]:

$$d = \sqrt[3]{\frac{6(\rho_p - \rho_f)}{\pi N \rho_f}} \quad (6)$$

$N$  از رابطه (۵) به دست می‌آید.

نرخ جوانه‌زنی همگن  $\dot{N}$  به صورت زیر به دست می‌آید [۷]:

$$\dot{N} = C_0 f_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (7)$$

در این فرمول،  $f_0$  فاکتور فرکانسی معادل  $(/sec)$   $10^{-20}$  برای تشکیل یک جوانه بحرانی با مولکول‌ها [۷]،  $C_0$  غلظت مولکول‌های گاز،  $T$  دما بر حسب  $(K)$  و  $k$  ثابت بولتزمن بر حسب  $(J/K)$  است.  $\Delta G^*$  نیز انرژی اکتیواسیون برای جوانه‌زنی همگن است که از رابطه زیر به دست می‌آید [۷]:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta P)^2} \quad (8)$$

در این رابطه،  $\gamma$  کشش سطحی پلیمر و  $\Delta P = P_s - P_0$  است.  $P_s$  فشار اشباع گاز و  $P_0$  فشار محیطی است که در آن

جوانه‌زنی اتفاق می‌افتد.

### ۳- هدف تحقیق

هدف از انجام این تحقیق بررسی اثر پارامترهای فرآیند و پرکننده بر خواص ساختاری و مکانیکی فوم میکروسلولی است. در این مقاله، تحقیق بر روی فوم میکروسلولی ABS (آکریلونیتریل بوتادین استایرن) و ABS پرشده با کربنات کلسیم انجام شده است. ABS یک آلیاژ کوپلیمر بی‌شکل است و در صنایع مختلف استفاده می‌شود؛ مانند بدنه کامپیوتر، اجزای داخلی خودرو، اثاث و لوازم منزل و مصالح ساختمانی. در بسیاری از این کاربردها می‌توان فوم‌های میکروسلولی ABS را جایگزین ABS کرد. گاهی برای کاهش قیمت و یا بهبود برخی خواص از پرکننده‌ها استفاده می‌شود. هرچند در خصوص برخی مواد پرکننده مانند الیاف چوب در فرآیند فوم‌کردن تحقیق انجام گرفته است [۱۲] ولی تاکنون در خصوص مقایسه اثر پرکننده‌ها بر خواص ساختاری و مکانیکی این نوع فوم‌ها گزارشی منتشر نشده است [۱۵]، [۱۶].

### ۴- آزمایش‌ها

#### ۴-۱- مواد آزمایش

در این تحقیق، از هرکدام از جنس‌های ABS پرشده و ABS پرشده با ۴۰٪ کربنات کلسیم، ۵۱ نمونه مربعی به ابعاد  $25 \times 25 \times 1/5$  mm برای بررسی ساختار فوم و ۵۱ نمونه دمبلی شکل برای تست کشش مطابق استاندارد ASTM-D638-MIII به روش قالبگیری تزریقی تولید و استفاده شد.

#### ۴-۲- تجهیزات

برای انجام آزمایش‌ها، سامانه شکل (۱) ساخته و نصب شد. یک ترازوی دقیق مدل Adam Equipment با ریزسنجی  $0.0001$  گرم برای اندازه‌گیری چگالی به روش نیوتن و یک دستگاه تست کشش Zwick برای اندازه‌گیری استحکام کششی استفاده شد؛ سپس از مقطع نمونه‌های آماده شده با میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل Philips XL30 برای بررسی ساختاری فوم (اندازه و تعداد سلول‌ها) تصویر برداری شد.

#### ۴-۳- روش انجام آزمایش

در فرآیند فوم کردن میکروسلولی چهار متغیر مختلف برای کنترل فرایند وجود دارد که عبارتند از: زمان اشباع، فشار اشباع، زمان فوم‌کردن و دمای فوم‌کردن. پارامترهای متغیر در این تحقیق دمای فوم کردن و زمان فوم کردن بودند. ابتدا نمونه تحت آزمایش در مخزن دی اکسید کربن با فشار  $6MPa$  قرار گرفت. پس از مدت قابل قبول (اندازه گیری شده)، با اطمینان از

اشباع، فشار مخزن با باز کردن شیر به طور لحظه‌ای به صفر کاهش داده شد؛ سپس نمونه در حمام گلیسرول در دمای تعیین شده قرار گرفت و زمان نگهداری نیز اندازه‌گیری شد. پس از فوم شدن، چگالی آن با روش ارشمیدس اندازه‌گیری شده و در ادامه پس از انجام آماده‌سازی‌های مورد نیاز برای تصویر برداری با میکروسکوپ الکترونیکی، ساختار سطح نمونه فوم‌شده مشاهده شد و تعداد سلول‌ها و اندازه آنها به دست آمد.

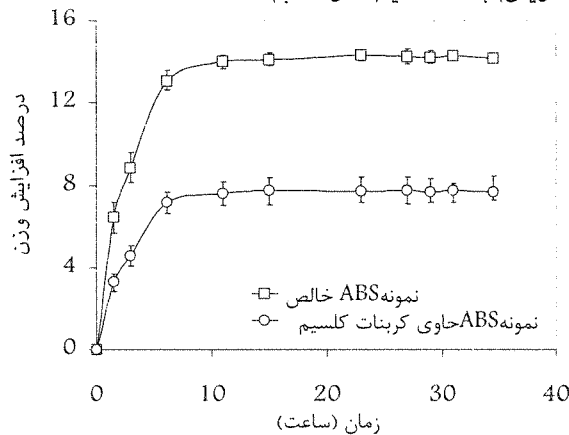
زمان لازم برای اشباع نمونه مطابق فرمول (۴)،  $(D=19/2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s})$  برابر با ۸ ساعت است [۱۷]. برای به دست آمدن زمان اشباع به صورت تجربی، در زمان‌های مختلف وزن نمونه‌های در حال اشباع شدن خوانده‌شده و زمان لازم برای اشباع نمونه‌ها به دست آمد. برای به دست آوردن درصد افزایش وزن نمونه، وزن زمینه پلیمری استفاده شده است تا اثر وزنی ذرات کربنات کلسیم در نظر گرفته نشود. در مرحله بعد از یک سری نمونه‌های کاملاً اشباع شده استفاده شد و این نمونه‌ها در فشار اتمسفر قرار داده شدند تا میزان از دست دادن گاز از نمونه‌ها با گذشت زمان اندازه‌گیری شود. مقدار گاز خارج شده از زمینه پلیمری نیز محاسبه شد.

برای انجام آزمایش‌ها فشار اشباع ثابت گرفته شد و زمان اشباع نیز ۲۴ ساعت انتخاب شد تا نمونه‌ها کاملاً اشباع شوند. به این ترتیب، دو پارامتر دمای فوم‌کردن و زمان فوم‌کردن بررسی شدند. برای بررسی این دو پارامتر دماهای تنظیم شده حمام گلیسرول عبارتند از: ۱۰۰، ۸۰، ۵۰، ۲۰ درجه سانتیگراد و زمان‌های نگهداری (غوطه‌وری نمونه‌ها) در هر دما عبارتند از: ۱۵، ۶۰، ۱۸۰ و ۵۰۰ ثانیه. بنابراین تعداد سطوح آزمایش ۱۶ عدد بوده است که در هر سطح آزمایش حداقل سه نمونه مربعی و دمبلی مورد آزمایش قرار گرفتند. به عنوان مثال: ۱۲ نمونه مربعی و ۱۲ نمونه دمبلی شکل از جنس ABS خالص اشباع شده، در دمای ۵۰ درجه قرار داده شدند و سه نمونه مربعی و سه نمونه دمبلی شکل پس از ۱۵ ثانیه، سه نمونه مربعی و سه نمونه دمبلی شکل دیگر پس از ۶۰ ثانیه، سه نمونه مربعی و سه نمونه دمبلی شکل دیگر پس از ۱۸۰ ثانیه و بالاخره سه نمونه مربعی و سه نمونه دمبلی شکل باقیمانده پس از ۵۰۰ ثانیه از حمام ۵۰ درجه خارج شدند. در سایر دماها نیز به همین ترتیب عمل شد. در نهایت، ۴۸ نمونه مربعی و ۴۸ نمونه دمبلی شکل فوم‌شده ABS خالص به دست آمد. همین کار نیز برای ۴۸ نمونه مربعی و ۴۸ نمونه دمبلی شکل از جنس ABS حاوی کربنات کلسیم انجام شد. چگالی این نمونه‌ها به دست آمد و نمودار چگالی آنها نسبت به چگالی نمونه فوم‌نشده در زمان و دمای مختلف رسم شد. همچنین نتایج تست کشش به

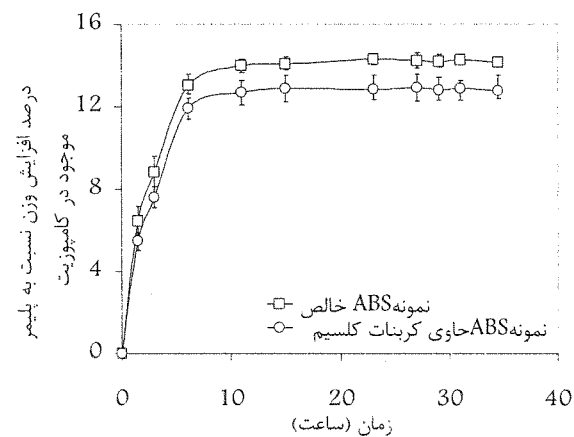
صورت نمودار استحکام به وزن در زمان و دمای مختلف رسم شد.

## ۵- نتایج و بحث

زمان لازم برای اشباع نمونه‌ها به وسیله گاز در شکل (۳-الف) نشان داده شده‌است. همان طور که در نمودار مشاهده می‌شود، زمان لازم برای اشباع تقریباً ۸ ساعت است که با عدد به دست آمده از فرمول (۴) مطابقت دارد. این نمودار همچنین نشان می‌دهد که حداکثر افزایش نسبی وزن نمونه ABS خالص تقریباً ۰/۱۴ و وزن نمونه است در حالی که این مقدار برای نمونه‌های ABS حاوی کربنات کلسیم تقریباً ۰/۰۸ است. این شکل نشان می‌دهد که هر چند تفاوت جذب گاز بسیار کمتر است، لیکن اثر منفی وجود پرکننده‌ها در جذب گاز نمایان می‌باشد. با توجه به وجود مواد پرکننده به نسبت وزنی بالا، نیاز است که مقدار جذب گاز بر حسب مقدار پلیمر موجود (ماتریس) به دست آید (شکل ۳-ب).

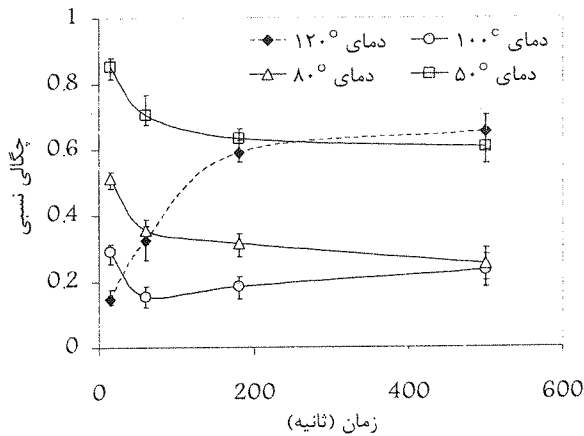


شکل (۳-الف): نمودار اشباع سیستم ABS-CO<sub>2</sub> (درصد جذب گاز)

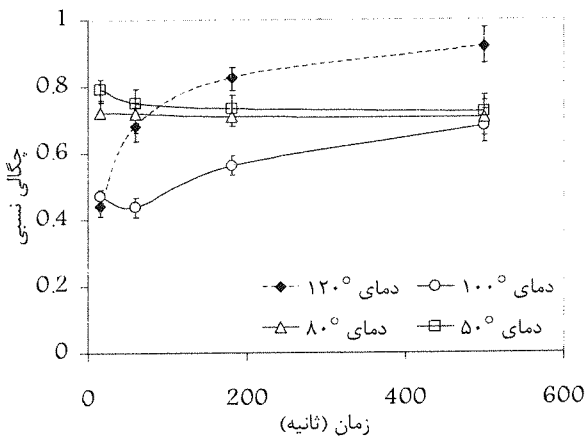


شکل (۳-ب): نمودار درصد جذب گاز نسبت به پلیمر موجود در کامپوزیت





شکل (۵-الف): نمودار چگالی نسبی نمونه‌های ABS خالص نسبت به زمان و دما



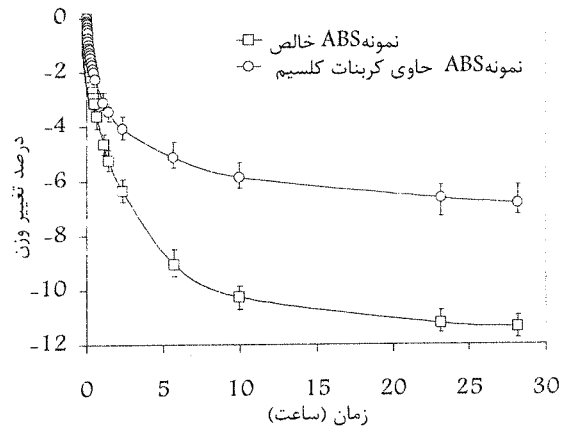
شکل (۵-ب): نمودار چگالی نسبی نمونه‌های ABS حاوی کربنات کلسیم

بنابراین مطابق شکل (۵-الف) با افزایش زمان فوم کردن، در دماهای ۵۰°C و ۸۰°C چگالی کاهش می‌یابد؛ اما در دمای ۱۰۰°C مشاهده می‌شود که ابتدا چگالی قطعه کاهش یافته، لیکن با افزایش دما چگالی افزایش می‌یابد. این به دلیل ایجاد فرصت به گازها برای خروج از قطعه (فرار گازها) است [۱۰].

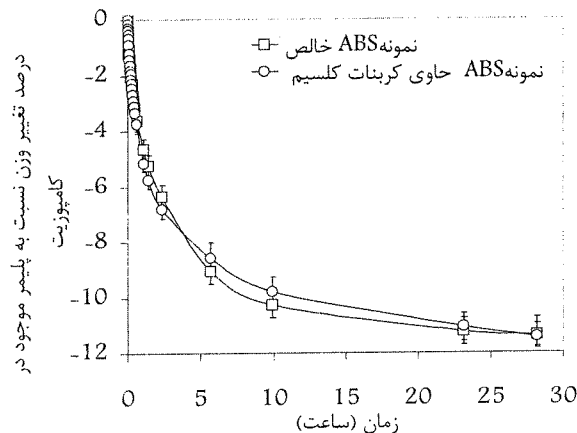
در دمای فوم ۱۲۰°C مشاهده می‌شود که با اندک زمانی حدود ۱۵ ثانیه، کمترین چگالی حاصل می‌گردد که نشانگر اثر تحریک دمای بالا بر روی رانش و نفوذ گاز به درون حباب‌های تولید شده است؛ لیکن با افزایش زمان فوم، مقدار چگالی به شدت افزایش می‌یابد که دلیل آن در فوق اشاره شد. دلایل فوق رفتار چگالی نمونه‌های حاوی کربنات کلسیم را نیز توجیه می‌کند.

در واقع یکی از معایب روش توده‌ای این است که با گرم شدن سطح قطعه در ابتدای فوم شدن، گازهای اشباع شده به خارج قطعه فرار می‌کنند. با مشاهده چگونگی فوم شدن ملاحظه

از نمودار شکل (۴-الف) می‌توان دریافت که برای نمونه‌های کاملاً اشباع شده ABS خالص حداکثر گاز از دست رفته بعد از گذشت تقریباً ۲۵ ساعت بوده و تقریباً معادل ۰/۱۱ وزن نمونه است در حالی که این مقدار برای نمونه‌های حاوی کربنات کلسیم در همین مدت زمان ۰/۰۶ است. با احتساب مشارکت ماده پلیمری، نمودار شکل (۴-ب) نشان می‌دهد که درصد از دست دادن گاز در دو نمونه تقریباً یکسان است.

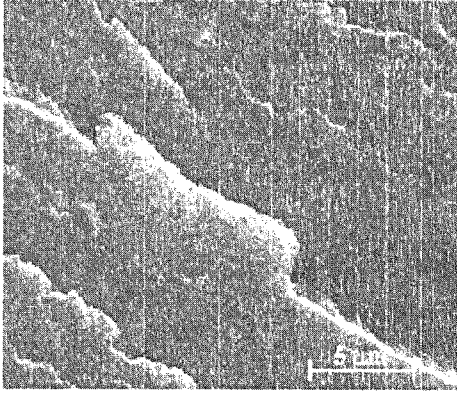


شکل (۴-الف): نمودار درصد از دست دادن گاز در نمونه‌های اشباع شده (خارج شدن گاز از نمونه)

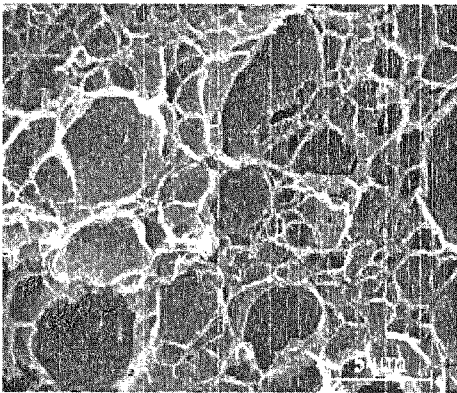


شکل (۴-ب): نمودار درصد از دست دادن گاز نسبت به پلیمر موجود در کامپوزیت

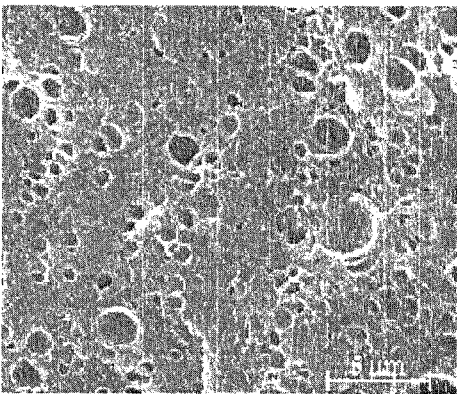
در شکل (۵) نتایج چگالی قطعات فوم شده بر حسب دمای فوم کردن و زمان فوم کردن داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود، دما و زمان فوم شدن اثر قابل توجهی بر چگالی قطعه فوم شده دارند. با قرار دادن قطعه در حمام داغ، نیروی رانش برای خارج کردن گاز از ماتریس پلیمری (به دلیل کاهش حلالیت در دمای بالا) سبب می‌شود که ملکول‌های گاز اشباع شده به درون حباب‌ها نفوذ کرده و باعث رشد آنها شود.



شکل (۶-الف): تصویر SEM از ABS خالص (فوم نشده)



شکل (۶-ب): تصویر SEM از فوم ABS خالص در دمای ۱۰۰°C به مدت ۶۰ ثانیه



شکل (۶-ج): تصویر SEM از فوم ABS خالص در دمای ۵۰°C به مدت ۱۵ ثانیه

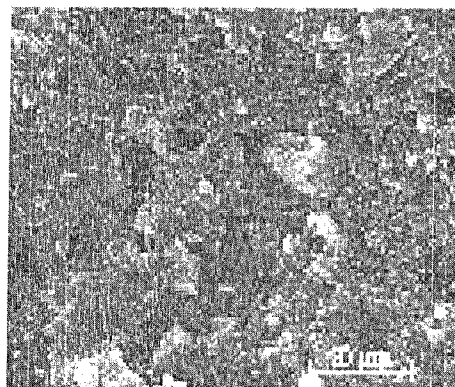
می‌شود که قطعه درون حمام داغ به جوش می‌آید که در واقع همان فرار ملکول‌های گاز به خارج قطعه است. بنابراین با فرار کردن بخش اعظمی از گاز اشباع شده، میزان افزایش حجم محدود خواهد شد. این میزان افزایش حجم با زمان ماندگاری بیش از حد قطعه در حمام داغ، کمتر می‌شود؛ زیرا زمان لازم برای فرار شدیدتر گازها فراهم آمده به طوری که در نهایت میزان پف کردن قطعه (با کاهش اندازه سلول‌ها و یا از بین رفتن آنها) کاهش می‌یابد. بنابراین، افزایش زمان و دما نه تنها باعث رانش گازها به داخل سلول‌ها می‌شود، بلکه باعث فرار آنها به بیرون قطعه می‌گردد. به همین دلیل امکان کاهش چگالی به روش توده‌ای محدود است.

همان طور که از نمودار چگالی نسبی ABS خالص (شکل ۵-الف) مشاهده می‌شود، بیشترین میزان فوم‌شدگی در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد و زمان ۱۵ ثانیه اتفاق افتاده است؛ اما از نظر انعطاف‌پذیری در روش تولید در دمای ۱۲۰ درجه کنترل فرآیند کمی مشکل است؛ زیرا همان طور که ملاحظه می‌شود، چگالی قطعه با افزایش دما بلافاصله افزایش می‌یابد. همچنین اعوجاج نمونه در دمای ۱۲۰ درجه قابل ملاحظه است. از طرفی، نمودار چگالی نسبی نشان می‌دهد که در دمای ۱۰۰ درجه و زمان ۶۰ ثانیه نیز می‌توان فومی با درصد چگالی نسبی پایین به دست آورد به گونه‌ای که قابلیت کنترل بهتری در فرآیند حاصل می‌شود. در نمونه‌های ABS حاوی کربنات کلسیم (شکل ۵-ب) نیز دمای ۱۰۰ درجه و زمان ۶۰ ثانیه مناسب‌ترین شرایط برای حداکثر فوم‌شدگی است. نتایج نشان می‌دهند که حجم نمونه‌های ABS خالص تا ۷ برابر افزایش یافته است (حجم نمونه فوم‌شده به حجم نمونه فوم نشده) ولی حجم نمونه‌های حاوی کربنات کلسیم تنها تا حدود ۲/۳ برابر افزایش یافته است. بخشی از این کاهش به دلیل مواد پرکننده است که قابلیت فوم‌شدگی ندارند. می‌توان فرض کرد که علت دیگر این کاهش ایجاد کانال‌های خروج گاز از ماتریس پلیمری است که به وسیله پرکننده‌ها در ماتریس پلیمری ایجاد می‌شوند. این کانال‌ها می‌توانند باعث فرار گاز شوند. در این خصوص نتایج تأیید شده تجربی وجود ندارد.

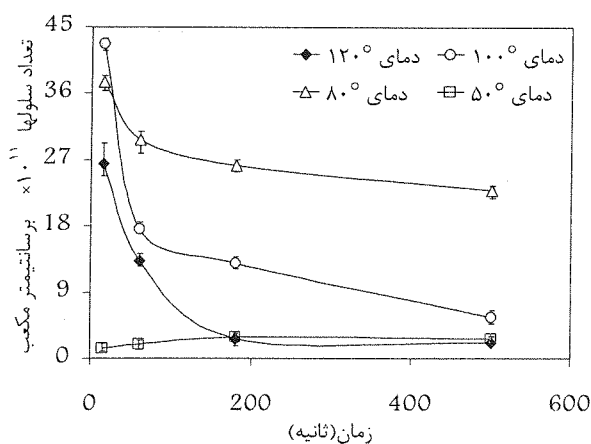
شکل‌های (۶) و (۷) نمونه‌های انتخاب‌شده از تصاویر SEM را نشان می‌دهند. عکس‌های (۶-الف) تا (۶-ج) به ABS خالص و عکس‌های (۷-الف) تا (۷-ج) به ABS حاوی کربنات کلسیم مربوط است به طوری که از هر نمونه سه تصویر آورده شده است که اولی به پلیمر فوم‌نشده و دومی به نمونه فوم‌شده در حالت بهینه و سومی به نمونه‌ای مربوط است که کمترین میزان فوم‌شدگی را دارد.



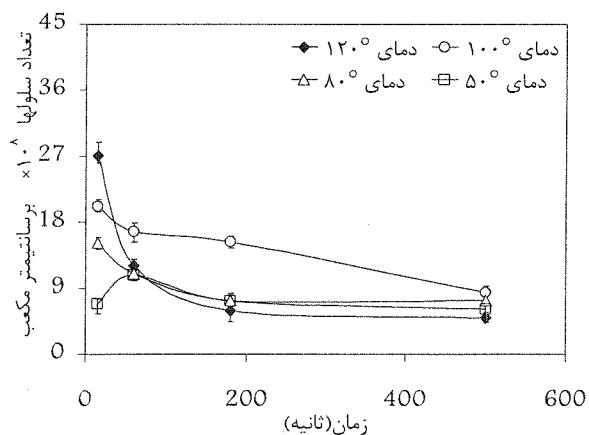
نمودارهای (۸) و (۹) آورده شده‌اند. در نمودار شکل (۸) مشاهده می‌شود که دما و زمان بر تعداد سلول‌ها اثر توأمان دارند. به طوری که در زمان پایین با افزایش دما، به طور کلی تعداد سلول‌ها افزایش می‌یابد؛ لیکن با افزایش زمان تعداد سلول‌ها کاهش یافته‌است که شدت آن در دماهای بالاتر بیشتر می‌باشد. کاهش تعداد سلول‌ها با افزایش زمان و دما، به دلیل اتصال سلول‌ها به یکدیگر (Cell Coalescence)، یا محو شدن آنها (Cell Collapse) و یا فرار گازها است [۱۸].



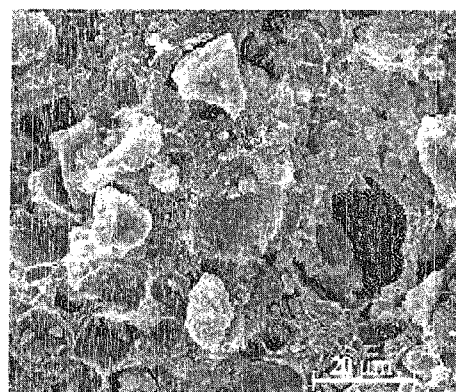
شکل (۷-الف): تصویر SEM از ABS حاوی کربنات کلسیم (فوم نشده)



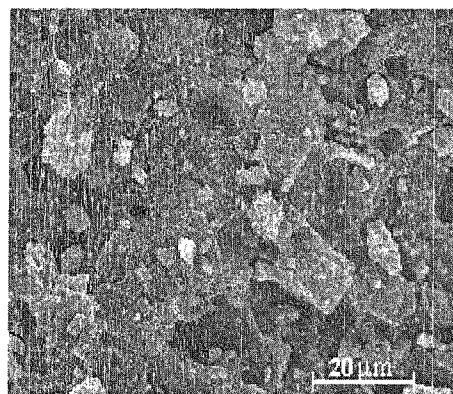
شکل (۸-الف): نمودار تعداد سلول‌های ABS خالص نسبت به زمان و دما



شکل (۸-ب): نمودار تعداد سلول‌های ABS حاوی کربنات کلسیم نسبت به زمان و دما



شکل (۷-ب): تصویر SEM از فوم ABS حاوی کربنات کلسیم در دمای ۱۰۰°C به مدت ۶۰ ثانیه



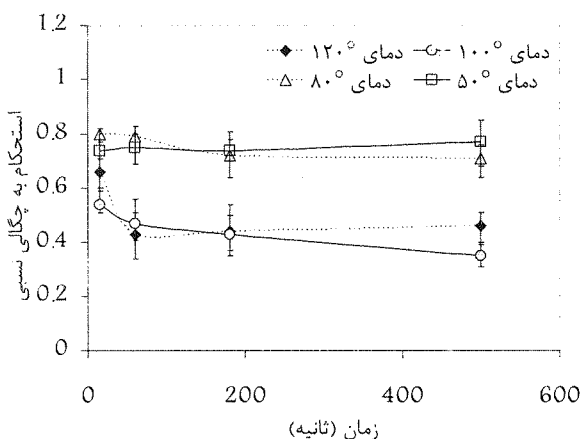
شکل (۷-ج): تصویر SEM از فوم ABS حاوی کربنات کلسیم در دمای ۱۲۰°C به مدت ۵۰۰ ثانیه

پس از گرفتن تصاویر از تمام نمونه‌ها، چگالی تعداد سلول‌ها و اندازه متوسط آنها به دست آمدند که نتایج در

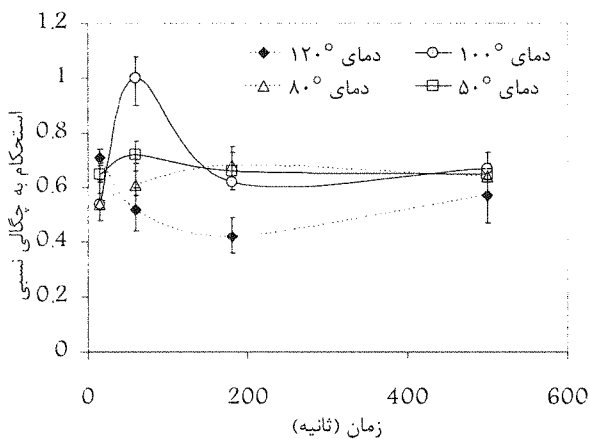


برابر کاهش و اندازه سلول‌ها حدود ۵ برابر افزایش داشته است که نشان‌دهنده کاهش جوانه‌زنی در نمونه‌های پر شده است.

نمودارهای شکل (۱۰) نشانگر اثر پارامترهای فوم‌شدگی بر استحکام به چگالی قطعات است. همان‌طور که از این دو نمودار مشخص است کاهش استحکام به چگالی در نمونه‌های خالص بیش از نمونه‌های حاوی کربنات کلسیم است که نشان‌دهنده نقش مثبت کربنات کلسیم در جلوگیری از کاهش استحکام کششی فوم‌های میکروسلولی است تا جایی که در بهترین حالت ( $100^{\circ}\text{C}$  و ۶۰ ثانیه) استحکام به چگالی نسبت به حالت فوم نشده تغییری نکرده است.

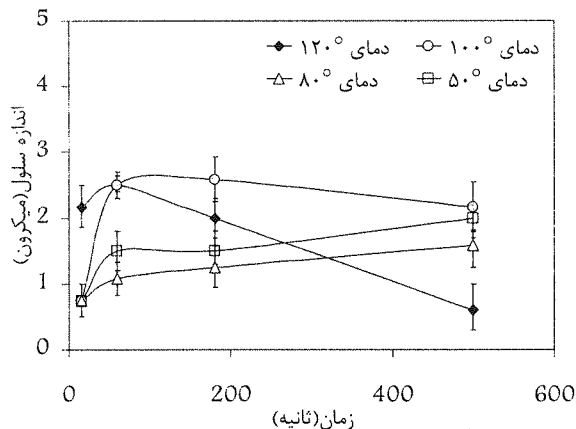


شکل (۱۰-الف): نمودار استحکام به چگالی نمونه‌های ABS خالص نسبت به زمان و دما

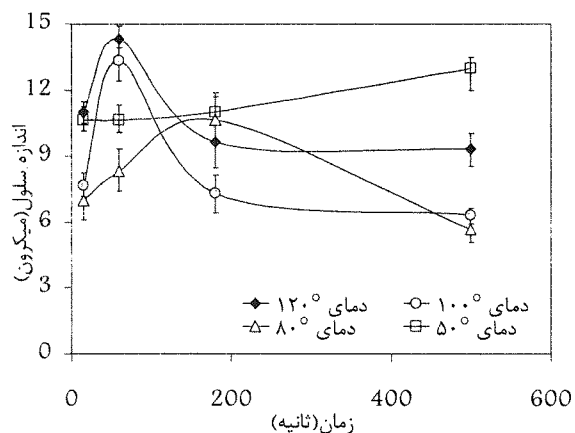


شکل (۱۰-ب): نمودار استحکام به چگالی نمونه‌های ABS حاوی کربنات کلسیم

سایر حباب‌ها داشته و به عنوان یک حباب بزرگ سبب تمرکز تنش و کاهش استحکام شده‌اند؛ در حالی که در نمونه‌های حاوی ذرات کربنات کلسیم به علت کاهش مقدار گاز

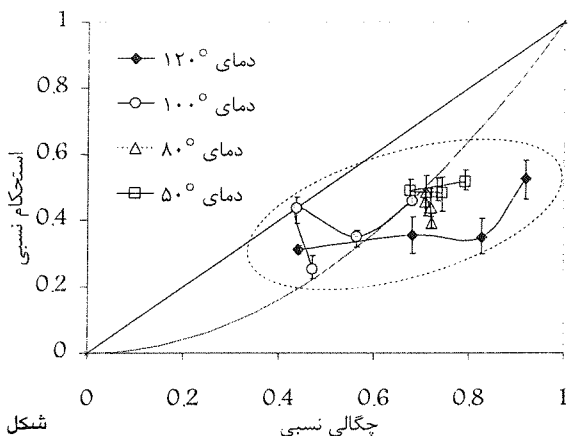


شکل (۹-الف): نمودار اندازه سلول‌های ABS خالص نسبت به زمان و دما

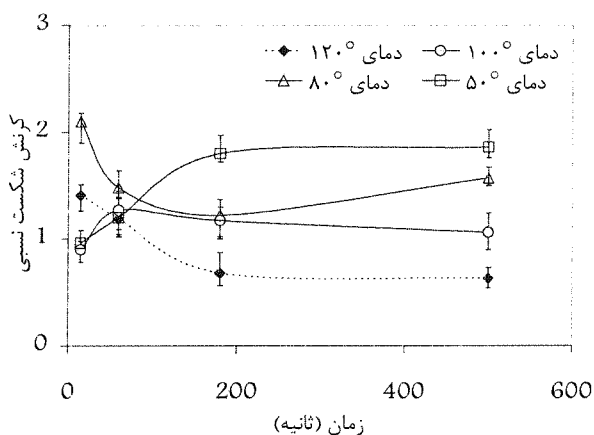


شکل (۹-ب): نمودار تعداد سلول‌های ABS حاوی کربنات کلسیم

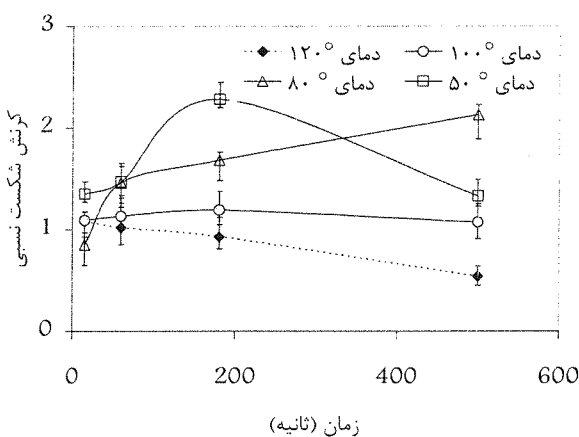
در صورتی که سلول‌ها به هم متصل شوند، سلول بزرگ‌تری ایجاد می‌شود که هرچند تعداد سلول‌ها را کاهش می‌دهد؛ اما چگالی قطعه را افزایش نمی‌دهد. از طرفی محو شدن سلول‌ها (که می‌تواند عمدتاً به دلیل فرار گاز از درون قطعه به فضای محیط باشد) می‌تواند تعداد سلول‌ها را کاهش داده و در عین حال چگالی قطعه فوم‌شده را افزایش دهد. دو مکانیزم فوق توجیه‌کننده روابط ساختاری قطعه فوم‌شده؛ یعنی چگالی، تعداد و اندازه سلول‌ها می‌باشد. در نمونه‌های حاوی کربنات کلسیم، اثر افزودنی‌ها باعث ارجحیت جوانه زنی در محل‌های ذرات افزودنی است. در عین حال، امکان ایجاد حباب در محل ماتریس پلیمر به علت جوانه زنی همگن وجود دارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزودن ذرات سبب کاهش تعداد حباب‌ها به علت کاهش احتمال جوانه‌زنی همگن می‌باشد. از نمودارهای شکل (۸) و (۹) می‌توان دریافت که تعداد سلول‌ها در نمونه‌های حاوی کربنات کلسیم در مقایسه با نمونه‌های خالص حدود ۱۰۰۰



شکل (۱۱-ب): نمودار استحکام نسبی نمونه‌های ABS حاوی کربنات کلسیم نسبت به چگالی نسبی



شکل (۱۲-الف): نمودار کرنش شکست نسبی نمونه‌های ABS خالص نسبت به زمان و دما.



شکل (۱۲-ب): نمودار کرنش شکست نسبی نمونه‌های ABS حاوی کربنات کلسیم

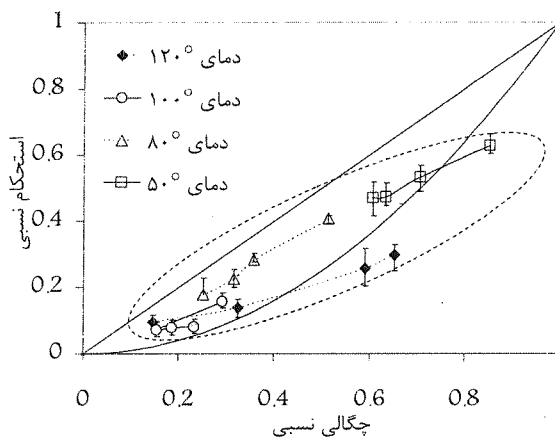
حل شده، مطابق نمودار شکل (۳)، احتمال رشد ناخواسته حباب‌ها کاهش می‌یابد.

نمودار شکل (۱۱) استحکام نسبی قطعات را نسبت به چگالی نسبی نشان می‌دهد. در فوم‌های رایج، معیار طراحی برای فوم بر حسب چگالی به صورت زیر است [۱۹]:

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^2 \quad (9)$$

$T$  در رابطه بالا، استحکام کششی و  $\rho$  چگالی است. بدین معنی که دستیابی به استحکام فوم مطابق فرمول فوق، مطلوب است. بنابراین حصول استحکام فراتر از معیار طراحی فوق، بسیار حائز اهمیت بوده و به نوعی دستاورد فوم‌های میکروسلولی می‌باشد. در ضمن، مقایسه نمودارها نشان می‌دهد که این ویژگی در ABS پر نشده نسبت به ABS پر شده برتری دارد؛ زیرا که اغلب نقاط بین دو منحنی قرار دارد. در مورد ABS پر نشده، بیشتر نقاط خارج از محدوده منحنی غیرخطی قرار دارد.

شکل (۱۳) کرنش شکست به چگالی نمونه‌های فوم شده را به کرنش شکست به چگالی نمونه‌های فوم نشده نشان می‌دهد. همان طور که ملاحظه می‌شود در بسیاری از نقاط آزمایش، افزایش کرنش (و به عبارتی چقرمگی) بسیار شگرف است. همان طور که در شکل (۱۲) مشخص است، در بسیاری از موارد چقرمگی قطعه فوم شده نسبت به قطعه فوم نشده (بدون احتساب چگالی) نیز افزون بوده است. این افزایش یکی از مزایای مهم فوم‌های میکروسلولی است که به دلیل کوچک بودن قابل توجه اندازه سلول‌ها است.



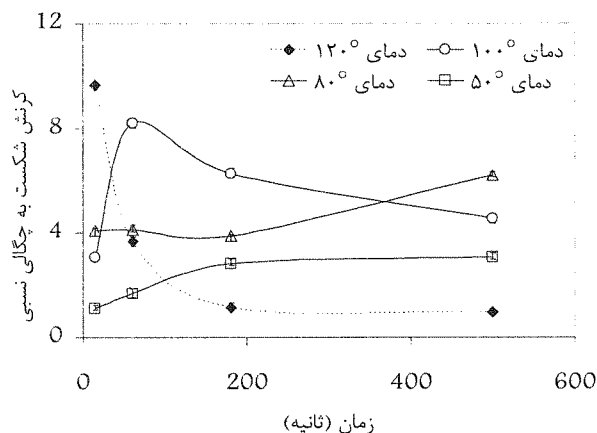
شکل (۱۱-الف): نمودار استحکام نسبی نمونه‌های ABS خالص در زمان و دمای مختلف نسبت به چگالی نسبی

۲- پارامترهای بهینه فوم شدگی شامل دمای فوم کردن و زمان فوم کردن به ترتیب برابر  $100^{\circ}\text{C}$  و ۶۰ ثانیه بوده است که در دو نمونه ABS خالص و ABS حاوی کربنات کلسیم یکسان می باشد.

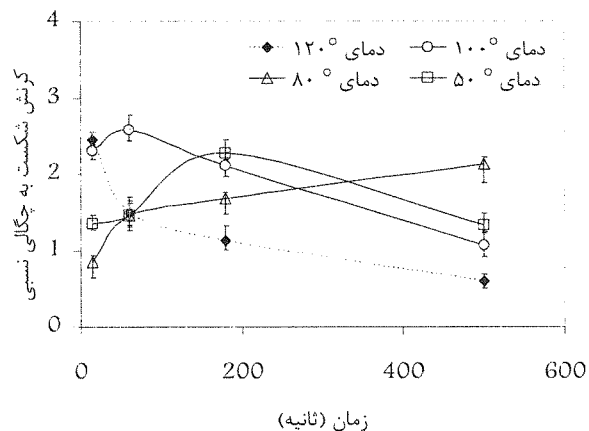
۳- با افزایش دما تا  $100^{\circ}\text{C}$  میزان کاهش چگالی قابل توجه بوده است؛ لیکن با افزایش بیش از حد دما و زمان، چگالی افزایش می یابد. همین پدیده برای تعداد سلولها نیز صادق است که به صورت کاهش تعداد سلولهاست.

۴- تصاویر SEM نشانگر توزیع یکنواخت تر و میزان رشد بیشتر حبابها در نمونه ABS خالص است.

۵- استحکام به وزن فوم میکروسلولی به طور کلی کاهش یافته؛ لیکن با توجه به معیار طراحی برای فومهای معمول این نسبت، بالاتر است. هرچند در نقاط محدود، استحکام به چگالی فوم ABS پر شده قابل ملاحظه است؛ لیکن به طور کلی این ویژگی در ABS پر نشده بالاتر می باشد.



شکل (۱۳-الف): نمودار کرنش شکست به چگالی نسبی نمونه های ABS خالص نسبت به زمان و دما



شکل (۱۳-ب): نمودار کرنش شکست به چگالی نسبی نمونه های ABS حاوی کربنات کلسیم

## ۷- مراجع

- [۱] Martini, J.E., *The Production and Analysis of Microcellular Foam*, Ph.D. thesis in Mechanical Engineering, MIT, January 1981.
- [۲] Park, C.B., Baldwin, D.F. and Suh, N.P., *ASME, Cellular and Microcellular Materials*, MD-Vol. 53, pp. 109-124, 1994.
- [۳] Kumar, V. and Suh, N.P., *SPE ANTEC Tech. Papers*, Vol. 39, pp. 715-718, 1993.
- [۴] Cole, T.J., *Manufacturability of Microcellular Foamed Plastics*, Ph.D. thesis in Mechanical Engineering, MIT, June 1991
- [۵] Hyde, L.J., Kishbaugh, L.A. (Trexel Inc.), Katterman, J.A. (Delphi Automotive Systems Corp.), *SAE 2002 World Congress Detroit*, Michigan, March 2002.
- [۶] Harper, Ch. A., *Modern Plastics Handbook*, McGraw-Hill, 1999, Chapter 1.2.
- [۷] Colton, J.S. and Suh, N.P., *Polym. Eng. And Sci.*, Mid-Apr., Vol 27, NO.7, pp. 485-499, 1987.
- [۸] Hwang, Y.D., Cha, S.W., *Polymer Testing* 21, pp. 269-275, 2002.
- [۹] Martini, J.E., Waldman, F.A. and Suh, N.P., *ANTEC* 82, 28, 674.
- [۱۰] Park, C.B., Behraves, A.H. and Venter, R.D., "Chapter 8- A Strategy For Suppration of Cell Coalescence in the Extrusion of Microcellular HIPS Foams," In Book: *Recent Advances in Polymeric Foam Science and Technology*, Khemani, k., ed., ACS, Washington, pp. 115-129 (1996).
- [۱۱] Behraves, A.H., Park, C.B., and Venter, R.D., "Challenge to Production of low-Density, Fine cell HDPE Foams using CO<sub>2</sub>," *Cellular Polymers*, Vol. 17, No. 5, pp. 309-326 (1998).
- [۱۲] Crank, J. and Park, G.S., *Diffusion in Polymers*, Academic Press Inc., Newyork.N.Y. 1968.
- [۱۳] Van krevelen, D.w., *Properties of polymers*, Elsevier Scientific Publishers Company, 1990.

## ۶- نتیجه گیری

بررسی ساختاری بر روی نمونه های فوم شده میکروسلولی ABS خالص و ABS پر شده با کربنات کلسیم به روش توده ای انجام گرفت. با توجه به اثر قابل توجه ساختار سلولی بر خواص نهایی محصول، اندازه سلول و تعداد سلولهای ایجاد شده حائز اهمیت است. با عنایت به کاربرد گسترده ABS در صنایع مختلف خصوصاً خودروبی، بررسی پدیده فوم میکروسلولی بر روی این ماده انجام گرفت و نتایج ذیل به دست آمد:

- ۱- وجود مواد پرکننده مانند کربنات کلسیم سبب کاهش جذب گاز، افزایش چگالی (کاهش پف شدگی)، کاهش تعداد سلولها می شود.

- Matuana, L., Park, C.B., Balatinez, J.J., *Polymer Eng. And Science*, July 1997, vol. 37, no. 7, pp1137-1147. [۱۴]
- Kumar, V., Nedella, K.V., *Handbook of Polymer Foams*, Chapter 11, RAPRA Technology, UK 2004. [۱۵]
- R.E. Murray, J.E. Weller and V. Kumar, *Solid State Microcellular Acrylonitrile Butadiene Styrene foams*, Cellular Polymers, Vol. 19, no.6, pp 413-425, 2000. [۱۶]
- Kumar, V., Weller, J., Murray, R., *Microcellular ABS foams*, ANTEC 95, pp 2202-2207. [۱۷]
- Behraves, A.H., Park, C.B., and Venter, R.D. and Pan, M., *Effective Suppression of Cell Coalescence during Shaping in the Extrusion of Microcellular HIPS Foams*, 212th National ACS Meeting, Polymer Preprints, Vol. 37, NO. 2, pp.767-768, 1996. [۱۸]
- Klempner, D. and Frish, K.C., *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, Hanser Publishers, 1991, pp 161-163. [۱۹]