نشريه علمى پژوهشى





فومهای نانوکامپوزیتی پلیاتیلن/کوپلیمراتیلن–وینیلاستات/نانورس با دو انتقال فاز همزمان در فرایند اکستروژن پیوسته: اثر متغیرهای فرایندی و موادی

رضا قاسمی¹، رضا کاظمی² ، فرخنده همتی^{3*}، جمشید محمدی روشنده⁴

1- كارشناسىارشد، مهندسى شيمى، دانشگاه تهران، تهران

2- دانشجوی کارشناسی، مهندسی پلیمر، دانشگاه تهران، تهران

3- استادیار، مهندسی پلیمر، دانشگاه تهران، تهران

4- دانشیار، شیمی آلی، دانشگاه تهران، تهران

* رضوانشهر، صندوق پستى f.hemmati@ut.ac.ir.43841-119

چکیدہ	اطلاعات مقاله:
۔ در این پژوهش، خواص ساختاری و مکانیکی فومهای میکروسلولی نانوکامپوزیتی پلیاتیلن (PE)/کوپلیمر اتیلن-وینیل	دريافت: 98/06/13
(EVA)/نانورس تهیه شده طی فرآیند فومسازی اکستروژنی به روش فیزیکی با بکارگیری گاز دیاکسیدکربن در برابر غلظت PE/EVA،	پذيرش: 99/10/03
درصد بارگذاری نانورس اصلاح شده و پروفایل دمایی اکسترودر مورد بررسی قرار گرفته است. فرایند فومسازی این سامانهها به دلیل دو	كليدواژگان
انتقال فازی همزمان شامل رفتار فازی دمای انحلال بحرانی فوقانی (UCST) آمیختههای PE/EVA وانتقال فاز گاز در فرایند هستهگذاری و	اكستروژن
رشد حبابها بعد از خروج از دای فیلم تخت از پیچیدگیهای بالایی برخوردار است. به دلیل رفتار فازی UCST آمیخته PE/EVA افزایش	نانوكامپوزيت
دمای فرایندی بر روی مورفولوژی و خواص مکانیکی فومها بدست آمده تاثیر به سزایی داشته و افزایش دما منجر به امتزاج پذیری بهتر دو	فوم
پلیمر در آمیختهها و نانوکامپوزیتها گردیده است. علاوه بر این، نانورس با اثر سازگارسازی خود موجب بهبود امتزاچپذیری دو فاز	پلیمر
پلیمری میشود. با افزایش دمای فرایندی در تهیه فومها دیده شده است که در دمای بالاتر فومهایی سبکتر با تراکم سلولی بیشتر	
بدست میآید. افزایش محتوای EVA در آمیخته موجب بهبود پراکنش نانوذرات و متعاقباً بهبود ساختار فومها میشود. با افزایش دما به	
دلیل بهبود امتزاج پذیری دو فاز و افزودن نانوذرات به دلیل نقش موثرشان در ایجاد حبابها، بهترتیب مدول فومها افزایش و کاهش یافته	
است.	

Polyethylene/ethylene-vinyl acetate copolymer/nanoclay nanocomposite foams with two concurrent phase transitions in continuous extrusion process: Effects of material and processing parameters

Reza Ghasemi¹, Reza Kazemi, Farkhondeh Hemmati^{*}, Jamshid Mohammadi-Roshandeh

Caspian Faculty of Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Rezvanshar, Iran P.O. B. 43841-119, Tehran, Iran, f.hemmati@ut.ac.ir

Keywords	Abstract
Extrusion Nanocomposite Foam Polymer	In this research, the structure and mechanical properties of polyethylene (PE)/ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)/nanoclay microcellular foams obtained through extrusion physical foaming by using carbon dioxide were investigated. The effect of PE/EVA concentration, organically-modified nanoclay and temperature profile on the properties were evaluated. The foaming process of these systems has significant complexity due to the occurrence of two concurrent phase transitions including upper critical solution temperature (UCST) phase behavior of PE/EVA blends and gas phase transition in the cell nucleation and growth process. Owing to the UCST phase behavior of PE/EVA mixtures, an increment in the process temperature profile has a profound impact on the morphology and mechanical properties of the foams and results in higher miscibility of the polymeric constituents of the blends and nanocomposites. Moreover, the nanoclay compatibilization mechanism leads to better miscibility of the polymeric phases. At higher temperature profile, lighter foams with higher cell density are obtained. Increasing the EVA content in the blends improves the nanoclay dispersion state and as a result, causes an improvement in the foam structure. By increasing the temperature profile and adding nanoclay, the elastic modulus of the foams improves and worsens respectively, due to the better PE/EVA miscibility state and nanoparticle influential role in the bubble formation.

Please cite this article using:

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

Ghasemi, R. Kazemi, R. Hemmati, F. and Mohammadi-Roshandeh, J., "Polyethylene-vinyl acetate copolymer/nanoclay nanocomposite foams with two concurrent phase transitions in continuous extrusion process: Effects of material and processing parameters", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 7, No. 3, pp. 989-999, 2020.

1-مقدمه

اختلاط پلیمرها یکی از راههای موثر، کاربردی و اقتصادی در بدست آوردن مواد جدید با ریزساختارهای خاص و خواص مطلوب بوده و آمیختههای پلیمری در مقایسه با اجزای پلیمری خالص دارای خواص برتری مانند چقرمگی، استحکام کششی بالاتر، نفوذپذیری کمتر، فرآیندپذیری بهبودیافته و غیره میباشند [1]. یکی از مشخصههای اصلی آمیختههای پلیمری آن است که اغلب اجزای تشکیل دهندهی آن ها در یکدیگر به صورت کامل حل نشده و جدایی فازی میدهند [2]. در واقع، بسیاری از پلیمرها غیرقابل امتزاج بوده و تمایل به تشکیل مناطق فازی میکرونی مجزا پس از مخلوط شدن را دارند. یکی از راههای بهبود امتزاجپذیری دو پلیمر در آمیختههای پلیمری افزودن یک جزء سوم تحت عنوان سازگارکننده است که یک ماده افزودنی محسوب می گردد [3]. طی دو دهه اخیر گزارش شده است که نانوذرات می-توانند علاوه بر نقش تقویت کنندگی خود، در آمیخته های پلیمری نقش سازگارکنندگی داشته باشند و حضورشان موجب بهبود امتزاج پذیری دو فاز -شود [4]. نانوذرات معدنی بعنوان پرکننده سالهای متمادی است که به عنوان یک ماده افزودنی در صنایع پلاستیک استفاده می شوند زیرا علاوه بر کاهش قیمت تمام شده، خواص نهایی خوبی را به دلیل تقویتسازی به كامپوزيت پايه پليمرى مىبخشند [5]. به عنوان مثال، افزودن 4 درصد وزنى اکسید آهن به فومهای پلیپروپیلن باعث افزایش 20 درصدی استحکام ضربه می شود [6]. هادیان فرد و همکاران با مطالعه تأثیر نانوسیلیکات توخالی و توپر بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی اسفنجهای پلیپورتان (PU) نشان دادهاند که حضور نانوسیلیکات توپر و توخالی باعث افزایش استحکام کششی و کاهش کرنش در شکست نانوکامپوزیتهای فومشده بر پایهی PU می شود .[7]

یکی از پرکاربردترین محصولات پلیمری یا آمیختههای پلیمری در کنار کامپوزیتها و نانوکامپوزیتها، فومها میباشند. فومهای پلیمری با چگالی سلولی بالا و توزیع یکنواخت اندازه سلولی از خواص فیزیکی و مکانیکی عالی شامل انعطاف پذیری، استحکام ضربه، استحکام شکست، عمرخستگی و خواص عایق حرارتی و صوتی خوب برخوردارند [8, 9]. نانوذرات در فومهای پلیمری بر روی ساختار و خواص نهایی فومها نقش موثری دارند. یکی از نقشهای برجسته نانوذرات در فومسازی پلیمرها علاوه بر تغییر خواص ویسکوالاستیک مذاب، هسته گذاری خارجی حبابها بوده است [2]. ازدست و همکاران نشان دادند با افزودن نانولوله های کربنی به پلیآمید6 چگالی سلولی فومها افزایش مىيابد [10]. با مطالعه نمونه هاى فوم شده برپايه ى پلى استايرن مشخص شده است که با افزایش ترکیبدرصد نانوذرات سیلیکاتی، سرعت هسته گذاری حبابها افزایش یافته و حبابهای کوچکتری ایجاد می شوند [11]. فومهای پلیمری با اندازه سلولی بین 1 تا 10 میکرومتر و چگالی سلولی بین 10⁹ تا 10¹² سلول در هر سانتیمتر مکعب در زمره فومهای میکروسلولی قرار می-گیرند [12]. در میان فومهای آمیختههای پلیمری، ترکیبات دو جزئی پلیاتیلن (PE) و کوپلیمراتیلن-وینیلاستات (EVA) در تولید فومهای پلیمری به سبب انعطاف پذیری بیشتر و مقاومت بالاتر در برابر ضربه بسیار مورد توجه قرار گرفتهاند. این آمیختهها علاوه بر جدایی فازی شان در حین فرآیند بلورشدن که از سرعتهای متفاوت بلورشدنشان نشئت میگیرد در حالت مذاب نیز ناسازگار بوده و دو فازی می شوند. در کارهای قبلی گزارش شده است که این آمیختهها دارای رفتار فازی دمای انحلال بحرانی فوقانی

UCST)¹ میباشند [13, 14]. اگرچه فومهای PE شبکهای شده، پایداری حرارتی خوبی از خود نشان میدهند و در فومهای EVA شبکهای، کنترل بهتری بر روی هستهزایی و تشکیل سلولهایی با اندازه یکنواخت وجود دارد، اما مطالعات متعدد نشان دادهاند که فوم آمیختههای PE/EVA، از ساختار سلولی منظمتر و همگنتری برخوردارند [15, 16]. در این پژوهش اثر سه متغیر غلظت دو جزء آمیخته PE/EVA، درصد بارگذاری نانوذره و پروفایل دمایی اکسترودر در فرایند فومسازی اکستروژنی پیوسته به روش فیزیکی بر مورفولوژی و خواص مکانیکی فومهای نانوکامپوزیتی PE/EVA حاوی نانورس مورد بررسی قرار خواهد گرفت. در فرایند فومسازی انحلال گاز تحت فشار بالای داخلی اکسترودر، هستهزایی گاز بعد از خروج از دای و تشکیل حباب-های فوم خود یک فرایند انتقال فاز محسوب میشود [2]. به عبارتی دیگر، در فرایند فومسازی فیزیکی اکستروژنی با استفاده از گاز فوق بحرانی بهعنوان عامل فومزا، گاز تزریق شده به داخل سیلندر اکسترودر تحت فشار در داخل مذاب پلیمر حل می شود. بعد از خروج از دای و افت فشار وارده بر مذاب، مولکول های گاز انحلال یافته در مذاب جدایی فازی داده و طی این فرایند، حبابهای فوم را هسته گذاری نموده و رشد میدهند. با در نظر گرفتن این امر و جدایی فازی آمیخته PE/EVA بعد از خروج از دای طی فرایند خنک-سازی، در حین فرایند تشکیل فوم دو فرایند جداییفازی همزمان رخ میدهد. با حضور نانوذراترس و موقعیت قرارگیری نانوذرات در آمیخته بر پیچیدگی-های فرایندی افزوده می شود. برای بررسی اثرات متغیرهای یاد شده بر این فرایند پیچیده، مورفولوژی فومهای هیبریدی و خواص مکانیکی آنها، فرایند فومسازی به وسیلهی اکسترودر دوپیچه و دای فیلم تخت با تزریق گاز دی-اکسیدکربن در یک میکرواکسترودر صورت پذیرفت. هدف از این کار بررسی اثرات سه متغیر فرایندی و موادی ذکر شده بر مورفولوژی و خواص مکانیکی فومهای حاصله در شرایط پیچیده فرایندی بوده است. لازم به ذکر است که تهیه فومهای سبک با حداکثر چگالی سلولی با توجه به محدودیتهای دستگاهی تزریق گاز جزء اولویتهای این پژوهش نبوده است.

2-بخش آزمایشگاهی 1-2-مواد

مواد اولیه این تحقیق شامل کوپلیمر اتیلن-وینیلاستات (گرید Seetec مراد اولیه این تحقیق شامل کوپلیمر اتیلن-وینیل استات (گرید VS430) با مقدار کومونومر وینیل استات 19 درصد وزنی محصول شرکت هیوندای کره جنوبی، پلیاتیلن با چگالی بالا (گرید BL3) محصول شرکت پتروشیمی باختر، دیاکسیدکربن به عنوان عامل فومزای فیزیکی، نانورس اصلاح شده با یون نمک آمریکا آمونیوم نوع چهارم،گرید ISA (Cloisite 15A) محصول شرکت سیبا بودهاند. دیگر و پایدارکننده حرارتی (Irganox 10:10) محصول شرکت مواد مصرفی شرکت مواد مصرفی شامل زایلن و نرمال هگزان محصول شرکت سیبا بودهاند. دیگر مواد مصرفی شامل زایلن و نرمال هگزان محصول شرکت محصول سرکت است.

2-2-تهيەي فومھا

برای تهیهی نمونههای نانوکامپوزیتی فوم شده، نانورس، EVA و نانوکامپوزیتهای فوم نشده در آون خلاء در دمای C[°] 65 به مدت 12 ساعت خشک شدند. بعد از خشک کردن نمونهها، اجزای آمیختهها یا نانوکامپوزیت-ها در یک ظرف جداگانه به صورت دستی مخلوط شده و سپس به داخل

¹Upper critical solution temperature

اکسترودر به منظور تهیه آمیختهها و نانوکامپوزیتهای فوم نشده تغذیه شدند. برای اختلاط بهتر مواد، ابتدا نانوکامپوزیتها و آمیختههای فوم نشده با استفاده اکسترودر دوپیچه همسوگرد مدل ZSK25 شرکت کاپریون آلمان با قطر پیچ 2.5 cm و نسبت طول به قطر پیچ 40 تهیه گردیدند. سپس، نمونهها با تزريق گاز دى كسيدكربن به صورت فوق بحرانى بعنوان عامل فوم-زای فیزیکی در میکرواکسترودر دوپیچه همسوگرد شرکت راندول انگلستان با قطر پیچ 1 cm و نسبت طول به قطر پیچ 25 به شکل فوم درآمدند. برای تهيه آميختهها و نانوكامپوزيتها فوم نشده از دور پيچ 600 rpm و پروفايل دمایی °C دمایی 170-180-190-180-190 استفاده شده است. بعد از آمیزه-کاری، نمونهها با استفاده از دستگاه گرانولساز به شکل گرانول درآمده و بعد از خشک کردن بعنوان ماده اولیه به میکرواکسترودر خورانده شدهاند. نمونه-های فوم شده تحت دو پروفایل دمایی C° 205-205-205-205-195-190و C و دور پيچ rpm و دور پيچ 160-155-160-155 و دور پيچ 160-155 با فشار گاز ورودی bar تهیه شدند (شکل 1). پروفایلهای دمایی 150-150-160-155-155-160-155 و 205-200-205-205-195-190 و اختصار در ادامه متن با C° 150 و C° 190 نشان داده خواهند شد. جهت شکل دهی نمونه های فوم شده و فوم نشده از یک دای فیلم تخت (با اندازه شکاف عمودی 250 میکرومتر) در فرایند اکستروژن بهره گرفته شد.



Fig.1 (a) Continuous extrusion foaming process using gas injection and (b) the geometry of extruder screws applied in the foaming process

شکل 1 (a) فرایند فوم سازی پیوسته اکستروژنی با تزریق گاز و (b) شکل هندسی پیچ های اکسترودر مورد استفاده در فرایند فوم سازی

3-2-روشهای تعیین مشخصات 1-3-2-چگالی

جهت اندازه گیری چگالی از روش غوطهوری تحت استاندارد ASTM D792 را استفاده شده است. بدین منظور، از حلال نرمال هگزان با چگالی 0.655 گرم بر سانتیمتر مکعب در دمای محیط استفاده شده است. برای محاسبه کسر حفره از استاندارد ASTM D2734 استفاده گردید. رابطه مورداستفاده در محاسبه کسر حفره عبارت بود از:

$$V_f = \frac{d_u - d_f}{d_u} \times 100 \tag{1}$$

در رابطه (1)، V_r ، V_r ، و d_r به ترتیب کسر حفره، چگالی نمونه فوم نشده و چگالی نمونه فوم شده هستند.

2-3-2-گرماسنجی روبشی تفاضلی'

برای بررسی اثر نانورس بر رفتار بلورینگی دو پلیمر در نمونههای فوم شده از آمیختههای PE/EVA و دو پلیمر خالص، از دستگاه گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) مدل STA6000 ساخت شرکت PerkinElmer آمریکا در محدودهی دمایی 30 تا 160 درجهی سانتیگراد در اتمسفر نیتروژن با سرعت حرارت دهی C/min 10°C/min استفاده شده است.

3-3-2-ميكروسكوپ نيروى اتمى

برای بررسی پراکنش و موقعیت قرارگیری نانوذرات در آمیختههای دو فازی PE/EVA از دستگاه AFM استفاده شده است. برای تهیهی تصاویر فازی و ارتفاعی، میکروسکوپ Dualscope DME ساخت کشور دانمارک مجهز به S 95-50-E Scanner بکار گرفته شد.

4-3-2-میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳

برای تعیین مورفولوژی آمیختهها و نانوکامپوزیتهای فومشده و فومنشده از دستگاه SERON مدل AIS2100 ساخت شرکت SERON TECHNOLOGIES استفاده گردید. ابتدا نمونهها درون نیتروژن مایع به مدت 15-10 دقیقه قرار داده شدند. سپس در صورت نیاز فاز غنی از EVA به وسیله حلال زایلن به صورت انتخابی خارج شد. درنهایت، نمونهها پوشش طلا داده شده و تحت پرتاب الکترون قرار گرفتند.

5-3-2 آزمون کشش

نمونههای آمیخته PE/EVA و نانوکامپوزیتهایشان به شکل دمبل نوع پنجم استاندارد ASTM D638 با سرعت کششی 5 mm/min تحت کشش قرار گرفتند. 3 تا 5 بار تکرار صورت پذیرفت. از دستگاه کشش شرکت صناف به منظور تعیین خواص مکانیکی استفاده شده است. نمونههای دمبل شکل مستقیما از ورقها و فیلمهای اکسترود شده، پانچ شدهاند.

¹ Differential scanning calorimetry (DSC)

² Atomic force microscopy (AFM)

³ Scanning electron microscopy (SEM)
⁴ Tensile testing

6-3-2-آزمایش دینامیکی-مکانیکی حرارتی

برای مطالعه خواص ویسکوالاستیک و تعیین دماهای انتقال حرارتی³ آمیخته خالص، نانوکامپوزیتها و فومهای آنها در حالت جامد، از آزمون DMTA و دستگاه DMTA-Trition ساخت شرکت Polymer laborator در محدوده دمایی 160- تا 90 درجه سانتیگراد در حالت خمشی تکتکیهگاهی با کرنش کم 1%، سرعت حرارتدهی C/min و بسامد ثابت Hz بهره گرفته شده است. نمونهها مستقیما به شکل مستطیلهایی با ابعاد 10×40 میلیمتر مربع از فومهای اکسترود شده برش خوردهاند.

7-3-2-طيفسنجي پراش پرتو ايکس^۲

به منظور مطالعهی نحوه پراکنش نانوذراترس در فیلمهای نانوکامپوزیتی فوم شده از دستگاه پراش اشعه ایکس PANalytical Company X'Pert PRO MPD ساخت کشور هلند استفاده شده است.

3-نتايج و بحث

1-3-مورفولوژی نانوکامپوزیتهای PE/EVA فوم نشده حاوی نانوذرات رس

شكل 2 تصاوير SEM سطح شكست در نيتروژن مايع آميخته PE/EVA و نانوکامپوزیت هایشان را که در پروفایل دمایی ذکر شده اکسترود شدهاند را نشان میدهد. همانطور که در تصاویر a و b شکل 2 دیده میشود، نمونه های تهیه شده در پروفایل دمایی $^{\circ}\mathrm{C}$ 190 به دلیل رفتار فازی UCST آمیخته PE/EVA، از امتزاج پذیری بیشتری از دو فاز PE و EVA در تمام ترکیب درصدها برخوردارند. به دلیل امتزاج پذیری دو فاز در دماهای بالاتر و سرعت سرد شدن بالای نمونه های تهیه شده، در پروفایل دمایی C^o 190 انحلال دو فاز در یکدیگر بیشتر است. این امر موجب می شود که نفوذ حلال زایلن در نمونههای بدست آمده در پروفایل دمایی C° 190 راحت ر انجام گیرد و فاز غنی از PE نیز همراه EVA تحت تاثیر حلال قرار گیرد. بنابراین، در نمونه-های بدست آمده در این پروفایل دمایی، مناطقی سفید رنگ در کنار نواحی خارج شده مربوط به فاز غنی از EVA در تصاویر SEM شکل 2 دیده می-شود. در دمای بالاتر به دلیل رفتار فازی UCST آمیختهها، دو فاز تمایل بیشتری به انحلال درهم داشته که موجب می شود در فصل مشترک در ${
m PE/EVA}$ پروفایل دمایی $^{\circ}{
m C}$ مرز چندان مشخصی در فصل مشترک $^{\circ}{
m C}$ برخلاف پروفایل دمایی 150 درجه سانتی گراد وجود نداشته باشد. تصاویر e و f شکل 2، آمیختههای PE/EVA حاوی نانورس را نشان میدهد و همانطور مشخص است افزودن نانورس منجر به ایجاد مورفولوژی ریزتر، امتزاج بیشتر دو فاز PE و EVA درهم و درنتيجه خوردگی بيشتر سطح توسط حلال می-شود. واضح است که افزودن نانوذرات و دما، اثری مشابه بر میزان امتزاج-پذیری سامانههای مورد مطالعه دارند.

امتزاج پذیری بالاتر دو فاز PE و EVA در دمای فرایندی بالاتر به وسیلهی نتایچ DMTA نیز قابل استنتاج خواهد بود. شکل 3 منحنیهای مدول اتلاف برحسب دما را نشان میدهد. در این منحنیها پیک اول از سمت چپ مربوط به انتقال γ دو فاز PE و EVA میباشد. در انتقال γ فاز PI. یک تعداد از گروههای متیلن زنجیر اصلی شروع به حرکت میکنند و در انتقال γ فاز

EVA، یکسری حرکات جزئی رخ میدهد. همانطور که مشخص است در پروفایل دمایی $^{\circ}$ 190 به دلیل سازگاری بیشتر دو فاز و انجام حرکات هماهنگ مولکولی دو فاز در یک بازه دمایی محدودتر، پیک مربوط به انتقال دمایی γ باریکتر شده و به یکدیگر نزدیکتر می شوند. بعنوان مثال، افزایش دمای فرایندی برای نمونه PE30EVA70NC0-150 منجر شده است تا اختلاف دمای دو انتقال از $^{\circ}$ 111 به $^{\circ}$ 112 برسد.

نکته قابل توجه دیگر، مقادیر بالاتر مدول اتلاف نمونههای فوم بدست آمده در دمای فرایندی C° 190 است. امتزاج پذیری بهتر دو فاز PE و EVA در دمای بالاتر و حضور %wt 5 نانوذره سبب گردیده تا نمونه PE30EVA70NC5-190 از بالاترین مقادیر مدول اتلاف در محدوده دمایی مورد بررسی نسبت به سایر نمونهها برخوردار باشد.



Fig. 2 SEM micrographs of the cryofractured surfaces of unfoamed mixtures:

(a) PE50EVA50NC0-150, (b) PE50EVA50NC0-190,
(c) PE70EVA30NC0-150, (d) PE70EVA30NC0-190,
(e) PE50EVA50NC5-150 and (f) PE70EVA30NC5-190,

شکل 2 تصاویر میکروسکوپی SEM سطح شکست در نیتروژن مایع آمیختههای فوم نشده:

PE50EVA50NC0-190 (b) PE50EVA50NC0-150 (a) PE70EVA30NC0-190 (d) PE70EVA30NC0-150 (c) PE70EVA30NC5-190 (f) PE50EVA50NC5-150 (e)

¹ Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA)

² X-ray diffraction (XRD)



Fig. 3 Loss modulus versus temperature curves for some of the prepared foams at two different temperature profile شکل 3 منحنیهای مدول اتلاف برحسب دما برای برخی از نمونههای فوم شده در دو پروفایل دمایی مختلف

مطابق با سایر خواص نانوکامپوزیتها، ریزساختار فوم و خواص نهایی در سامانههای هیبریدی به نحوء پراکنش و موقعیت قرارگیری نانوذرات بستگی دارد. برای بررسی مورفولوژی نانوکامپوزیتها از طیفهای XRD و تصاویر AFM بهره گرفته شده است. شکل 4 طیف XRD برخی از نمونههای نانوکامپوزیتی را نشان میدهد. طیف نانورس خالص از سه پیک در 62های 3.2، 5.3 و 8.3 درجه برخوردار است. اما همانطور که واضح است در نانوکامپوزیتها، این پیکها در صورت وجود به زوایای کوچکتر انتقال یافته-اند. این امر می تواند موید نفوذ زنجیرهای پلیمری به داخل فاصلهی بین لایه-ای نانوذرات رس و افزایش این فاصله باشد [17]. به نظر میرسد دربارهی نانوذرات خاصیت آبدوستی و وزن مولکولی کمتر زنجیرهای EVA نسبت به PE، در بازنمودن لایههای سیلیکاتی بهتر عمل کرده است. در مقایسه با طيف XRD نمونه PE50EVA50NC3-190، طيف نانوكامپوزيت PE30EVA70NC3-190 (منحنی سبزرنگ) هیچ پیک مشخصی را نشان نداده است. اگرچه نانورس اصلاح شده داری اصلاحکنندهی سطحی آلی است، اما برای موفقیت در ایجاد مورفولوژی میانافزوده یا لایهای در نانوکامپوزیت-های PE/NC نیاز به حضور یک سازگارکننده خواهد بود [18]. EVA اغلب به عنوان یک سازگارکننده در نانوکامپوزیتهای PE/NC استفاده می شود تا علاوه بر افزایش فاصلهی بین لایهای، پایداری ترمودینامیکی ریزساختار بدست آمده از فرآیند اختلاط مذاب را تضمین نماید. با مقایسهی طیف-های XRD نمونههای PE30EVA70NC3-190 و PE30EVA50NC3-190 مشخص می شود که قطبیت گروههای وینیل استات (VAc) در EVA در بازکردن لایههای نانورس از هم در نمونه PE30EVA70NC3-190 از تنشهای بزرگتر وارد شده به نمونه PE50EVA50NC3-190 به دلیل مقادیر بیشتر PE با گرانروی بالاتر، بهتر عمل نموده است.

نتایج XRD مورفولوژی میانافزوده از لایههای نانوس را نشان میدهد اما برای مطالعه ییشتر این مطلب، نیاز به مشاهدات میکروسکوپی مثل تصاویر فازی AFM است. از آنجا که سه جزء اصلی نمونههای مورد بررسی یعنی EVA ،PE و نانوذراترس از سختی و خواص ویسکوالاستیک متفاوتی



شکل 4 طیف XRD نانورس اصلاح شده و برخی از نانوکامپوزیتهای PE/EVA/NC

برخوردارند و تصاویر فازی به خواص سطحی مثل مدول، مشخصات ويسكوالاستيك و تركيب شيميايي سطح حساس ميباشند، ميتوان از تصاویرفازی جهت بررسی پراکنش و موقعیت قرارگیری نانوذرات در آمیخته-های PE/EVA استفاده نمود [19]. شکل 5 تصاویر AFM نانوکامپوزیت-های PE30EVA70NC3-190 و PE50EVA50NC3-190 را نشان می-دهد. تصوير b شكل 5 تصوير فازى نمونه PE30EVA70NC3-190 و تصاویر e و d شکل 5 تصاویر فازی مربوط به نمونه -PE50EVA50NC3 190 مى باشند. همانطور كه مشخص است نواحى فاز EVA به دليل مدول وخواص ویسکوالاستیک بسیار ضعیفتر به رنگ مشکی و قهوهای دیده می-شوند. فاز PE در تصاویر فازی AFM به رنگ زرد و آجری قابل تشخیص هستند و نانوذرات رس با داشتن چگالی الکترونی بالا به رنگ سفید و زرد روشن مشاهده می گردند. همانند کارهای قبلی این گروه با توجه به تصاویر فازی **شکل 5** آشکار است که نانوذرات رس در فاز PE، فصل مشترک دو فاز PE/EVA حضور دارند [18]. همانطور که از تصویر d شکل 5 مشخص است نانورس درون نواحی EVA نیز حضور دارد، که می توان نتیجه گرفت که قرارگیری نانوذرات رس به صورت انتخابی نبوده است. همانطور که از روبش خطی تصویر فازی AFM نمایان است لایههای موازی نانورس در نانوكامپوزيتها حاضرند كه نشاندهنده مورفولوژى ميانافزوده از ذرات نانورس است.

2-3-مورفولوژی نانوکامپوزیتهای PE/EVA فوم شده حاوی نانوذرات رس

شکل 6 تصاویر SEM نمونههای فوم شده نانوکامپوزیتها و آمیخته PE/EVA را نشان میدهد. در تصاویر SEM قابل مشاهده است که فومهای بدستآمده به دلیل فشار پایین گاز تزریقی (به دلیل محدودیت فرایندی) از چگالی سلولی بالایی برخوردار نیستند. اما به هر حال اثرات سه متغیر مورد مطالعه بر مورفولوژی فومها با مقایسه تصاویر کاملاً واضح است. همانطور که از مقایسهی تصاویر a، d و ی شکل 6 مشخص است، با افزایش فاز PE در سامانهها به دلیل بالا رفتن گرانروی که از گرانروی نسبتاً بالاتر PE نشئت می گیرد و حلالیت کمتر گاز، نفوذ گاز سخت تر شده و تعداد حبابها کاهش

¹ Vinyl acetate



Fig. 5 AFM image of: (a) and (b) height and phase-mode images of PE30EVA70NC3-190, (c) and (d) height and phase-mode images of PE50EVA50NC3-190, (e) phase-mode image of PE50EVA50NC3-190 at higher magnification and (f) line mapping across the line drawn in image (e).

شكل 5 تصاویر AFM (a) و (b) به ترتیب تصویر ارتفاعی و فازی نمونهی (c) ،PE30EVA70NC3-190 (c) و (b) به ترتیب تصاویر ارتفاعی و فازی نمونه-ی PE50EVA50NC3-190 (e) تصویر فازی 190-PE50EVA50NC3 (e) با بزرگنمایی بالاتر (f) و روبش خطی در راستای خط رسم شده در تصویر (e)



Fig. 6 SEM micrographs of cryofractured surfaces of the nanocomposite foams:

(a) PE70EVA30NC5-190, (b) PE50EVA50NC5-190,

(c) PE30EVA70NC5-190, (d) PE30EVA70NC5-150,

(e) PE30EVA70NC3-190 and (f) PE30EVA70NC0-190 شکل 6 تصاویر SEM سطح شکست در نیتروژن مایع نانوکامپوزیتهای فوم-

شدە:

•PE50EVA50NC5-190 (b) •PE70EVA30NC5-190 (a) •PE30EVA70NC5-150 (d) •PE30EVA70NC5-190 (c) PE30EVA70NC0-190 (f) • PE30EVA70NC3-190 (e) مییابد. با مقایسه تصاویر c و b شکل 6 مشخص است که در یک ترکیب درصد ثابت از PE و نانوذره با افزایش دما چگالی سلولی زیاد شده است. دلیل این امر آن است که در پروفایل دمایی C^o 150 به دلیل افزایش گرانروی محیط مذاب نفوذ گاز سختتر شده و چگالی سلولی فومها به شدت کاهش یافته است. با مقایسهی تصاویر c ، d و f شکل 6 واضح است که با افزایش ترکیب درصد نانورس در نانوکامپوزیتهای فومشده، حبابها از تعداد بیشتر و اندازه کوچکتری برخوردار خواهند شد. این امر میتواند از نقش نانوذرات در هسته گذاری خارجی حبابها وکاهش نفوذپذیری گاز در حضور لایههای غیر قابل نفوذ رس به سمت بیرون نشئت گرفته شده باشد.

3-3-کسر حفرہ و چگالی فومھا

شکل 7 کسر حفره و شعاع متوسط عددی نمونههای فوم شده را در دو پروفایل دمایی [°] 190 و [°] 150 نشان میدهد. همانطور که از نمودارهای a و b **شکل 7** مشخص است به دلیل افزایش گرانروی در دمای پایین تر فرایند و به تبع آن سختتر بودن نفوذ گاز در دمای پایینتر، کسر حفره در دمای °C بیشتر است. همچنین با توجه به نمودارها قابل مشاهده است که با افزایش ترکیبدرصد فاز PE در نمونهها، به دلیل افزایش گرانروی و به تبع آن انحلال کمتر گاز، رشد حبابها کاهش یافته و درنتیجه، در هر دو پروفایل دمایی کسر حفره با افزایش فاز PE به مقادیر کمتر میرود. این امر میتواند به سبب مورفولوژی دو فازی آمیختهها بعد از خروج از دای و رشد بهتر حفرهها در فاز غنی از EVA نیز باشد. همانطور که از نمودارها مشخص است با افزایش ترکیب درصد نانورس، ابتدا کسر حفره کاهش و سپس افزایش پیدا می کند. این امر از دو نقش همزمان نانوذرات رس به وجود آمده است. از طرفی نانوذرات به دلیل هسته گذاری حبابها و ممانعت از خروج گاز باعث افزایش کسر حفره در نمونهها میشوند [2]. از طرف دیگر، به دلیل نفوذ زنجیرهای پلیمر به داخل لایههای نانورس و به دنبال آن افزایش گرانروی، رشد حبابها محدود می گردد [2]. بنابراین در حضور ترکیبدرصدهای پایین تر نانورس (%wt C) در آمیختههای PE/EVA کسر حفره کاهش مییابد در حالی که با افزایش مقدار نانورس به %wt 5 کسر حفره افزایش نسبی پیدا می کند که تائید کننده این مطلب است که اثر منفی افزایش گرانروی با افزایش موقعیتهای هسته گذاری جبران شده است. همانطور که از نمودار c شکل 7 مشاهده می شود با افزایش ترکیب در صد نانورس در نانوکامپوزیت های فومشده در پروفايل دمايي °C 190 براي نمونه PE50EVA50، حبابها ریزتر و یکنواخت تر شده اند که این امر نشان دهنده نقش نانوذرات در هسته-گذاری حبابهاست. با توجه به محدوده تغییرات، تغییر چندانی در اندازه سلولها برای نمونههای غنی از PE و غنی از EVA مشاهده نمی شود. همانطور که از نمودار c شکل 7 نمایان است اندازه حفرات از توزیع اندازه پهنی برخوردارند و محدوده تغییرات اندازه متوسط حبابها در محدوده یکدیگر قرار می گیرد. در پروفایل دمایی C° 150 به دلیل گرانروی بسیار زیاد مذاب تعداد حبابها بسیار کمتر و ناچیزتر بوده است. مگر در درصد بارگذاری 5 درصد نانوذرات که به دلیل نقش آنها در هسته گذاری خارجی حبابها و ممانعت از خروج گاز، تعداد و اندازه حفرات بیشتر شده است.







شکل 7 (a) و (b) نمودارهای ستونی کسر حفره، (c) و (b) نمودارهای ستونی شعاع متوسط عددی حبابها در فومهای بدست آمده در دو پروفایل دمایی مختلف

4-3- نتايج گرماسنجي روبشي تفاضلي

یکی از عوامل موثر در فرایند فومسازی اکستروژنی یک پلیمر نیمهبلورین، تبلور و درصد بلورینگی است. بنابراین، نمونههای فومشده تحت آزمون DSC غیرهمدما قرار گرفتهاند. منحنیهای بدست آمده از این آزمون در شکل 8 نشان داده شدهاند. همانطور که نمایان است دو فاز نیمهبلورین PE و EVA در دو موقعیت متفاوت پیک ذوب نشان میدهند. نتایج دمای ذوب و آنتالپی ذوب دو فاز در نمونهها در جدول 1 گردآوری شدهاند. بعلاوه، درجه بلورینگی

دو فاز PE و EVA برای نمونهها بدست آمده و در **شکل 9** آورده شده است. درجه بلورینگی دو فاز PE و EVA از آنتالیی ذوب دو فاز در محدوده ییک-های ذوبشان بدست آمده است. آنتالپی ذوب هر فاز بر وزن آن فاز (PE یا EVA) در نمونه تقسیم شده است. کمیت حاصله با تقسیم بر آنتالپی ذوب بلور ايدهآل ماده (ΔH_{100%}) ضربدر 100، بعنوان درجه بلورينگی دو فاز در نمودارهای ستونی گزارش شده است. براساس منابع، آنتالپی ذوب بلور ایدهآل برای J/g PE و برای J/g EVA در نظر گرفته شده است [20, 21]. همانطور که در نمودار a **شکل 9** دیده می شود در پروفایل دمایی C° 190 به علت سازگاری بیشتر دو فاز PE و EVA، زنجیرهای EVA به عنوان سازگارکننده برای فاز PE/ نانورس عمل کرده و برهمکنش بین ذرات رس و PE را بهبود می بخشد. این امر منجر به تشدید هسته گذاری نانوذرات برای فاز PE شده و به تبع آن درصد بلورینگی PE در نمونههای حاوی نانورس افزایش می یابد. بنابراین، برای فاز غنی از PE افزایش دمای فرایندی و افزایش درصد بارگذاری نانوذرات نقشی موثر بر درصد بلورینگی داشتهاند.



Fig. 8 Non-isothermal DSC thermograms of unfoamed polymers and foams based on virgin polymers, blends and nanocomposites extruded at two different temperature profile شکل 8 منحنی های غیر همدمای DSC نمونه های فوم نشده و فوم شده از پلیمرها

و آمیختههای خالص و نانوکامپوزیتها در دو پروفایل دمایی مختلف

Table 1 T_m (melting point) and ΔH_m (melting enthalpy) of PE/EVA and PE/EVA/NC foams along with the related characteristics of foamed and unfoamed virgin polymers

جدول 1 مقادیر T_m (دمای ذوب) و ΔH_m (آنتالپی ذوب) نمونههای فوم PE/EVA و PE/EVA/NC و PE/EVA بهمراه مقادير مشخصه پليمرهای خالص فوم شده و فوم نشده

411	T _m (°C)		T_m (°C)		$\Delta H_m (J/g)$	
تمونه	PE	EVA	PE	EVA		
EVA-foamed-190	-	83/9	-	24/1		
EVA-unfoamed-190	-	83/7	-	27/3		
PE30EVA70NC0-150	131/1	84/3	128/5	27/7		
PE30EVA70NC0-190	130/5	84/9	139/7	19/4		
PE30EVA70NC3-150	131/4	83/8	123/5	33/9		
PE30EVA70NC3-190	130/5	83/8	151/4	31/4		
PE30EVA70NC5-150	131/0	84/4	139/2	35/7		
PE30EVA70NC5-190	128/5	83/3	152/7	-		
PE-unfoamed-190	134/6	-	145/5	-		

نشریه علوم و فناوری **کا میو زیت**

fraction

/oid

fracti



Fig. 9 Crystallinity degree for: (a) PE-rich phase in virgin PE, PE/EVA and PE/EVA/NC mixtures, (b) EVA-rich phase in virgin EVA, PE/EVA and PE/EVA/NC mixtures .PE در ممودار درصد بلورینگی (X_c): (a) فاز غنی از PE در نمونههای EVA. .EVA و PE/EVA/NC در نمونههای EVA و در نمونههای EVA.

PE/EVA و PE/EVA/NC، تهیه شده در دو پروفایل دمایی مختلف

با توجه به نمودارهای b شکل 9 برخلاف آنچه در بالا گفته شد، درصد بلورینگی فاز غنی از EVA در دمای پایین بیشتر از دماهای بالای فرایندی است. این امر می تواند به دلیل حضور بیشتر زنجیرهای بلند و غیرقطبی PE در فاز قطبی تر EVA در پروفایل دمایی بالاتر باشد. درنتیجه، درصد بلورینگی فاز EVA با حضور بیشتر زنجیرهای PE کاهش می ابد. اما در هر حال افزایش نانوذرات رس باعث افزایش نقش هسته گذاری نانوذرات در فرایند تبلور و افزایش درصد بلورینگی میشود. نتایج دمای ذوب دو فاز در جدول 1 برای نمونههای مختلف نشان میدهد که حضور نانوذرات رسی بخصوص در دمای بالاتر فرایندی منجر به شکل گیری بلورهایی ناقصتر با دمای ذوب پایین در فاز PE می شود. این نزول نقطه ذوب برای فاز PE در درصد بارگذاری wt% 5 wt% که در دمای بالاتر فرایند شده است (نمونه PE70EVA30NC5-190) به دليل انحلال بيشتر فاز EVA و اثرات هسته-گذاری قویتر نانوذرات، بیشتر بوده است. به طور همزمان در هنگام فرایند تشکیل و رشد حبابها، بلورها بوجود آمده و رشد مییابند. بلورها خواص ويسكوالاستيك سامانه را تحت تاثير قرار داده و از خروج گاز انحلال يافته به خارج از فيلمها ممانعت بعمل مي أورند [2].

5-3- خواص مكانيكي

برای بررسی خواص مکانیکی فومهای نانوکامپوزیتی PE/EVA/NC از آزمایش تنش-کرنش بهره گرفته شده و از روی منحنیهای بدست آمده مدول الاستیک، کرنش در شکست و انرژی تلف شده تا نقطه شکست اندازه-گیری شدهاند.

1-5-3-مدول

حضور پرکنندههای معدنی مانند نانورس به دلیل انتقال تنش به آنها حین اعمال کشش در آمیختههای پلیمری همواره موجب بهبود مدول می شوند. در

درصدهای بالاتر نانورس انتظار می ود به دلیل افزایش سطح مشتر ک فاز ضعیف (پلیمر) با فاز قوی (نانورس) و درنتیجه انتقال تنش بیشتر، مدول به مقادیر بالاتر رود [21-23]. ولی با توجه به نمودارهای a و d شکل 10 با افزایش ترکیب درصد نانورس، مدول نمونههای آمیختههای حاوی 30 و 70 درصد وزنی EVA برای هردو پروفایل دمایی کاهش می یابد، علت این امر تشکیل حفرههایی بر روی سطح نانوذرات رس به دلیل هسته گذاری آنها برای ایجاد حباب و از طرف دیگر ضعیف شدن سطح مشترک پلیمر و نانوذرات در درصدهای بالاتر نانورس می باشد. در هنگام اعمال تنش، رشد ترکچهها از این حفرهها سریعتر از حفرههای تشکیل یافته در داخل توده پلیمر رخ می دهد، درنتیجه عدم انتقال مناسب تنش، مدول کاهش پیدا می کند. بعلاوه، مقایسه نمودارهای a و d شکل 10 آشکار می سازد که در پروفایل دمایی C با دلیل امتزاج پذیری بیشتر دو فاز، نمونههای فوم شده از مدول بالاتری برخوردار هستند.

2-5-3-استحكام كششى

نمودارهای c و d شکل 10 به ترتیب مربوط به استحکام کششی آمیختهها و نانوکامپوزیتهای فوم شده در پروفایل دمایی [°] 190 و [°] 150 است. همانطور که مشخص است با افزایش ترکیب درصد PE به دلیل خواص مکانیکی بالاتر PE، استحکام کششی فومهای نانوکامپوزیتی و آمیختههای خالص افزایش می یابد. از طرف دیگر، با افزایش مقدار نانورس به عنوان یک ماده معدنی، استحکام کششی یا ثابت باقی میماند یا کاهش پیدا میکند که علت آن تعداد حبابهای بیشتر در فوم با افزایش نانوذراترسی بنا به دلایل ذکر شده و به دنبال آن به هم پیوستن این حباب ها و ایجاد ترک در حین اعمال تنش است که کاهش استحکام کششی را موجب خواهد شد. دلیل دیگر برای کاهش استحکام کششی با افزایش نانوذرات، هستهزایی حبابها روی سطح نانوذارت و به دنبال آن ایجاد سطح مشترک ضعیف و تمرکز تنش در این نواحی می تواند باشد. تمام نمونه ها به جز PE30EVA70، در پروفایل دمایی °C 190 با تنشی کمتر یا مساوی نسبت به نمونه مشابه در پروفایل دمایی °C میشکنند. دلیل این امر فومشدگی بهتر و به تبع آن ایجاد حبابهای بیشتر در پروفایل دمایی ۵° 190 است که موجب کاهش استحکام کششی می شود. در نمونه PE30EVA70 با آنکه افزایش پروفایل دمایی کسر حفره و درنتیجه فومشدگی را بهبود بخشیده است و انتظار میرود که افزایش تراکم سلولی با کاهش استحکام کششی همراه باشد، اما به نظر میرسد سازگاری بیشتر دو فاز در دمای بالاتر فرآیند به عنوان عامل افزایش استحکام بر نزول آن با افزایش کسر حفره غلبه کرده است.

3-5-3 - كرنش در نقطهى شكست و اتلاف انرژى

شکل 11 نمودارهای کرنش در شکست و اتلاف انرژی را برای آمیخته خالص و نانوکامپوزیتهای فوم شدهی آن در دو پروفایل دمایی 2° 190 و 2° 150 نشان میدهد. همانطور که از نمودارهای شکل 11 مشخص است با افزایش فاز PE به دلیل تشکیل فومهایی غیریکنواخت با حبابهایی با اندازههای بزرگتر در این فاز که موجب ایجاد نقایص بیشتری میشوند، مقدار انرژی تلف شده تا شکست و کرنش در نقطهی شکست کاهش مییابد. از طرف دیگر همانطور که از نمودارهای شکل 11 قابل مشاهده است با افزایش درصد بارگذاری نانورس به دلیل امر هسته گذاری حبابها روی سطح نانوذرات رس و سطح مشترک ضعیف آنها که حین اعمال تنش به عنوان نقاط تمرکز تنش نشریه علوم و فناوری **کا** *می***و** *زید***ت**



Fig. 10 (a) and (b) Young modolus, (c) and (d) tesile strength of the blends and nanocomposites foamed at two different temperature profiles

شکل 10 مدول آمیختهها و نانوکامپوزیتهای فوم شده در: (a) دمای C° 190 و (b) دمای C° 150، استحکام کششی آمیختهها و نانوکامپوزیتهای فوم شده در: (c) دمای C° 100 و (d) دمای C° 150

عمل میکنند و موجب ایجاد ترکچهها میشوند، کرنش در شکست و اتلاف انرژی تا نقطهی شکست کاهش مییابد. با مقایسهی کرنش در شکست و اتلاف انرژی تا شکست نمونههای مختلف بدست آمده تحت دو پروفایل دمایی

مختلف، می توان دریافت که به جز نمونههای غنی از EVA در سایر نمونهها در پروفایل دمایی 2° 190 مقادیر کرنش در شکست و اتلاف انرژی کاهش می ابد. این امر به دلیل فومشدگی بهتر در دماهای بالاتر، درنتیجه نواقص بیشتر و تمرکز تنش در این نقاط می تواند باشد. برای نمونههای غنی از EVA، اگرچه با افزایش دمای فرایند، فومشدگی بهتری رخ می دهد ولی نقش افزایش دما در بهبود سازگاری دو پلیمر بنا به رفتار فازی ذکر شده آمیخته بیشتر است. بنابراین، کرنش در شکست و اتلاف انرژی تا نقطه شکست در این نمونه با افزایش دما افزایش پیدا میکند.

4- نتيجەگىرى

در این پژوهش، فیلمهای آمیختهی خالص PE/EVA و نانوکامپوزیتهای PE/EVA/NC فومشده از طريق فرايند پيوسته اكستروژن و فومسازى فیزیکی تهیه شدند. تصاویر SEM سطح شکست نمونههای فوم نشده نشان داد که با افزایش پروفایل دمایی اکسترودر و درصد بارگذاری نانورس، امتزاج-پذیری دو فاز PE و EVA در یکدیگر به دلیل رفتار فازی UCST بیشتر می شود. بعلاوه، براساس تصاویر فازی AFM نحوه قرار گیری نانوذرات در نانوكاميوزيتها سطح مشترك دو فاز، نواحي غني از PE و EVA بوده است. طیفهای XRD نمونهها نشان داد که قطبیت بالاتر گروههای VAc در EVA در بازکردن لایههای نانورس بهتر از PE با گرانروی بالا عمل نموده است. با بررسی خواص فیزیکی مشاهده شد که کاهش چگالی نمونههای فوم-شده در پروفایل دمایی °C 190 بهتر از پروفایل دمایی °C 150 بوده است. همچنین، افزایش فاز PE در آمیختهها و نانوکامپوزیتها به دلیل افزایش گرانروی محیط مذاب و انحلال کمتر گاز، منجر به کاهش رشد و تعداد حبابها می شود. حضور نانورس با توجه به دو نقش هسته گذاری حبابها و افزایش گرانروی مذاب پلیمر میتوانست منجر به افزایش یا کاهش چگالی شود. در درصدهای بالاتر آن، نقش اول پررنگتر بوده و کسرحفره بالاتر را برای فومهای نانوکامپوزیتی منجر میشود. با مقایسه درصد بلورینگی نمونهها در دو پروفایل دمایی یاد شده، مشخص شد که در پروفایل دمایی بالاتر به علت سازگاری بیشتر دو فاز، EVA به عنوان سازگارکنندهی مناسب بین فاز PE با نانورس عمل کرده و منجر به تشدید هسته گذاری نانوذرات برای تبلور فاز PE شده است. اندازه گیری خواص مکانیکی نشان داده است که با افزایش ترکیبدرصد PE، مدول الاستیک نمونههای فومشده نیز در هر دو پروفایل دمایی به دلیل خواص مکانیکی بالاتر PE خالص بهبود یافته است. با افزایش تركيبدرصد نانورس، مدول نمونههای PE30EVA70 برای هر دو يروفايل دمایی به دلیل فومشدگی بهتر کاهش یافته است. در پروفایل دمایی بالاتر نیز به دلیل سازگاری بیشتر دو فاز PE و EVA نمونههای فومشده از مدول بالاترى برخوردار هستند. استحكام كششى نمونههاى فومشده با افزايش مقدار نانورس به دلیل تشکیل حبابهای بیشتر و به دنبال آن، به هم پیوستن آنها و ایجاد ترکچه در حین اعمال تنش کاهش یافته است. کرنش در نقطه شکست و اتلاف انرژی نیز با افزایش ترکیبدرصد PE، به دلیل تشکیل فوم-های غیریکنواخت منجر به کاهش شدید کرنش در نقطه شکست و مقدار انرژی تلف شده شده است. همچنین، فومشدگی بهتر در پروفایل دمایی بالاتر به جز برای نمونههای غنی از EVA باعث کاهش کرنش در نقطه شکست و اتلاف انرژی نمونههای متناظر شده است. Polymer Blends Compatibilized by Janus Particles—Effect of Compatibilization on Foam Morphology" Advanced Engineering Materials, Vol. 18, No. 5, pp. 814-825, 2016.

- [4] Khademzadeh, Y. J., Goharpey, F. and Foudazi, R., "Controlling the Kinetics of Spinodal Decomposition in LCST PS/PVME Blends in Presence of Spherical Nanoparticles" Iranian Journal of Polymer Science and Technology, In Persian, Vol. 28, No. 4, pp.277-288, 2015.
- [5] Yang, R., Liu, Y., Yu, J. and Wang, K., "Thermal Oxidation Products and Kinetics of Polyethylene Composites" Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, No. 8, pp. 1651-1657, 2006.
- [6] Daryadel, M. Azdast, T. Hasanzadeh, R. and Molani, S., "Investigation of cell wall thickness and impact strength of polypropylene microcellular nanocomposite foams produced by batch process", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 5, No. 1, pp. 135-142, 2018.
- [7] Zangiabadi, Z. and Hadianfard, M.J., "Effects of size and structure of silica nanoparticles on morphology and tensile behavior of flexible nanocomposite foams based on polyurethane", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 5, No. 4, pp. 615-620, 2016.
- [8] Leung, S. N., Wong, A., Guo, Q., Park, C. B. and Zong, J. H., "Change in the Critical Nucleation Radius and Its Impact on Cell Stability During Polymeric Foaming Processes" Chemical Engineering Science, Vol. 64, No. 2, pp. 4899-4907, 2009.
- [9] Wong, A., Chu, R. K., Leung, S. N., Park, C. B. and Zong, J. H., "A Batch Foaming Visualization System with Extensional Stress-Inducing Ability" Chemical Engineering Science, Vol. 66, No. 1, pp. 55-63, 2011.
- [10] Hasanzadeh, R. Azdast, T. Doniavi, A. Esmaili, P. Mamaghani, S. and Eungkee Lee, R., "Experimental investigation of properties of polymeric nanocomposite foamscontaining multiwalled carbon nanotubes using Taguchi method", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 2, No. 4, pp. 37-44, 2016.
- [11] Zarei, M. Rezaei, M. and Salehi, M., "Experimental Investigation on the Foaming Dynamics and Cell Microstructure of Polystyrene/Nanosilica/n-Pentane", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 05, No. 02, pp. 289-301, 2018.
- [12] Minaei-Zaim, M., Ghasemi, I., Karrabi, M. and Azizi, H., "Effect of Injection Molding Parameters on Properties of Cross-Linked Low-Density Polyethylene/Ethylene Vinyl Acetate/Organoclay Nanocomposite Foams" Iranian Polymer Journal, Vol. 21, No. 8, pp. 537-546, 2012.
- [13] Hemmati, F., Garmabi, H. and Modarress, H., "Phase Behavior of Polyethylene/Ethylene Vinyl Acetate Blends: Studies on Miscibility Window, Composition Dependency of Interfacial Interactions, and Enhanced Toughness" Journal of Plastic Film & Sheeting, Vol. 31, No. 1, pp. 8-26, 2015.
- [14] Hemmati, F., Garmabi, H. and Modarress, H., "Effects of Organoclay on the Compatibility and Interfacial Phenomena of PE/EVA Blends with Ucst Phase Behavior" Polymer Composites, Vol. 35, No. 12, pp. 2329-2342, 2014.
- [15] Rezaeian, I., Jafari, S. H., Zahedi, P., Ghaffari, M. and Afradian, S., "Improvements of Physical and Mechanical Properties of Electron Beam Irradiation—Crosslinked Eva Foams" Polymers for Advanced Technologies, Vol. 20, No. 5, pp. 487-492, 2009.
- [16] Wang, B., Wang, M., Xing, Z., Zeng, H. and Wu, G., "Preparation of Radiation Crosslinked Foams from Low-Density Polyethylene/Ethylene- Vinyl Acetate (Ldpe/Eva) Copolymer Blend with a Supercritical Carbon Dioxide Approach" Journal of Applied Polymer Science, Vol. 127, No. 2, pp. 912-918, 2013.
- [17] Babaienejad, M. and Bagheri, R., "Role of Nanoclay Distribution on Morphology and Mechanical Behavior of Rubber- Modified Polyolefins" Journal of Applied Polymer Science, Vol. 132, No. 20, 41993, 2015.
- [18] Hemati, F. and Garmabi, H., "Compatibilised LDPE/LLDPE/Nanoclay Nanocomposites: I. Structural, Mechanical, and Thermal Properties" The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 89, No. 1, pp. 187-196, 2011.
- [19] Raghavan, D., Gu, X., Nguyen, T., VanLandingham, M. and Karim, A., "Mapping Polymer Heterogeneity Using Atomic





Fig. 11 (a) and (b) strain at break, (c) and (d) area under stress-strain curve for the blends and nanocomposites foamed at two different temperature profiles $\$

5- مراجع

- Ma, Z., Zhang, G., Shi, X., Yang, Q., Li, J., Liu, Y. and Fan, X., "Microcellular Foaming of Poly (Phenylene Sulfide)/Poly (Ether Sulfones) Blends Using Supercritical Carbon Dioxide" Journal of Applied Polymer Science, Vol. 132, No. 40,42634, 2015.
- [2] Lee, S.-T., Park, C. B. and Ramesh, N. S., "Polymeric Foams: Science and Technology", CRC Press, Boca Raton, 2006.
- [3] Bärwinkel, S., Bahrami, R., Löbling, T. I., Schmalz, H., Müller, A. H. and Altstädt, V., "Polymer Foams Made of Immiscible

نشریه علوم و فناوری **کا** *مپ***و** *زینت*

Force Microscopy Phase Imaging and Nanoscale Indentation" Macromolecules, Vol. 33, No. 7, pp. 2573-2583, 2000.

- [20] Scapini, P., et al., Thermal and morphological properties of high- density polyethylene/ethylene–vinyl acetate copolymer composites with polyhedral oligomeric silsesquioxane nanostructure. Polymer International, 2010. 59(2): p. 175-180.
- [21] Akhlaghi, S., et al., Effect of stabilizer on the mechanical, morphological and thermal properties of compatibilized high density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer/organoclay nanocomposites. Materials & design, 2012. 33: p. 273-283.
- [22] Khonakdar, H.A., et al., Thermal and mechanical properties of uncrosslinked and chemically crosslinked polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer blends. Journal of applied polymer science, 2007. 103(5): p. 3261-3270.
- [23] Shi, Y., et al., Ethylene vinyl acetate/layered silicate nanocomposites prepared by a surfactant-free method: Enhanced flame retardant and mechanical properties. Polymer, 2009. 50(15): p. 3478-3487.