

The Effect of Processing Parameters on Polymethacrylimide Foam Properties

Amir Majid Kadkhodaei, Ahmad Reza Bahramian*, Mohammad Hossein Navid Famili

Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-114, Tehran, Iran

Received: 29 October 2012, Accepted: 12 January 2013

Abstract

Polymethacrylimide (PMI) is known as an excellent heat insulator with high mechanical properties. PMI foam, as a light weight material, combined with its other superior properties, has found applications in aircraft and aeroplane constructions. We have synthesized and developed PMI foam by chemical foaming. The main purpose of this project was to study the effect of processing parameters on the flexibility of PMI with high heat resistance. The processing parameters which were investigated included: the temperature, the method of mixing and the concentration of initiator and foaming agent. Thermal properties were investigated by DSC and TGA tests. Compression strength and DMTA tests were carried out to evaluate the mechanical properties and flexibility of the foam. FTIR was used to explain the chemical structure of the copolymer.

Key Words

polyimide,
synthesis,
PMI foam,
chemical foaming method,
physical properties

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: abahramian@modares.ac.ir

اثر پارامترهای فرایندی بر خواص اسفنج پلی متاکریل ایمید

امیرمجید کدخدایی، احمدرضا بهرامیان*، محمدحسین نویدفامیلی
تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۸/۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۰/۲۳

اسفنج پلی متاکریل ایمید (PMI) به عنوان عایق گرمایی با خواص مکانیکی و گرمایی بسیار عالی مطرح است. خواص ویژه بسیار عالی ناشی از خواص مطلوب مکانیکی به همراه وزن کم، دلیل کاربرد فراوان این اسفنج در صنایع هوایی و فضایی است. در این مقاله، تهیه اسفنج PMI انعطاف پذیر به روش شیمیایی و همچنین اثر تغییر پارامترهای فرایندی روی خواص، ساختار و رفتار آن مطالعه و بررسی شده است. ابتدا روش تهیه اسفنج PMI، مونومرها و نوع آغازگر و عامل پفزا، مقدار و نحوه ترکیب مواد، دما، فشار و محیط واکنش بررسی شده است. سپس، آزمون های DSC و TGA به منظور بررسی خواص گرمایی، آزمون های استحکام فشاری و DMTA برای مطالعه خواص مکانیکی انجام شده است. به منظور بررسی ساختار شیمیایی اسفنج حاصل، از نتایج آزمون FTIR استفاده شده است.

بسیار ش
فصلنامه علمی- ترویجی
سال دوم، شماره ۴
صفحه ۳۶-۲۸، ۱۳۹۱
ISSN: 2252-0449

چکیده



امیرمجید کدخدایی



احمدرضا بهرامیان



محمدحسین نوید فامیلی

واژگان کلیدی

پلی ایمید،
سنتز،
اسفنج PMI،
روش شیمیایی اسفنج شدن،
خواص فیزیکی

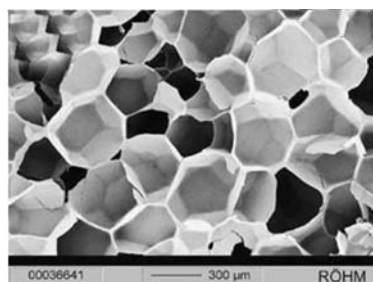
مقدمه

با توجه به کاربردهای فراوان اسفنج‌ها، از جمله عایق‌های گرمایی و غشاها تهیه آنها گسترش زیادی یافته است. از اسفنج‌هایی که به عنوان عایق گرمایی با خواص مطلوب مکانیکی و خواص ویژه عالی تولید و استفاده شده است، اسفنج پلی‌متاکریل‌ایمید (PMI) است [۱]. این اسفنج اولین بار در سال ۱۹۷۰ با نام تجاری Rohacell به بازار عرضه شد [۲،۳]. اسفنج مزبور تنها سه سال پس از تولید با موفقیت در صنایع فضایی و هواپیمایی استفاده شد که تا به امروز بیش از ۱۷۰ کاربرد مختلف در سراسر جهان پیدا کرده است [۳]. شکل ۱، ساختار این اسفنج را نشان می‌دهد.

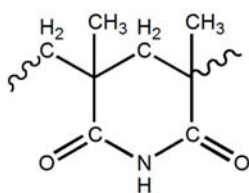
اسفنج PMI دارای ساختار شبکه‌ای و صد در صد سلول بسته است. توزیع یکنواخت ماده در سراسر دیواره‌های سلول موجب پایداری ساختاری و خواص مکانیکی عالی آن می‌شود. از مهم‌ترین خواص این اسفنج، نسبت زیاد استحکام به وزن آن است که به همراه قابلیت زیاد عایق‌کاری گرمایی، پتانسیل استفاده از این اسفنج را به عنوان هسته کامپوزیت‌های ساندویچی در صنایع فضایی و هوایی ایجاد کرده است. اسفنج‌های PMI به علت دارا بودن گروه‌های ایمیدی، تحمل دمایی بسیار زیادی دارند. در واقع، تنها خانواده اسفنج‌های PMI به عنوان هسته کامپوزیت‌های ساندویچی در دمای بالای 130°C رفتار قابل قبولی نشان می‌دهند [۱،۵]. از دیگر خواص این اسفنج مقاومت فشاری خزشی (creep compression resistance) است که در فرایند تولید و ساخت آن حائز اهمیت است، زیرا در حین پخت ساندویچ، هسته باید ترکیبی از گرما و فشار را تحمل کند. این ویژگی، نمایانگر برتری اسفنج PMI نسبت به ساختارهای لانه زنبوری است که تحمل نیروهای فشاری و عرضی کمی در حین شکل‌دهی و پخت دارند [۶،۷].

از روش‌های تهیه اسفنج PMI استفاده از مونومرهای آکریلونیتریل (AN)، متاکریلیک اسید (MAA) و آکریل آمید (AM) به‌وسیله پلیمرشدن رادیکالی توده‌ای است. آزیوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) به عنوان آغازگر و آمیل الکل به عنوان عامل پف‌زا در سامانه استفاده می‌شود.

ساختار مولکولی اسفنج ترپلیمر (PMI) AN/MAA/AM در شکل ۲ نشان داده شده است. ساختار مولکولی اسفنج ترپلیمر شامل واحدهای آکریلونیتریل، واحدهای متاکریلیک اسید، حلقه‌های ایمید ۶ عضوی و حلقه‌های ایندرید ۶ عضوی در زنجیر اصلی است که به‌وسیله گروه‌های ایمیدی شبکه‌ای شده‌اند [۴]. با اصلاح گرمایی و افزایش زمان آن، گروه‌های عاملی باقی‌مانده نیز واکنش داده و ساختار مشابهی تشکیل می‌دهند.



(ب)



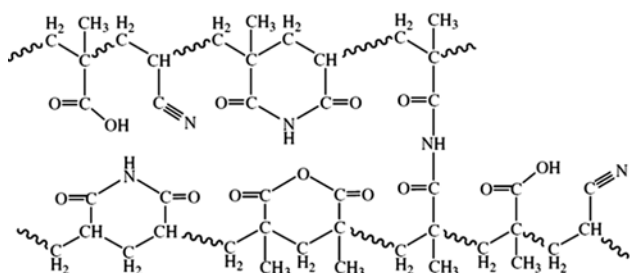
(الف)

شکل ۱- (الف) حلقه ایمیدی ۶ ضلعی در زنجیر مولکولی اسفنج PMI و (ب) عکس SEM از شکل شناسی اسفنج PMI [۴].

با انجام عملیات اسفنج‌سازی در دمای 180°C عامل پف‌زا شروع به تبخیر و افزایش حجم می‌کند که باعث تشکیل سلول‌ها در لایه‌لای ترپلیمر می‌شود. در حین فرایند اسفنج‌سازی و اصلاح گرمایی، ساختار مولکولی ترپلیمر به‌طور عمده تغییر می‌کند. به‌طوری که ساختار مولکولی به یک ساختار سخت با حلقه‌های ایمیدی ۶ عضوی تغییر شکل می‌دهد که واحدهای متاکریلیک اسید و آکریلونیتریل باقی‌مانده در زنجیرهای اصلی با گروه‌های ایمید شبکه‌ای شده‌اند. افزون بر این، گروه‌های قطبی نیروی زیادی را بین زنجیرها ایجاد می‌کند. گاز محبوس در سلول‌ها نیز به افزایش خواص مکانیکی و مقاومت گرمایی اسفنج کمک می‌کند [۹]. جدول ۱، خواص مکانیکی و HDT اسفنج PMI را نشان می‌دهد که در شرایط مختلف اصلاح گرمایی شده‌اند.

HDT اسفنج PMI اصلاح شده بیشتر از 180°C است. خواص مکانیکی و HDT اسفنج PMI با افزایش چگالی افزایش می‌یابد. در مقایسه با سایر انواع اسفنج‌های پلاستیکی کارآمد، مثل اسفنج پلی‌وینیل کلرید شبکه‌ای (XPVC) یا اسفنج پلی‌اترایمید (PEI)، اسفنج PMI اصلاح شده خواص مکانیکی، مدول و مقاومت گرمایی بیشتری دارد.

در این پژوهش، سنتز اسفنج PMI، خواص و اثر پارامترهای فرایندی و چرخه‌های گرمادهی روی خواص و رفتار آن به منظور



شکل ۲- ساختار مولکولی اسفنج ترپلیمر PMI [۸].

جدول ۱- خواص مکانیکی اسفنج PMI [۴].

HDT (°C)	مدول برشی (MPa)	استحکام برشی (MPa)	مدول فشاری (MPa)	استحکام فشاری (MPa)	مدول کششی (MPa)	استحکام کششی (MPa)	شرایط اصلاح	چگالی (kg/m³)
- ۱۸۰	۱۰ ۱۴	۰/۴ ۰/۴۵	۷/۵ ۱۳	۰/۳۵ ۰/۴	۲۱ ۳۷	۰/۷ ۱/۰۰	بدون اصلاح ۱۶۰ °C/4h	۳۲۰
- ۲۱۰	۲۱ ۲۷	۰/۸ ۰/۸۶	۲۵ ۳۴	۰/۸۱ ۱/۰۰	۴۷ ۷۸	۱/۳ ۱/۸۵	بدون اصلاح ۱۶۰ °C/4h	۴۵۰
- ۲۴۰	۳۵ ۴۲	۱/۰۹ ۱/۲۹	۴۲ ۵۶	۱/۴۲ ۱/۷۲	۷۸ ۱۰۹	۱/۸۲ ۲/۳	بدون اصلاح ۱۶۰ °C/4h	۷۵۰

بهبود خواص، مطالعه و بررسی شده است.

تجربی

مواد

از روش‌های تهیه اسفنج PMI استفاده از مونومرهای آکریلونیتریل (AN) با فرمول شیمیایی CH_2CHCN ، متاکریلیک اسید (MAA) با فرمول شیمیایی $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ و آکریل آمید (AM) با فرمول شیمیایی $\text{CH}_2\text{CHONH}_2$ با روش پلیمرشدن رادیکالی توده‌ای است. آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) با فرمول شیمیایی $(\text{CH}_3)_2\text{CNN}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2$ به عنوان آغازگر در سامانه مورد استفاده قرار می‌گیرد. آمیل الکل به عنوان عامل پفزا به کار می‌رود. آکریلونیتریل استفاده شده در این پژوهش، ساخت کارخانه Daejueneg کره جنوبی با جرم مولکولی $53/06 \text{ g/mol}$ بود. متاکریلیک اسید با جرم مولکولی $86/09 \text{ g/mol}$ و آکریل آمید با جرم مولکولی $71/07 \text{ g/mol}$ از شرکت Merck آلمان تهیه شدند. آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) با جرم مولکولی $164/21 \text{ g/mol}$ ساخت Acros آمریکا و آمیل الکل ساخت مرک آلمان با جرم مولکولی $88/15 \text{ g/mol}$ استفاده شد.

دستگاه‌ها

هم‌زن مغناطیسی - گرمایی مدل RCT Basic ساخت شرکت IKA آلمان به منظور انحلال مواد اولیه و انجام واکنش استفاده شد. دستگاه آزمون استحکام فشاری GT-GCS ۲۰۰۰ ساخت شرکت GEO TECH تایوان، طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل

۷-FTS ساخت شرکت Biorad آلمان، میکروسکوپ الکترونی پوششی مدل XL30 با بزرگ‌نمایی تا 10^5 ساخت فیلیپس آلمان، دستگاه آزمون خواص مکانیکی DMA و دستگاه گرماسنجی پوششی تفاضلی (DSC) برای انجام آزمون‌های تعیین مشخصات نمونه‌ها استفاده شدند.

روش‌ها

تهیه نمونه‌ها

برای تهیه نمونه‌ها، مواد مطابق جدول ۲ با هم مخلوط شدند. در مرحله اول پس از وزن کردن دقیق مواد مورد نظر، آنها را در یک بشر کاملاً مخلوط کرده و اجازه داده می‌شود تا به مدت حداقل 10 min با هم‌زن مغناطیسی در دمای حدود 30°C با سرعت مناسب هم زده شده و محلول یکنواختی حاصل شود. بر حسب نوع آزمایش و برای بررسی اثر ماده اولیه و ویژه، مانند عامل پفزا یا مقدار آغازگر، می‌توان مقدار آن را بر حسب نیاز تغییر داد که در مراحل بعد اثر این تغییرات بررسی و بحث می‌شوند. پس از اینکه تمام مواد به‌طور کامل در یکدیگر حل شده و یکنواخت شدند، محلول حاصل در قالبی از جنس سیلیکون ریخته جدول ۲- ترکیب مواد اولیه در محلول [۴].

نوع ماده	مقدار (g)	ترکیب درصد	نقش
آکریلونیتریل	۱۲	۵۶	مونومر
متاکریلیک اسید	۸	۳۷/۴	مونومر
آکریل آمید	۰/۴	۱/۸۷	مونومر
آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل	۰/۲	۰/۹۳	آغازگر
آمیل الکل	۰/۸	۳/۷۴	عامل پفزا

جدول ۳- چگالی نمونه‌های حاوی مقادیر متفاوت آغازگر در دمای ثابت ۴۸°C.

زمان تکمیل واکنش (min)	میانگین چگالی اسفنج (g/cm ³)	مقدار آغازگر	
		(wt%)	(g)
بیش از ۸ روز حدود ۷ روز ۱-	۰/۶۲	۰/۴۷	۰/۱
	۰/۶۵	۰/۹۴	۰/۲
	۱-	۱/۴۱	۰/۳

۱- به دلیل تخریب، داده‌ای حاصل نشد.

به اسفنج PMI تبدیل می‌شوند. نمونه‌ای از اسفنج حاصل در شکل ۳ قابل مشاهده است.

نتایج و بحث

تغییر پارامترهای فرایندی و آثار آن روی سامانه واکنش

در این مرحله با تغییر مقدار آغازگر و ثابت نگه داشتن بقیه شرایط، همان‌طور که در بخش تهیه نمونه‌ها توضیح داده شد، نمونه‌هایی با مقدار آغازگر g ۰/۱ (۰/۴۷ درصد وزنی)، g ۰/۲ (۰/۹۴ درصد وزنی) و g ۰/۳ (۱/۴۱ درصد وزنی) تهیه شدند. در طول انجام واکنش مشاهده شد، نمونه‌های با مقدار آغازگر بیشتر (۱/۴۱ درصد وزنی) به دما بسیار حساس‌تر اند و دمای واکنش با سرعت بسیار زیادی افزایش می‌یابد. این افزایش دما به‌حدی است که واکنش از کنترل خارج شده و حتی نمونه‌ها تخریب می‌شوند. در مجموع، مشاهدات حاکی از این بود که مقدار آغازگر تنها بر سرعت و زمان واکنش اثر می‌گذارد و روی خواص اسفنج حاصل اثر خاصی ندارد. در جدول ۳، چگالی نمونه‌های حاصل در مقادیر متفاوت آغازگر در دمای ثابت ۴۸°C در این مرحله آمده است.

تغییر مقدار عامل پفزا، که در این سامانه آمیل الکل است، نیز بررسی شد. اثر تغییرات عامل پفزا روی چگالی اسفنج مشاهده شد. مقادیر مختلف آمیل الکل و چگالی اسفنج حاصل در جدول ۴ آورده شده است.

تغییرات دمای سامانه واکنش

به منظور بررسی اثر دمای سامانه واکنش بر خواص اسفنج، نمونه‌های یکسانی از محلول مورد نظر ساخته و در دماهای ثابت ۴۸، ۵۴، ۵۶ و ۵۸°C در حمام آب قرار داده شد. نمودار تغییرات دمای توده با زمان در شکل ۴ نشان داده شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دمای حمام سرعت

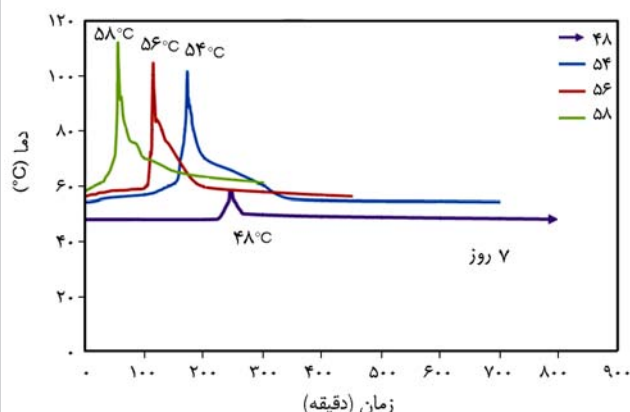
شد. مشاهدات تجربی نشان داد، افزودن عامل پفزا در مرحله آخر موجب شفاف شدن محلول و انحلال سریع‌تر مواد معلق در ترکیب (شامل آغازگر و آکریل آمید) می‌شود. برای بررسی اثر آغازگر روی خواص اسفنج حاصل محلول‌هایی با مقدار g ۰/۱ (۰/۴۷ درصد وزنی)، g ۰/۲ (۰/۹۴ درصد وزنی) و g ۰/۳ (۱/۴۱ درصد وزنی) از آزو بیس و برای بررسی اثر مقدار عامل پفزا روی خواص اسفنج حاصل، تعدادی نمونه با مقادیر متفاوت آمیل الکل ساخته شد. در این نمونه‌ها، عامل پفزا g ۰/۸ (۳/۷۴ درصد وزنی)، g ۱/۲ (۵/۵ درصد وزنی) و g ۰/۴ (۱/۹ درصد وزنی) انتخاب و تحت واکنش قرار گرفتند. افزایش یا کاهش سرعت هم‌زن روی کیفیت اسفنج حاصل اثرگذار است. پس از تهیه نمونه‌های اولیه و انحلال کامل مواد در یکدیگر دمای حمام آب هم‌زن را می‌توان بین ۴۸°C تا ۶۰°C تنظیم کرد. ولی با توجه به حساسیت دمایی ترکیب، به علت وجود آغازگر حساس ایزوبیس، در دماهای بیش از ۵۰°C در قالب‌های لوله‌ای شکل در مرحله‌ای ناگهان دما افزایش می‌یابد. در این حالت در مرکز مواد، که قابلیت تبادل سریع گرما را ندارد، تجمع گرمایی انجام گرفته و نمونه تخریب یا غیریکنواخت می‌شوند. به طور تجربی، دمای ۴۸°C مناسب‌ترین دما برای تهیه نمونه یکنواخت معین شد. در این دما حدود ۶ تا ۷ روز طول می‌کشد که واکنش کامل شده و نمونه یکنواخت حاصل شود.

اسفنج‌سازی

مرحله نهایی تهیه اسفنج PMI، عملیات اسفنج شدن و اصلاح گرمایی است. پس از آنکه واکنش در مدت زمان مربوط (۷ روز) در دمای ۴۸°C کامل و نمونه یکنواخت و شفاف حاصل شد، نمونه‌ها به طول حدود ۳ cm تا ۴ cm بریده شدند، به نحوی که کمترین تماس مستقیم را با سطح گرم‌خانه داشته باشند. سپس، نمونه‌ها در گرم‌خانه با دمای ۱۸۰°C قرار داده شدند. نمونه‌های ترکوپلیمر PMI تهیه شده پس از ۲۰ min تا ۳۰ min در گرم‌خانه

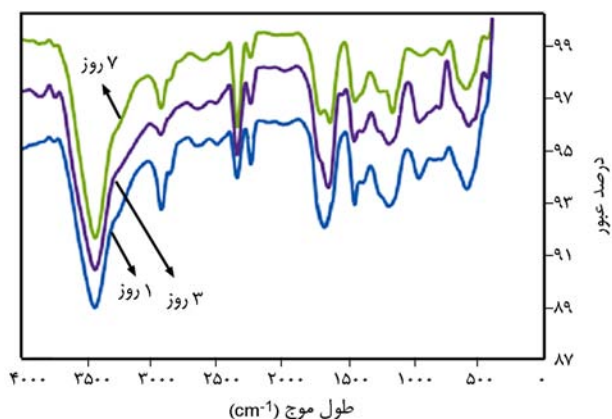


شکل ۳- دو قطعه از اسفنج PMI ساخته شده.



شکل ۴- نمودار تغییرات دمای پلیمر شدن توده‌ای بر حسب زمان در دماهای ۵۸، ۵۶، ۵۴ و ۴۸°C.

پیک‌ها افزایش می‌یابد. ولی اکثر پیک‌ها در همان روز اول واکنش تشکیل شده است. با افزایش زمان گرمادهی پیک‌ها شدیدتر و واضح‌تر شده است. این پیک‌ها در فاصله طول موج cm^{-1} تا cm^{-1} ۴۰۰۰ است. گروه عاملی O-H در حدود cm^{-1} ۹۵۰ خود را نشان می‌دهد. با افزایش زمان واکنش، به علت واکنش (۱) در شکل ۶ شدت پیک آن کاهش می‌یابد. پیک مربوط به گروه عاملی C-N-C در حدود cm^{-1} ۱۲۰۰ ظاهر می‌شود و با افزایش زمان واکنش به علت واکنش (۲) و تشکیل گروه یادشده شدت آن در نمودار FTIR واضح‌تر می‌شود. پیک دیگری از O-H در حدود cm^{-1} ۱۴۵۰ وجود دارد که ناشی از وجود واحدهای متاکریلیک اسید است که در طول واکنش شدت آن کاهش می‌یابد. گروه عاملی C=O در حدود cm^{-1} ۱۷۰۰ دیده می‌شود و تغییر خاصی مشاهده نمی‌شود. گروه عاملی C≡N در طول موج cm^{-1} ۲۲۵۰ نمایان می‌شود و در طول واکنش به علت واکنش (۴) تقریباً کاهش شدت پیک را خواهیم داشت.



شکل ۵- نمودار FTIR در زمان‌های مختلف در حین واکنش (پس از یک، سه و هفت روز).

جدول ۴- مقادیر آمیل الکل (عامل پف زا) و چگالی نمونه حاصل.

نمونه	مقدار آمیل الکل (wt%)	دامنه چگالی (g/cm^3)
۱	۵/۵	۰/۶۵ - ۰/۵
۲	۳/۷۵	۰/۷۵ - ۰/۶
۳	۱/۹	۰/۹ - ۰/۷

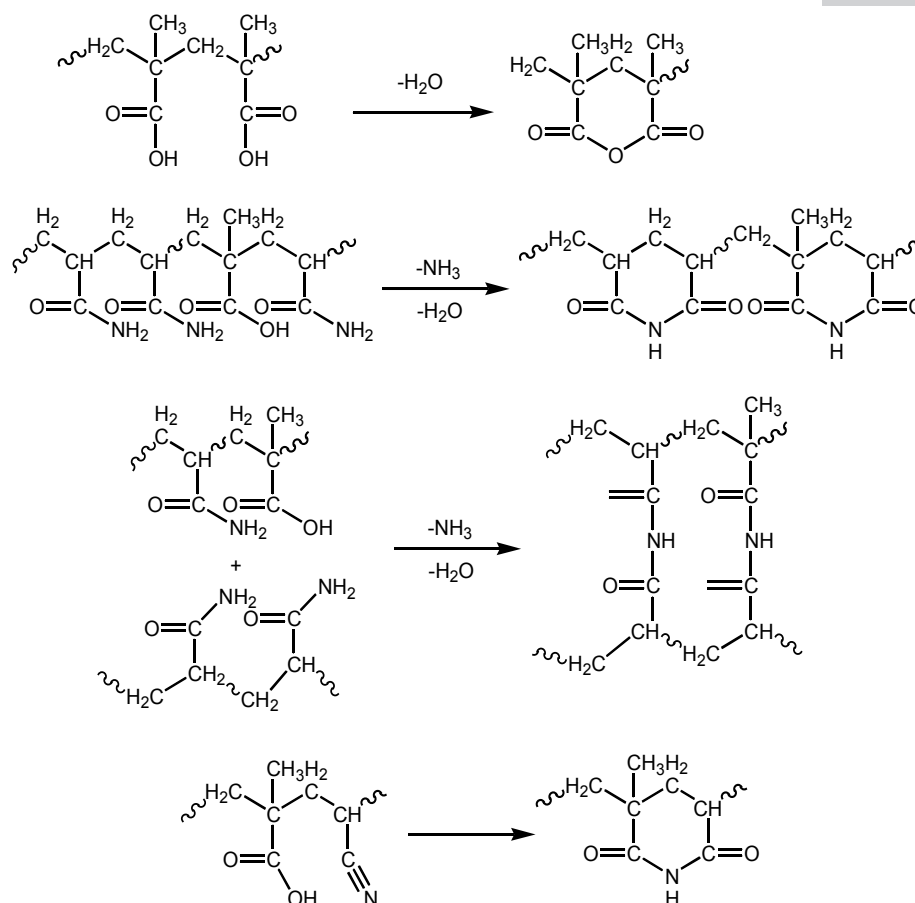
انجام واکنش به سرعت افزایش می‌یابد. در دمای 54°C تقریباً پس از ۱۷۰ min دما به بیشترین مقدار خود یعنی 100°C می‌رسد، سپس با سرعت یکسان کاهش می‌یابد. پس از گذشت ۱۰۰ min، دما شروع به افزایش می‌کند. دمای محلول پس از گذشت حدود ۱۵۵ min شروع به افزایش ناگهانی کرده و با شیب زیادی به بیشترین مقدار خود می‌رسد. در دمای 56°C تقریباً پس از ۱۰۵ min دمای واکنش شروع به افزایش می‌کند و در حدود ۱۱۵ دقیقه به بیشترین مقدار خود یعنی 105°C می‌رسد.

در دمای 58°C واکنش پس از ۳۰ min شروع به افزایش ناگهانی می‌کند و در حدود ۵۰ min به بیشترین مقدار یعنی حدود ۱۱۲ min می‌رسد. اما در دمای 48°C افزایش دما پس از حدود ۲۱۰ min آغاز می‌شود و در ۲۵۰ min به بیشترین مقدار یعنی دمای حدود 58°C می‌رسد. پس از آن دما کاهش می‌یابد و اتمام کامل واکنش حدود هفت روز به طول می‌انجامد. به طور کلی مشاهده شد، در دماهای زیاد با افزایش کمی در مقدار گرما تغییر زیادی در شیب افزایش دمای واکنش رخ می‌دهد و بیشترین دما قابل دستیابی است.

با توجه به این نمودار، به منظور دستیابی به کیفیت و یکنواختی بیشتر کوپلیمر و اسفنج نهایی دمای 48°C قابل کنترل‌تر است و به عنوان دمای انتخابی در بقیه مراحل کار قرار گرفت.

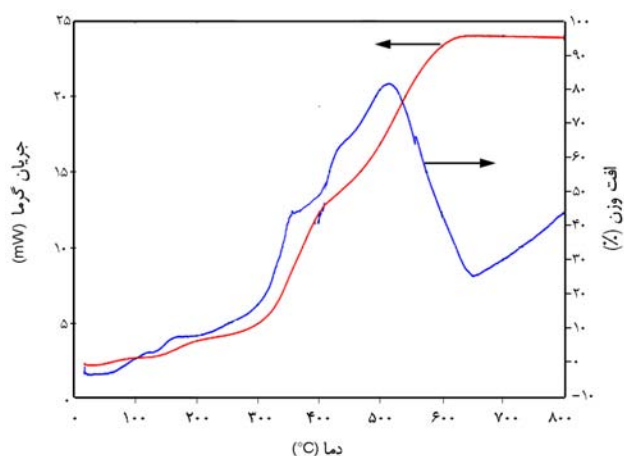
پیوندها و ساختار شیمیایی

به منظور بررسی نوع پیوندها و ساختار شیمیایی اسفنج ساخته شده و مقایسه آن با واکنش‌های احتمالی، از تحلیل آزمون FTIR استفاده شد. برای این منظور سه نمونه با شرایط یکسان از ترکیب درصد مونومر، آغازگر و عامل پف‌زا، شرایط دمایی و اتمسفر و نحوه هم‌زدن تحت واکنش قرار گرفتند. یکی از نمونه‌ها پس از یک روز، دومی پس از سه روز و دیگری بعد از کامل شدن واکنش یعنی حدود هفت روز و انجام عملیات اسفنج‌سازی مورد آزمون FTIR قرار گرفتند. نتایج این آزمون‌ها در شکل ۵ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دمای واکنش شدت



شکل ۶- واکنش‌های شیمیایی احتمالی حین پخت (واکنش‌های ۱ تا ۴) [۱۰].

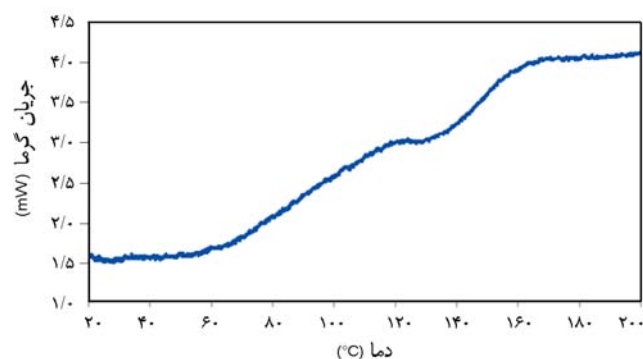
تجزیه گرمایی از آزمون TGA استفاده شد که نتایج آن در شکل ۸ آمده است. در نمودار TGA هم افت شدید وزنی در 300°C دیده می‌شود. پیک کوچکی هم در حدود 175°C حاصل شده است که دلیل آن را می‌توان واکنش‌های منجر به کاهش وزن (واکنش‌های (۱) و (۲)) دانست.



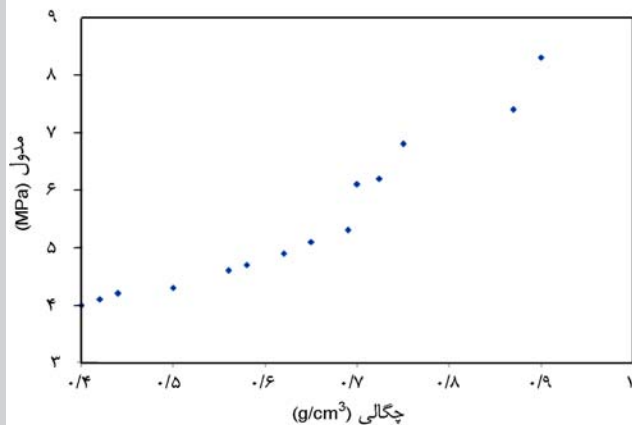
شکل ۸- نمودار DSC و TGA از نمونه ترکوپلیمر PMI ساخته شده.

پایداری و مقاومت گرمایی

برای بررسی پایداری و مقاومت گرمایی و نقاط انتقال دمای نمونه‌های ساخته شده از آزمون DSC استفاده شد. نمودار DSC به‌دست آمده از نمونه اسفنج PMI در شکل ۷ دو پیک مشخص در دماهای 122°C و 179°C دارد. علت پیک گرماده در 179°C احتمالاً واکنش‌های چرخشی درون مولکولی است (واکنش‌های (۱) تا (۴)). علت پیک حدود 122°C هم می‌تواند ناشی از مقادیر باقی‌مانده آغازگر و مونومر در سامانه باشد. برای بررسی تغییر وزن و



شکل ۷- نمودار DSC تا دمای 200°C .

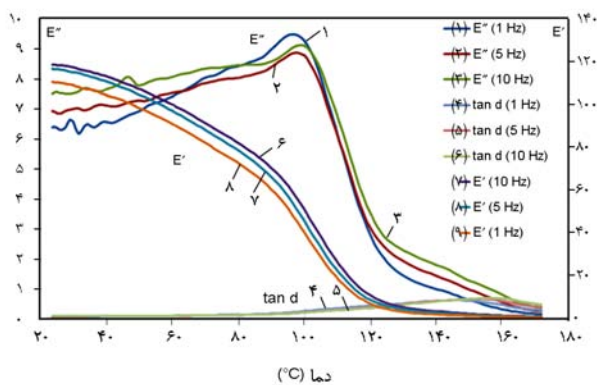


شکل ۱۱- تغییرات مدول با چگالی.

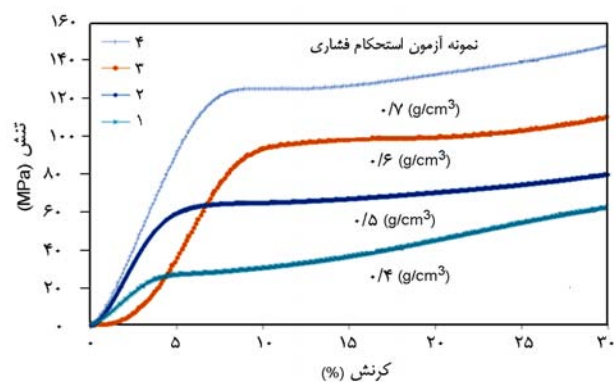
در شکل ۱۰، تغییرات مقدار استحکام فشاری با چگالی برای ۱۲ نمونه رسم شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش چگالی استحکام فشاری نیز افزایش یافته است. بیشترین مقدار حدود ۱۳۰ MPa برای نمونه با چگالی 0.72 g/cm^3 و کمترین مقدار برای نمونه با چگالی 0.4 g/cm^3 معادل ۲۸ MPa است. در شکل ۱۱، تغییرات مدول با چگالی نمونه‌ها رسم شده است. در این نمودار نیز روند کلی مدول افزایشی است و با افزایش چگالی مدول هم افزایش می‌یابد.

در شکل ۱۲، نمودار حاصل از آزمون DMTA از دمای محیط تا 190°C برای اسفنج با چگالی 0.5 g/cm^3 آمده است. این آزمون در سه فرکانس متفاوت انجام شده است.

با توجه به هردو شکل دیده می‌شود، با افزایش دما، E' (مدول ذخیره‌ای) مرتباً در حال کاهش است و کشسانی ماده در دمای حدود 95°C افت شدیدتری پیدا می‌کند. ولی، E'' (مدول اتلافی) یا بخش گرانش ماده تا دمای حدود 100°C افزایش نسبی یافته و



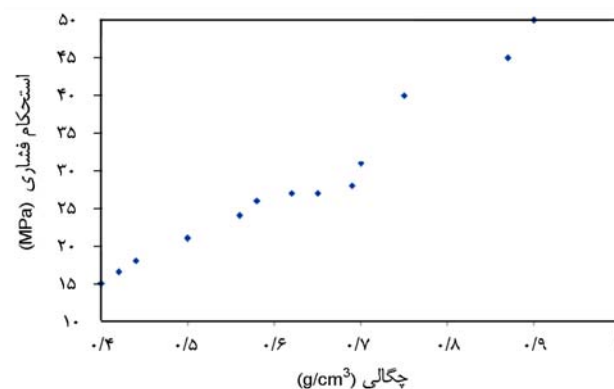
شکل ۱۲- نمودار DMTA از اسفنج PMI با چگالی 0.5 g/cm^3 در فرکانس ۱، ۵ و 10 Hz .



شکل ۹- نمودار تغییرات تنش فشاری با کرنش برای نمونه ۴.

بررسی مقدار استحکام و انعطاف‌پذیری

به منظور بررسی مقدار استحکام و انعطاف‌پذیری و ارتباط آن با چگالی اسفنج PMI، از آزمون استحکام فشاری، DMA و DMTA استفاده شد. نتایج این آزمون‌ها در شکل‌های ۹ تا ۱۲ آورده شده است. از بین ۱۵ نمونه با چگالی‌های متفاوت، نمودار تنش-کرنش چهار نمونه در شکل ۹ مشاهده می‌شود. با افزایش چگالی از نمونه یک تا چهار مقدار تنش پیش از شکست نمونه‌ها افزایش یافته و مقدار انعطاف‌پذیری آنها کاهش می‌یابد. برای مثال، نمونه ۱ با چگالی حدود 0.4 g/cm^3 در کرنش ۴٪ پس از تحمل تنش ۲۲ MPa دچار شکست شده که باعث توقف افزایش تنش شده است. پس از کرنش ۱۵٪ به علت افزایش تراکم اسفنج، تنش شروع به افزایش یافتن می‌کند. این روند در سایر نمونه‌ها نیز اتفاق می‌افتد. در نمونه ۲ با چگالی 0.5 g/cm^3 در کرنش ۵٪ و تحمل تنش حدود ۶۲ MPa افت تنش اتفاق می‌افتد. همچنین، در نمونه ۳ با چگالی 0.6 g/cm^3 و نمونه ۴ با چگالی 0.7 g/cm^3 پس از کرنش حدود ۱۰٪ و تنش حدود ۱۰۰ و ۱۲۵ MPa، افت تنش اتفاق می‌افتد.



شکل ۱۰- نمودار تغییرات استحکام فشاری با چگالی.

FTIR، واکنش بین گروه‌های عاملی مونومرها را در طول واکنش تایید کرد. رفتار واکنش در برابر تغییر در مقدار آغازگر تنها تغییر سرعت واکنش و در مواردی کاهش کیفیت کوپلیمر حاصل بود. تغییرات دمایی سامانه واکنش نیز رفتاری مشابه تغییر آغازگر داشت، با این تفاوت که واکنش قابل کنترل‌تر بود. محیط واکنش به اکسیژن بسیار حساس بوده و جایگزینی هوا با گازهای بی‌اثر در محیط واکنش بسیار مهم است. تغییر در مقدار عامل پفزا موجب تغییر در چگالی اسفنج حاصل شد، به طوری که افزایش عامل پفزا باعث کاهش چگالی و کاهش استحکام کششی، مدول و کشسانی و افزایش انعطاف‌پذیری و اندازه دهانه سلول اسفنج شد.

سپس در این دما کاهش شدیدی می‌یابد. در نتیجه اسفنج تهیه شده، افت شدیدی در خواص را در دمای 100°C نشان می‌دهد. با توجه به $\tan \delta$ در دمای 160°C اسفنج در نرم‌ترین شرایط قرار دارد و دمای مناسبی برای عملیات اسفنج شدن است.

نتیجه‌گیری

اسفنج PMI با استفاده از مونومرهای آکریلونیتریل، متاکریلیک‌اسید و آکریل‌آمید، آغازگر آزوبیس‌ایزوبوتیرونتریل و عامل پفزای آمیل‌الکل به روش پلیمرشدن رادیکالی توده‌ای تهیه شد. آزمون

مراجع

1. Seibert H.F., PMI Foam Cores Find Further Applications, *Reinforced Plast.*, **44**, 36-38, 2000.
2. Seibert H.F., Applications for PMI Foams in Aerospace Sandwich Structures, *RP Asia Conference*, Bangkok, Thailand, 2006.
3. Seibert H.F., PMI Rigid Foam Plastic, *Kunststoffe*, **89**, 32-33, 1999.
4. Chen T., Zhang G., and Zhao X., Structure and Properties of AN/MAA/AM Copolymer Foam Plastics, *J. Polym. Res.*, **17**, 4, 171-181, 2010.
5. Servaty S., Geyer W., and Rau N., Method for Producing Block-shaped Polymethacrylimide Foamed Materials, *US Pat.* 6670405, 2003.
6. Gibson L.J. and Michael F.A., *Cellular Solids: Structure and Properties*, 2nd ed, Cambridge University, UK, 56-60, 1999.
7. Smits G., Effect of Cell Size Reduction on Polyurethane Foam Physical Properties, *J. Therm. Insul. Build. Envelope.*, **17**, 2, 309-330, 1994.
8. Wang, S.Q., *High Polymer Chemistry Principle*, Peking University Beijing, China, 1993.
9. Zhou W.Z. and Wang X.S., Main Mechanical Properties of Foamed Plastics and its Mechanical Model, *Plast. Sci. Technol.*, **6**, 1, 17-19, 2003.