



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

تولید ورقه های میکرو متخلخل پلی وینیل کلراید و پلی وینیل کلراید / اکریلونیتریل- بوتادین رابر

ظاهر تمری^{۱*}، محمدحسین نوید فامیلی^۲

۱. مهندسی پلیمر، دانشگاه تربیت مدرس

۲. گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

* دانشگاه تربیت مدرس، صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۱۵

zt1358@yahoo.com

چکیده

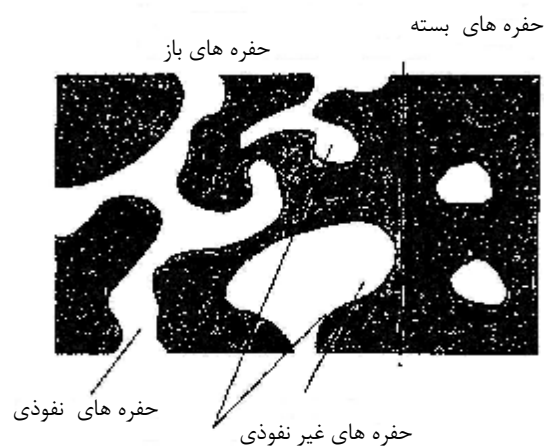
در این مطالعه روش استخراجی پرکننده از ماتریس پلیمری و پر کننده بکار گرفته شده است. آمیزه های بکار گرفته شده، پلی وینیل کلراید و پلی وینیل کلراید/ اکریلونیتریل بوتادین رابر (PVC/NBR) می باشند. در این روش ایجاد تخلخل با استفاده از استخراج شکر به عنوان پر کننده صورت گرفته است. میزان حجمی تخلخل ورقه های تولید شده با استفاده از تست ارشمیدس اندازه گیری شده است که نتایج حاصل متوسط تخلخلی تا حدود ۴۰-۳۵ درصد حجمی را نشان می دهد.

توزیع اندازه شعاع سوراخهای ایجاد شده در ورقه ها، بسته به اندازه پر کننده بکار رفته از ۱ تا ۵۰ میکرون تغییر می کند. که این مطلب با دستگاه تخلخل سنج جیوه ای تایید شده است. همچنین در این بررسی میزان عبوردهی اسید سولفوریک از صفحات ذکر شده با استفاده از دستگاه تست نفوذ و عبور دهی غشاهای مشخص شده است که نتایج بیانگر ارتباط مستقیم میزان عبوردهی با میزان تخلخل و اندازه حفره ها می باشد. همچنین اثر دما و غلظت اسید به کار رفته نیز روی عبوردهی اسید بررسی شده است. از موارد کاربرد این ورقه ها می توان به صفحات جدا کننده باتری ها و غشاهای نیمه تراوا اشاره نمود.

کلمات کلیدی: تخلخل میکرونی، استخراج، شکر، صفحات جدا کننده باتری، پلی وینیل کلراید

مقدمه

مواد متخلخل، موادی هستند که دارای خلل و فرج یا حفره هستند. این مواد با توجه به اندازه و مقدار حفره ها کاربردهای مختلفی در صنایع مختلف دارند. اندازه تخلخل این مواد معمولاً بین ۰/۲ تا ۰/۹۵ است این تخلخل به صورت نسبت حجم حفره ها به حجم کل تعریف می شود. حفره ها در مواد متخلخل به دو دسته تقسیم می شوند: (۱) حفره های باز (۲) حفره های بسته. در کاربرد مواد متخلخل در صنایع مختلف، عمدتاً حفره های باز حایز اهمیت هستند در شکل ۱ ریخت حفره های مختلف نشان داده شده است.



شکل ۱- ریخت حفره های مختلف به طور نمایشی [۱]

مواد متخلخل بر اساس مشخصه های مختلف از قبیل اندازه حفره ها، شکل حفره ها، مواد و روشهای تولید تقسیم بندی می شوند. در تعیین کاربرد مواد متخلخل دو مشخصه اندازه حفره ها و شکل حفره ها از اهمیت بیشتری برخوردار هستند. محدوده اندازه حفره ها در کاربردهای مختلف از مقیاس اتمی تا مقیاس میلیمتری تغییر می کند. از کاربردهای مختلف مواد متخلخل می توان به مواردی مانند غشاها و فیلترها، کاتالیستها، راکتورهای بیولوژیکی، پیلها، جدا کننده های گاز، گرم کننده ها و مبدلهای حرارتی، قالبها، تجهیزات پزشکی و جراحی و غیره اشاره نمود. [۱].

فیلم های متخلخل یا سلولی از نظر ساختاری به دو دسته کلی تقسیم بندی می شوند: الف) یک نوع فیلم متخلخل که حفره ها به همدیگر وصل نیستند یا به اصطلاح فیلم سلول بسته^۱ نامیده می شوند. ب) نوع دیگر که حفره ها از طریق مسیرهای پیچیده که ممکن است از یک طرف صفحه تا طرف دیگر صفحه ادامه داشته باشد، به همدیگر وصل هستند، که به این فیلم ها، فیلم سلول باز^۲ می گویند. [۲]

۱- Closed-Cell Film

۲- Open-Cell Film

فیلم های پلیمری متخلخل از نظر روش های ساخت نیز به دو دسته کلی تقسیم می شوند: (۱) یک سری از فیلم های متخلخل خواه سلول باز و خواه سلول بسته با استفاده از روش کشش (سرد و گرم) همو پلیمر، کوپلیمر یا مخلوطی از آنها که حاوی پر کننده بوده و یا بدون پر کننده، تحت شرایط خاص دمایی، سرعت و نسبت های مختلف کشش به دست می آیند [۱۲-۳].

(۲) سری دیگر فیلم های پلیمری متخلخل با استفاده از استخراج نرم کننده، پرکننده و حلال از ماتریس پلیمری شکل داده شده به صورت فیلم یا ورقه با استفاده از حلال مناسب برای جزء استخراج شونده و یا تحت شرایط دمایی خاصی به دست می آیند [۲۰-۱۳].

مسئله مهم در تهیه صفحات میکرو متخلخل، توازن بین خواص فیزیکی - مکانیکی از قبیل انعطاف پذیری، خلل و فرج و استحکام سطحی می باشد.

کاری که در این تحقیق صورت گرفته است تولید ورقه های میکرو متخلخل پلیمری از نوع سلول باز با استفاده از روش استخراجی پر کننده از ترکیب پلی وینیل کلراید - شکر و پلی وینیل کلراید - اکریلو نیتریل بوتادین رابر - شکر. در این بررسی میزان خلل و فرج، توزیع خلل و فرج و میزان عبوردهی اسید از نمونه های ساخته شده بررسی شده است. هدف اصلی و مزیت استفاده از این روش بکار گیری آب به عنوان حلال برای استخراج پر کننده (شکر) می باشد و همچنین بکار گیری شکر بعنوان پر کننده ای که خاصیت کلوخه شدن ندارد. این ورقه ها می توانند در باتریها به عنوان صفحات جدا کننده و غشا های نیمه تراوا به کار روند.

تجربی

مواد

پلی وینیل کلراید امولسیون (E-PVC) به عنوان ماتریس پلیمری به کار رفته است. از دی اکتیل فتالات (DOP) با دانسیته حدود ۱/۶۵ گرم بر سانتیمتر مکعب به عنوان نرم کننده پلی وینیل کلراید استفاده شده است.

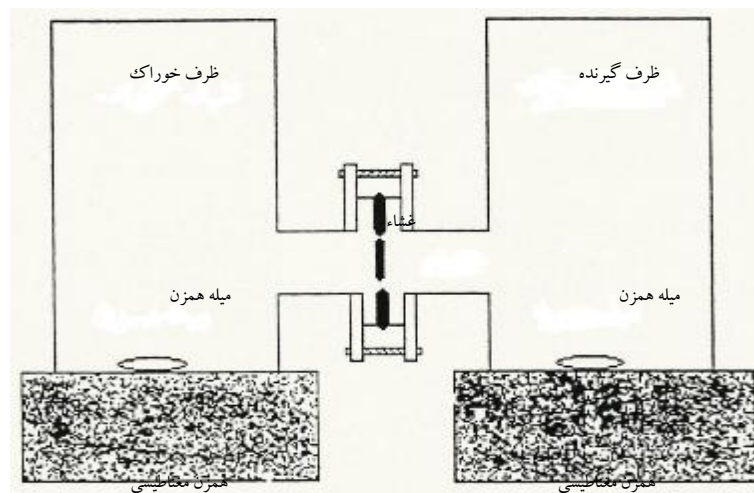
همچنین از اکریلو نیتریل - بوتادی ان رابر (۳۳ درصد اکریلو نیتریل) بعنوان نرم کننده و بهبود دهنده خواص پلی وینیل کلراید استفاده شده است. شکر با نقطه ذوب ۱۸۵ درجه سانتیگراد و اندازه ذرات در دو سطح، زیر ۵۰ میکرون و زیر ۲۰ میکرون به عنوان پرکننده قابل استخراج به کار رفته است.

از دی اکسید تیتانیم به عنوان رنگ کننده و استتارات روی بعنوان روان کننده و پایدار کننده حرارتی استفاده شده است. و در پایان از آب به عنوان حلال برای استخراج شکر از نمونه های تهیه شده استفاده شده است. در آزمایش عبور دهی اسید از صفحات نیز از اسید سولفوریک ۱/۵ مولار با دانسیته ۱/۸ گرم بر سانتیمتر مکعب استفاده شده است.

دستگاه ها

از میکسر مکانیکی و دستگاه دو رول (Two Roll Mill) مدل PM-3000 جهت اختلاط فرمولاسیون های مختلف استفاده شده است. از دستگاه خرد کننده قهوه (Coffee Grinder) مدل MCG-150 شرکت مایسان برای خرد کردن ذرات شکر استفاده شده است. به منظور تهیه ورقه هایی با ضخامت حدود ۰/۲۵، ۰/۳، ۰/۴

و ۰/۶ میلیمتر از فویل‌های آلومینیومی چسبیده شده بر روی سطح یک قالب تخت که مجهز به سیستم خنک کننده است استفاده شده است. برای شکل دادن و تهیه نمونه‌ها از دستگاه پرس با فشار ۱۵۰ کیلو گرم بر سانتی متر مربع استفاده شده است. برای اندازه گیری میزان تخلخل دستگاه و روش تست ارشمیدس مورد استفاده قرار گرفته است و برای اندازه گیری توزیع تخلخل دستگاه تخلخل سنج جیوه ای مدل PASCAL-140 به کار رفته است. و در نهایت از دستگاه تست نفوذ و عبور دهی غشاها جهت مطالعه و بررسی میزان عبور دهی اسید که دیاگرام آن در شکل ۲ آمده است استفاده شده است.



شکل ۲- دیاگرام دستگاه مورد استفاده برای آزمایش نفوذ و عبور دهی

روش‌ها

پس از دستیابی به فرمولاسیون نهایی سه سری آمیزه با اجزاء مختلف زیر ساخته شده است: در سری C و G از پلی وینیل کلراید، دی اکتیل فتالات، شکر (اندازه ذرات شکر در سری C زیر ۵۰ میکرون و در سری G زیر ۲۰ میکرون بوده است)، تالک، استئارات روی و دی اکسید تیتانیوم استفاده شده است و در سری F از پلی وینیل کلراید، اکریلو نیتریل - بوتادین، شکر (اندازه ذرات شکر زیر ۲۰ میکرون)، استئارات روی و دی اکسید تیتانیوم استفاده شده است. نسبت PVC به NBR بکار رفته در این فرمولاسیون، ۶۰ به ۴۰ بوده است در ضمن میزان شکر استفاده شده در سری F نسبت به دو حالت دیگر در حدود ۵ درصد وزنی بیشتر است. در ادامه نمونه‌هایی با ضخامت ۰/۲۵، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۶ میلیمتر را با استفاده از قالب از پیش آماده شده با دستگاه پرس تحت فشار ۱۵۰ کیلو گرم بر سانتی متر مربع و در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد تهیه می‌شود، مدت زمان قالبگیری ۴ تا ۶ دقیقه می‌باشد. پس از سرد شدن قالب نمونه را بیرون آورده و وزن اولیه یادداشت می‌شود و جهت استخراج شکر نمونه‌ها در آب با دمای مورد نظر قرار می‌گیرند. پس از رسیدن به تعادل وزنی، نمونه‌ها در آون جهت خشک شدن تا رسیدن به وزن تعادلی قرار می‌گیرند و وزن نهایی ثبت می‌شود.

بحث ونتایج

در جدول های ۱، ۲ و ۳ مشخصات نمونه های سری C، G و F آمده است.

جدول ۱- مشخصات نمونه های سری C

نمونه	ضخامت (mm)	وزن ولیه	وزن نمونه پس از ۱۵ ساعت در آب	وزن نمونه پس از ۱۵ ساعت در آون	وزن نمونه خشک در آب	درصد شکر استخراج شده	درصد تخلخل باز
C ₁	۰/۴	۸/۰۴	۷/۴	۵/۳۲	۱/۱۲	۳۳/۸۳	۳۳/۱۲
C ₂	۰/۴	۵/۴۱	۴/۸۵	۳/۶	۰/۷۴	۳۳/۴۵	۳۰/۴۱
C ₃	۰/۳	۶/۰۱	۵/۵۵	۳/۹	۰/۷۸	۳۴/۷۷	۳۴/۱۷
C ₄	۰/۳	۵/۱۲	۴/۷۱	۳/۳۸	۰/۷	۳۳/۹۸	۳۳/۱۶
C ₅	۰/۲۵	۴/۰۴	۳/۶۹	۲/۶۸	۰/۵۴	۳۳/۶۶	۳۲/۸۹
C ₆	۰/۲۵	۳/۲۵	۲/۸۲	۲/۱۳	۰/۵۰	۳۴/۴۶	۳۰/۶

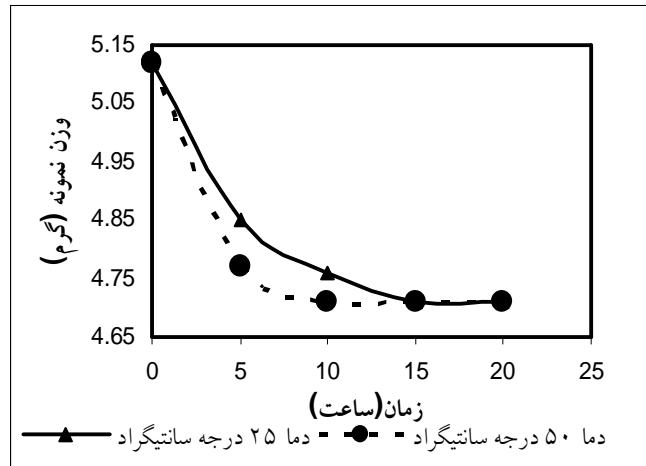
جدول ۲- مشخصات نمونه های سری G

نمونه	ضخامت (mm)	وزن ولیه	وزن نمونه پس از ۱۵ ساعت در آب	وزن نمونه پس از ۱۵ ساعت در آون	وزن نمونه خشک در آب	درصد شکر استخراج شده	درصد تخلخل باز
G ₁	۰/۴	۶/۳۸	۵/۷۶	۴/۲	۱/۰۲	۳۴/۱۶	۳۲/۹۱
G ₂	۰/۴	۶/۲۱	۵/۶۵	۴/۰	۰/۹۴	۳۵/۵۸	۳۵/۱۲
G ₃	۰/۳	۵/۰	۴/۴۱	۳/۲۳	۰/۷۱	۳۵/۴	۳۱/۶۲
G ₄	۰/۳	۴/۸۲	۴/۳۵	۳/۱۲	۰/۶۳	۳۵/۵۳	۳۳/۲۴
G ₅	۰/۲۵	۴/۲۵	۳/۸۳	۲/۸	۰/۵۵	۳۴/۱۲	۳۱/۴
G ₆	۰/۲۵	۳/۹	۳/۶	۲/۶	۰/۵۳	۳۳/۳۳	۳۲/۵۷

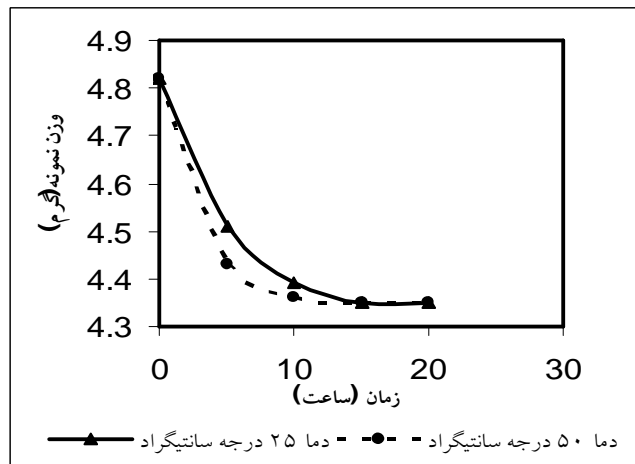
جدول ۳- مشخصات نمونه های سری F

نمونه	ضخامت (mm)	وزن ولیه	وزن نمونه پس از ۱۵ ساعت در آب	وزن نمونه پس از ۱۵ ساعت در آون	وزن نمونه خشک در آب	درصد شکر استخراج شده	درصد تخلخل باز
F ₁	۰/۶	۷/۱۱	۶/۰۲	۳/۹۸	۰/۲۹	۴۴/۰۲	۳۵/۶
F ₂	۰/۶	۶/۸۸	۵/۸۶	۳/۷	۰/۲۹	۴۴/۷	۳۶/۹۲
F ₃	۰/۴	۵/۷	۴/۶	۳/۲۷	۰/۲۸	۴۲/۶۳	۴۰/۰۶
F ₄	۰/۴	۵/۴	۴/۳	۲/۹	۰/۲۸	۴۶/۲۹	۳۴/۹۱
F ₅	۰/۳	۴/۲۵	۳/۸۵	۲/۴	۰/۲۶	۴۳/۵۲	۴۰/۳۸
F ₆	۰/۳	۳/۸۶	۳/۴	۲/۱۵	۰/۲۵	۴۴/۳	۳۹/۶۸

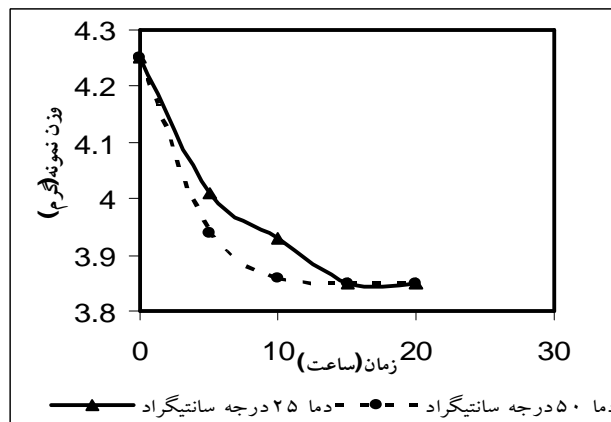
شکل های ۳، ۴ و ۵ نیز رفتار (مدت زمان) تغییر وزن نمونه تا رسیدن به وزن تعادلی در فرآیند استخراج شکر با استفاده از آب را نشان می دهند.



شکل ۳- رفتار تغییر وزن نمونه C₄ در فرآیند استخراج شکر



شکل ۴- رفتار تغییر وزن نمونه G₄ در فرآیند استخراج شکر



شکل ۵- رفتار تغییر وزن نمونه F₅ در فرآیند استخراج شکر

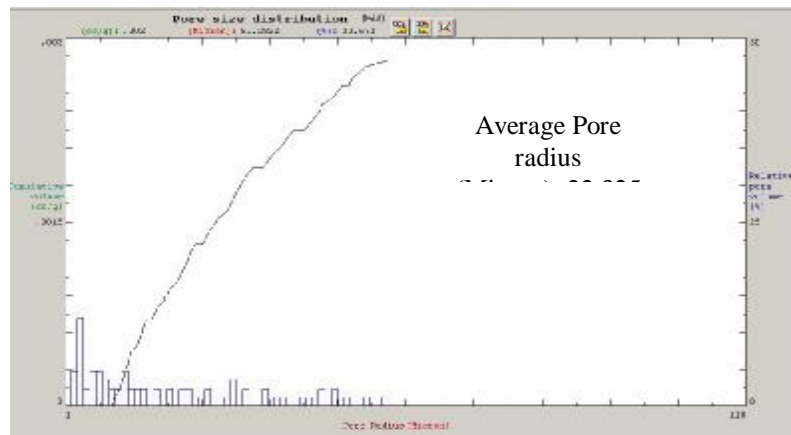
میزان تخلخل باز از رابطه ارشمیدس و بصورت زیر بدست می آید: W_1 : وزن نمونه خشک در آب

$$W_2: \text{وزن نمونه خشک } W_3: \text{وزن نمونه مرطوب} \quad (\% \text{ تخلخل}) = \frac{W_3 - W_2}{W_3 - W_1} \times 100$$

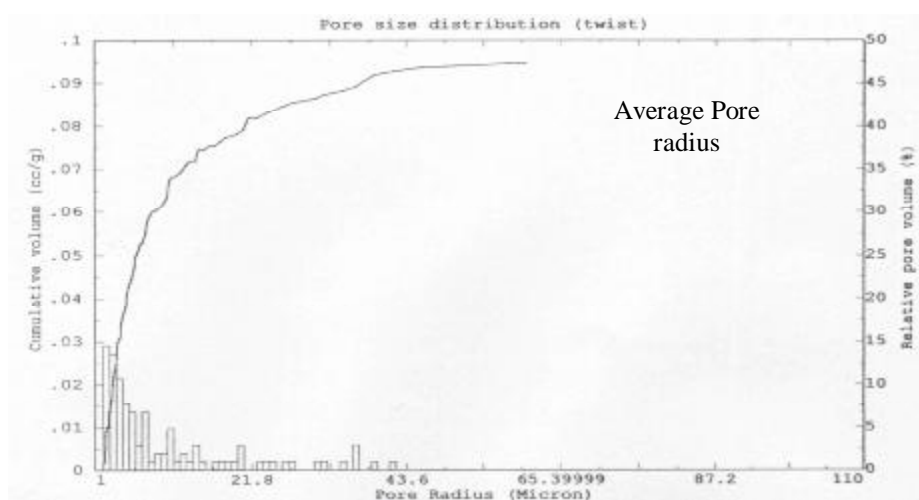
همانطور که از جداول بالا مشخص است، متوسط میزان تخلخل در نمونه های سری F نسبت به دو سری دیگر بیشتر است که دلیل میزان شکر بکار رفته و میزان شکر استخراج شده بیشتر می باشد. از نمودارهای بالا مشخص است که در دماهای بالاتر زمان استخراج کوتاه تر بوده ولی چروکیدگی محصول نیز بیشتر است. چروکیدگی نیز از تغییر ابعاد نمونه و با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$\text{Shrinkage}(\%) = (L_{\text{اولیه}} - L_{\text{نهایی}}) / L_{\text{اولیه}}$$

در اکثر نمونه ها میزان چروکیدگی در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد بین ۲۵-۲۰ درصد بدست آمده است. نتایج حاصل از دستگاه تخلخل سنج جیوه ای در نمونه های سری C و G بصورت زیر می باشند

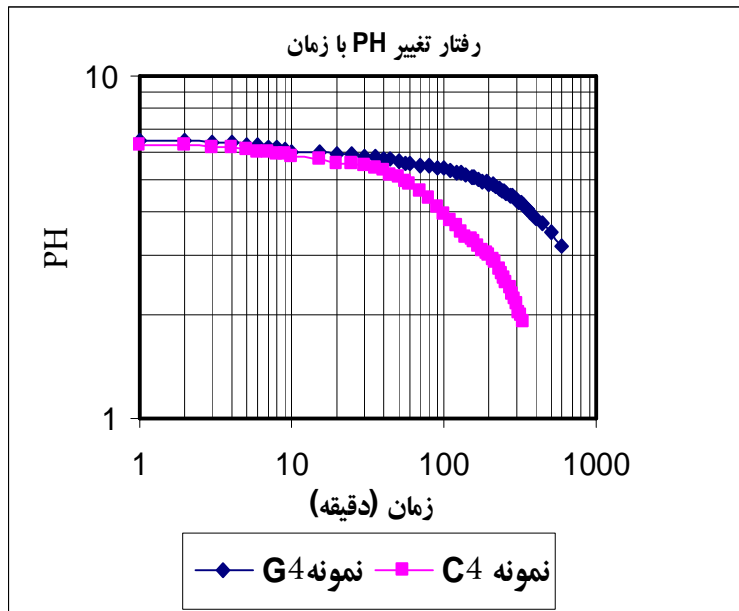


شکل ۶- توزیع حفره ها در نمونه C₄

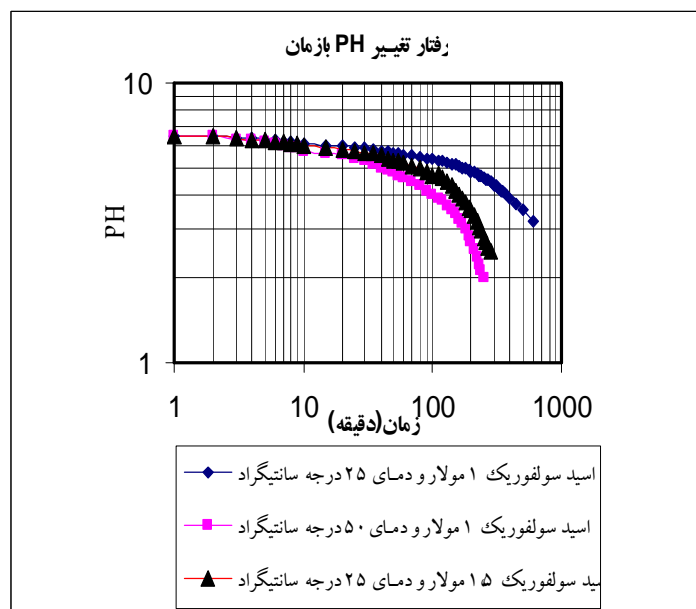


شکل ۷- توزیع حفره ها در نمونه G₄

از نمودارهای فوق مشخص است که با کاهش اندازه ذرات پراکننده (شکر) متوسط اندازه حفره های ایجاد شده کاهش می یابد. نتایج بدست آمده از آزمایش های میزان عبوردهی اسید سولفوریک از نمونه ها نیز در شکل های زیر آمده است.



شکل ۸- مقایسه رفتار تغییر PH با زمان در نمونه های C₄ و G₄



شکل ۹- نمودار رفتار تغییر PH با زمان در نمونه G₄ در شرایط مختلف دمایی و غلظت

- آنچه که از نمودارهای فوق بدست می آید مشخص کننده این مطالب است که:
- (۱) با کاهش میانگین اندازه حفره ها روند تغییر PH کندتر می شود، که در واقع بیان کننده کاهش میزان عبوردهی می باشد.
 - (۲) با افزایش غلظت اسید کاهش PH سریعتر اتفاق می افتد، که در واقع بیان کننده افزایش میزان عبوردهی می باشد.
 - (۳) افزایش دما نیز روند تغییر PH را سریعتر می کند.
 - (۴) تاثیر افزایش دما در تغییر PH از افزایش غلظت بیشتر است.

نتیجه گیری

آنچه که در این تحقیق ارائه شد روش استخراج پر کننده (شکر) از ماتریس پلیمری پلی وینیل کلراید و آمیزه آن با اکریلونیتریل-بوتادین رابر می باشد که بترتیب و بطور متوسط در حدود ۳۵ و ۴۰ درصد حجمی تخلخل باز در ترکیب نهایی ایجاد می کند. با توجه به آزمایش های انجام شده بر روی نمونه ها میزان و اندازه پر کننده نقش مهمی در مقدار و توزیع اندازه حفره های ایجاد شده دارد. میزان و زمان عبوردهی اسید نیز به این دو پارامتر یعنی میزان تخلخل و اندازه حفره ها وابسته است.

منابع و مراجع

1. Kozo, Ishizaki; Sridhar, Komarneni; Makoto, Nanko; "Porous Material: Process Technology and Application"; Kluwar Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London; (1998).
2. Hammer; "Process for preparing microporous polyethylene film by uniaxial cold and hot stretching"; U.S.Patent, 4620956; (1986).
3. Shunichi, Nakamura, Shingo, Kaneko; Yukio, Mizutani; "Microporous Polypropylene Sheets Containing CaCO₃ Filler"; Journal of Applied Polymer Science, Vol 49; 143 - 150, (1993).
4. Wei, Zhu; Xian, Zhang; Chuntian, Zhao; Wei, Wu; Jianan, Hou; Mao, Xu; "A novel polypropylene microporous film"; Polymer for Advanced Technology; Vol 7; 1996; 743 -748, (1996).
5. Toyoda, et al; "Process for producing oriented composite polyolefin resin films"; U.S.Patent, 4472227; (1984).
6. Nagou, et al; "Microporous film and process for production thereof"; U.S.Patent, 4791144; (1988).
7. Jacoby, et al; "Oriented polymeric microporous films"; U.S.Patent, 5317035; (1994).
8. Fortuin, et al; "Microporous film and process for the production thereof"; U.S.Patent, 5370, 889; (1994).
9. Fortuin, et al; "Microporous film and process for the production thereof"; U.S.Patent, 5376, 445; (1994).
10. Fortuin, et al, "Microporous film and process for the production thereof"; U.S.Patent, 5503791; (1996).
11. Jacoby, et al; "Oriented polymeric microporous films"; U.S.Patent, 5594070; (1997).
12. Senba, et al; "Porous film and preparation process thereof"; U.S.Patent, 5945210; (1999).
13. Eric, Maurice; Conor, Honey; Charies, Rupert; "Process of Producing Microporous Material"; U.S.Patent, 2542527; (1951).
14. H.S.Witt, et al; "Microporous Vinyl Chloride resin and method of making same"; U.S.Patent, 2772322; (1956).
15. D.W.Larsen, et al; "Battery Separator"; U.S.Patent, 3351495; (1967).
16. M.Rock, "Process for reducing shrinkage in preparing porous plastic sheet"; U.S.Patent, 3536796; (1967).
17. W.R.Grace&Co; "Microporous polyvinyl chloride sheet material"; GB1113349; (1968).
18. Doi, et al; "Alkaline battery separator, U.S.Patent, 4190707; (1980).
19. Young, et al; "Process of manufacturing a microporous sheet material"; U.S.Patent, 4237083, (1980).
20. Doi, et al. ; "Microporous film particularly battery separator and method of making"; U.S.Patent, 4335193; (1982).