

Control of Foam Structure in Polystyrene-Nanosilica-Carbon Dioxide: Effect of Temperature and Nanoparticles

Mohammad Ako, Mohammad Hossein Navid Famili*, and Seyyed Esmaeil Zakiyan

Polymer Engineering Group, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University,
P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran

Received: 18 April 2015, accepted: 20 September 2015

ABSTRACT

This study addresses the effect of temperature and nanoparticle on PS foam structure in order to control its structure more accurately. For this purpose, a theoretical hypothesis was proposed by explaining the classical nucleation theory. The PS in the presence of nanosilica and CO₂ was foamed. Foaming process was carried out in a vessel suitable under high pressure and temperature conditions, and with instantaneous pressure release and high-speed stabilization capabilities. The most important factors affecting foam properties including foaming temperature, size, content and surface properties of nanosilica were investigated. Increasing of foaming temperature was effective on the initial nuclei formation and cell growth. These two effects determined the final foam structure. When the temperature was changed from 90 to 180°C, cell density of PS foam increased thousand fold to 2.2×10^{12} number of cells per unit volume of foam (cell/cm³). The results showed that a small amount of nanosilica had a substantial effect on decreasing the cell size and increasing the cell density. An increase in nanoparticle concentration also increased its effectiveness. Moreover, the quality and structure of foam were improved by adding the nanoparticle. As the size of nanosilica increased from 20 to 40 nm, its cell density decreased from 3.3×10^9 to 1.78×10^9 numbers of cells per unit volume of foam (cells/cm³). Surface treatment of the nanosilica using triethoxysilane, in addition to improving nanoparticle dispersion, increased its cell density. The efficiency of nanosilica in improving cell density after surface treatment increased by more than double.

Keywords:

batch foaming,
surface treatment,
foaming temperature,
nanosilica,
polystyrene

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: nfamili@modares.ac.ir

کنترل ساختار اسفنج در سامانه پلی استیرن-نانوسیلیکا-کربن دی اکسید: اثر دما و نانوذرات

محمد آکو، محمدحسین نویدفامیلی*، سیداسماعیل زکیان

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی، بخش مهندسی شیمی، گروه پلیمر،
صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۱۵

دریافت: ۱۳۹۴/۱/۲۹، پذیرش: ۱۳۹۴/۶/۲۹

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و نهم، شماره ۱،
صفحه ۸۸-۷۳، ۱۳۹۵
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

هدف اصلی این پژوهش، بررسی سازوکار اثر دما و نانوذرات بر ساختار اساسی اسفنج پلی استیرن برای دستیابی به کنترل دقیق تر ساختار آن است. بدین منظور، پس از مرور مطالعات پیشین، با ارائه و تبیین نظریه هسته گذاری کلاسیک، پیش زمینه نظری واکاوی شد. سپس، تولید اسفنج در زمینه پلی استیرن و نانوسیلیکای کروی در مجاورت گاز کربن دی اکسید انجام شد. فرایند تولید اسفنج در دستگاهی با کارایی در دما و فشار زیاد، کاهش آبی فشار و سرعت پایدارسازی زیاد انجام شد. دمای تولید اسفنج، اندازه و مقدار نانوذرات و نیز خواص سطحی آن از مهم ترین عوامل اثرگذار بر خواص اسفنج هستند که در این مقاله بررسی شدند. افزایش دمای اسفنج سازی بر تشکیل هسته های اولیه و رشد سلول ها اثرگذار است. براین دو اثر، ساختار نهایی اسفنج را معین می کند. وقتی دما از 90°C به 180°C تغییر کرد، با ازدیاد هزار برابری، چگالی سلول اسفنج پلی استیرن به $2/2 \times 10^{12} \text{ cell/cm}^3$ افزایش یافت. نتایج این پژوهش نشان داد، وجود مقدار کمی نانوسیلیکا در افزایش چگالی سلول و کاهش اندازه سلول اثر بسزایی دارد. همچنین، افزایش غلظت نانوذرات این اثر بخشی را افزایش داد. افزون بر این، کیفیت و ساختار اسفنج نانوکامپوزیتی نسبت به اسفنج پلی استیرنی بهبود می یابد. با افزایش اندازه نانوسیلیکا از 12 nm به 40 nm مقدار چگالی سلول از $3/3 \times 10^9 \text{ cell/cm}^3$ به $1/78 \times 10^9 \text{ cell/cm}^3$ کاهش یافت. همچنین اصلاح سطحی نانوسیلیکا با تری اتوکسی سیلان افزون بر بهبود پراکنش نانوذرات باعث افزایش چگالی سلول شد. بازده نانوسیلیکا در افزایش چگالی سلول پس از اصلاح سطحی حدود دو برابر افزایش یافت.

واژه های کلیدی

تولید اسفنج ناپیوسته،
اصلاح سطحی،
دمای تولید اسفنج،
نانوسیلیکا،
پلی استیرن

مقدمه

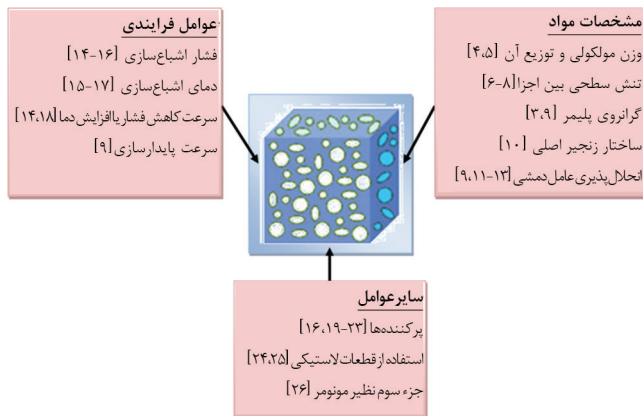
ساخت پلیمر اسفنجی مهارت مهندسی فوق‌العاده‌ای است که به‌طور گسترده در دهه ۱۹۸۰ از دانشگاه MIT شروع و به‌سرعت در سطح جهانی گسترش یافت [۱]. اغلب تلاش‌ها در این سه دهه اخیر معطوف به کوچک‌تر کردن اندازه سلول‌ها همراه با افزایش تعداد آن‌ها بر واحد حجم و یکنواختی بیشتر اندازه سلول شده است [۲]. عوامل مختلفی بر مراحل چهارگانه تولید اسفنج (انحلال، هسته‌گذاری، رشد و پایدارسازی) و ساختار نهایی اسفنج اثرگذارند [۳]. در شکل ۱ به برخی از این عوامل اشاره شده است. گرانی، تنش سطحی، وزن مولکولی پلیمر، ساختار زنجیر اصلی [۱۰]، انحلال‌پذیری عامل‌دمشی [۹، ۱۱-۱۳]،

از میان این عوامل، دما، فشار اشباع‌سازی و پرکننده سه پارامتر اصلی هستند که بیشترین توجه پژوهشگران را در سه دهه اخیر به خود جلب کرده‌اند. Tsivintzelis و همکاران اثر فشار اشباع گاز ابربحرانی کربن دی‌اکسید را بر ساختار اسفنج حاصل از پلی‌استیرن و P_{DLA} بررسی کردند [۱۴]. در دمای ثابت ۸۰°C ، وقتی فشار اشباع از ۸۰ bar به ۳۸۰ bar افزایش یافت، کاهش اندازه سلول‌ها و افزایش تعداد آنها بر واحد حجم گزارش شد [۱۴]. آنها معتقدند، فشار اشباع بیشتر قابلیت سامانه را برای هسته‌گذاری افزایش داده و در لحظه شروع هسته‌گذاری هسته اولیه بیشتری را ایجاد می‌کند.

Forest و همکاران اثر دما را بر ساختار اسفنج حاصل از آکریلونیتریل بوتادی‌ان استیرن (SAN) بررسی کردند. تولید اسفنج در دماهای ۵۰، ۷۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰°C انجام شد. براساس نتایج این پژوهش، اندازه سلول با ازدیاد دما افزایش یافت. در حالی که در دماهای کمتر از ۸۰°C افزایش دما اثر چندانی بر چگالی سلول نداشت، اما در دماهای بیشتر، افزایش دما به‌ویژه در دماهای ۱۰۰ و ۱۲۰°C موجب کاهش چگالی سلول تا ده برابر مقدار آن در دمای ۸۰°C شد [۲۸]. افزایش دما به افزایش سطح فوق‌اشباع منجر می‌شود و به دلیل نفوذ گاز زیاد به داخل سلول‌ها این موضوع نیز موجب افزایش سرعت رشد سلول‌ها می‌شود [۲۹].

انحلال‌پذیری کربن دی‌اکسید در زمینه پلیمر تحت تأثیر دمای سامانه است [۱۷، ۲۷]. با افزایش دما، انحلال‌پذیری کاهش می‌یابد و مقدار گاز کمتری در این شرایط درون پلیمر حل می‌شود [۲۷]. بنابراین قابلیت سامانه برای هسته‌گذاری کاهش یافته و در نهایت چگالی سلول کمتری می‌یابد [۱۴].

Xing و همکاران اسفنج آمیخته PE/PS را در مجاورت گاز



شکل ۱- عوامل اثرگذار بر ساختار اسفنج.

ابریحرانی کربن دی‌اکسید در دماهای مختلف تولید کردند [۳۰]. آنها ثابت کردند، با افزایش دما اندازه سلول بزرگ‌تر و توزیع اندازه سلول گسترده‌تر می‌شود و چگالی سلول نیز کاهش می‌یابد. در این پژوهش، با افزایش دما از ۸۰°C به ۱۱۰°C اندازه سلول از $۵/۲\ \mu\text{m}$ به $۲۱/۹\ \mu\text{m}$ و چگالی سلول از $۲ \times 10^9\ \text{cell/cm}^3$ به $۳/۳ \times 10^7\ \text{cell/cm}^3$ کاهش یافت. تنش سطحی ضعیف و کاهش کشسانی مذاب پلیمری در دماهای بیشتر، دلیل افزایش اندازه سلول و در نهایت ادغام برخی از سلول‌ها و کاهش تعداد سلول‌ها در واحد حجم برشمرده شد [۳۰].

همچنین، با ساخت اسفنج SAN در مجاورت کربن دی‌اکسید در دماهای اشباع ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰°C و در فشار ۳۰۰ bar اشباع مشاهده شد، با کاهش دمای اشباع‌سازی، اندازه سلول از $۵\ \mu\text{m}$ در دمای ۱۰۰°C به $۱\ \mu\text{m}$ در دمای ۴۰°C کاهش یافت [۱۸]. همچنین، تعداد سلول‌ها در واحد حجم از $۶/۵ \times 10^{11}$ به $۵/۳۵ \times 10^{11}$ در دمای ۴۰°C افزایش یافت. طبق استدلال این پژوهشگران، کاهش دما و در پی آن افزایش مقدار کربن دی‌اکسید جذب شده به افزایش سرعت هسته‌گذاری منجر شده است. بنابراین در دمای کم، کربن دی‌اکسید بیشتری برای هسته‌گذاری سلول استفاده می‌شود و مقدار کمتری برای مرحله رشد سلول باقی می‌ماند [۱۸].

Corre و همکاران نشان دادند، افزایش دمای اشباع‌سازی در محدوده $۱۱۰-۱۴۰^{\circ}\text{C}$ موجب کاهش چگالی سلول و افزایش اندازه آنها در ساختار اسفنج PLA می‌شود [۳۱]. آن‌ها کاهش گرانی، مذاب در اثر افزایش دما را عامل اصلی این پدیده معرفی کردند. کاهش گرانی با کاهش کشسانی مذاب سبب کاهش مقاومت در برابر انبساط سلول می‌شود. استحکام مذاب کم، اتلاف گازی شایان توجهی را در پی دارد که در نهایت کاهش انبساط سلول و اسفنج‌های چگال‌تر را می‌سازند [۳۱].

همچنین، مطالعه Pinto و همکاران افزایش احتمال ادغام سلول‌ها

چگالی سلول اسفنج پلی متیل متاکریلات (PMMA) را در دما و فشار ثابت افزایش می دهد. این اثر در فشارهای کم اهمیت بیشتری دارد، زیرا هسته گذاری به طور عمده با سازوکار ناهمگن انجام می شود [۴۰]. همچنین Di ثابت کرد، با افزایش غلظت نانوخاک رس تا ۱۰٪ وزنی، چگالی سلول به طور خطی با درصد نانوخاک رس افزایش می یابد و در غلظت های بیشتر از ۱۰٪ وزنی، افزایش مقدار نانوذرات اثری بر چگالی سلول ندارد [۴۱].

Zhu و همکاران اسفنج کوپلیمر پلی استیرن-قطعه-پلی (۲-وینیل پیریدین) را در سه وزن مولکولی ۷۰، ۱۴۰ و 210×10^3 g/mol در دمای 120°C و فشار ۲۰۰۰ psi مطالعه کردند [۵]. دیده شد، افزودن بیش از ۵٪ وزنی از سیلیکای لایه لایه شده به جز در وزن مولکولی 70×10^3 g/mol اثری بر ساختار اسفنج ندارد. زیرا سهم اثر افزایش گرانی پلیمر به سبب افزایش وزن مولکولی بیشتر از افزایش مقدار افزودنی است. بنابراین، در وزن مولکولی های زیاد (۱۴۰ و 210×10^3 g/mol) افزایش محسوسی در گرانیوی سامانه ایجاد نمی شود، زیرا گرانیوی پلیمر بسیار زیاد است. در نتیجه پدیده کاهش اندازه سلول و افزایش چگالی آن در اثر افزایش گرانیوی کمتر مشاهده می شود. اما، در وزن مولکولی کم گرانیوی پلیمر کمتر است و در اثر افزودن مقادیر بیشتر از سیلیکای لایه لایه شده می توان افزایش چشمگیری در گرانیوی سامانه مشاهده کرد. در این حالت، افزودن سیلیکای لایه لایه شده تا ۲۰٪ وزنی موجب افزایش چگالی سلول به 4×10^{11} cell/cm³ و کاهش اندازه آن به $1/7 \mu\text{m}$ شد (در حالت ویژه این مقدار به ترتیب 8×10^9 cell/cm³ و $6/2 \mu\text{m}$ بود) [۵]. نانوکامپوزیت های PMMA با مقادیر وزنی ۱، ۲ و ۳٪ در دمای 120°C و فشار ۱۳/۸ MPa اسفنج شدند [۴۲]. در حالی که اسفنج حاصل از PMMA خالص اندازه سلول نسبتاً یکنواختی داشت. اسفنج حاصل از این نانوکامپوزیت ها توزیع اندازه سلول دوگانه داشتند. به عبارت بهتر، تعداد زیادی از سلول های کوچک در بین تعداد کمی از سلول های بزرگ پراکنده شده بودند. بر اساس استدلال پژوهشگر این مطالعه، پراکنش ضعیف ذرات نانولوله کربن و تجمع های بزرگ نانوذرات به اثر کم وجود نانوذرات بر هسته گذاری و ایجاد ساختار ناهمگن منجر شد [۴۲].

با طراحی شیمی سطح مناسب برای نانوذرات، دسترسی به پراکنش عالی و برهم کنش های مطلوب پلیمر-نانوذره-گاز که به طور قابل ملاحظه ای انرژی آزاد هسته گذاری را کاهش و سرعت هسته گذاری را افزایش می دهد، امکان پذیر است [۴۳].

عامل دار کردن سطح نانولوله های کربنی چنددیواره (MWCNT) با گروه کربونیل اندازه سلول های تولیدی در سامانه PMMA-MWCNT

با افزایش دما را دلیل اصلی کاهش 10^4 برابری چگالی سلول اسفنج پلی متیل متاکریلات هنگام افزایش دما از 25°C به 70°C معرفی کردند [۱۷].

به طور کلی آنچه که از مقالات مختلف استنباط می شود، رفتار متفاوت اسفنج با توجه به فاصله دمای فرایندی نسبت به دمای انتقال شیشه ای است. در دماهای کمتر از دمای انتقال شیشه ای، زنجیرهای پلیمر تحرک کمتری دارند و نفوذ گاز در میان زنجیرهای پلیمری نیز با سرعت کمتری انجام می شود. بنابراین، رشد سلول ها به زمان بیشتری (سرعت پایدارسازی کمتر) نیاز دارد. بدین ترتیب در دماهای بیش از دمای انتقال شیشه ای، در پی افزایش تحرک پذیری زنجیرهای پلیمر، ضریب نفوذ گاز نیز افزایش می یابد و در زمان کمتری سلول به اندازه معین شده می رسد. به همین دلیل ساختار اسفنج تولید شده در دماهای کمتر از 80°C با ساختار اسفنج تولید شده در دماهای بیشتر متفاوت است [۳۰]. بنابراین، در چنین شرایطی انتخاب فرایند پایدارسازی مناسب از اهمیت بسیاری برخوردار است.

بررسی کاربرد نانوذرات در ساخت اسفنج

اسفنج های نانوکامپوزیت های پلیمری دسته جدیدی از موادی که در سال های اخیر رشد پایداری را نشان داده است [۳۲]. به دلیل اندازه بسیار کوچک، آن ها نانوذرات تقویت کننده بسیار مناسبی برای مواد اسفنجی هستند [۳۳-۳۵]. ذرات پراکنده با تغییر سازوکار هسته گذاری و کاهش سد انرژی آن ساختار اسفنج را دستخوش تغییر می کند [۳۶]. نسبت منظر، مساحت سطح بزرگ و مقدار بسیار زیاد ذرات در غلظت های کم، نانوذرات را تبدیل به عوامل هسته گذاری ناهمگن مؤثر کرده است [۲۳، ۳۷، ۳۸]. البته با بهبود پراکنش ذرات بازده این نوع هسته گذاری نیز بیشتر می شود [۳۸، ۳۹]. به طور کلی مشخص شده که اندازه، شکل، درصد وزنی، کیفیت پراکنده و خواص سطح ذره بر کارایی هسته گذاری اثرگذار هستند [۳۲].

Urbanczyk و همکاران اثبات کردند، افزودن خاک رس به سامانه SAN و کربن دی اکسید از دو روش، بر نسبت انبساط اسفنج اثرگذار است [۱۸]. از طرفی خاک رس با افزایش گرانیوی پلیمر باعث محدود شدن انبساط اسفنج می شود. از طرف دیگر نشان داده شد، پراکنده صفحه ای می تواند مقدار دفع کربن دی اکسید از درون پلیمر را کاهش دهد. ترکیبی از این ها اثر کلی نانوخاک رس بر مقدار انبساط اسفنج را معین می کند. براین اساس در نانوکامپوزیت SAN/C30B اثر گرانیوی و در نانوکامپوزیت SAN/MB30B کاهش مقدار جذب کربن دی اکسید اثرهای غالب شدند [۱۸].

Siripurapu و همکاران نشان دادند، افزایش غلظت نانوسیلیکا

حباب‌های کوچک، فراهم می‌شود [۳۶]. تولید حباب گاز در زمینه پلیمر از فرایند ترمودینامیک معکوس، انرژی آزاد دارد که با این انرژی تنش سطحی جمع می‌شود. اگر از انرژی آزاد نسبت به شعاع مشتق گرفته و برابر صفر قرار داده شود، شعاع بحرانی به دست می‌آید. با قراردادن شعاع بحرانی در معادله انرژی آزاد هسته‌گذاری، انرژی آزاد فعال‌سازی برای هسته‌زایی همگن هسته بحرانی از معادله (۱) به دست می‌آید [۱۹]:

$$\Delta G_{\text{homo}}^* = \frac{16\pi\gamma_{\text{pg}}^3}{3\Delta G_v^2} \quad (1)$$

که ΔG_v اختلاف انرژی آزاد در دو حالت تک‌فازی و دوفازی (که برابر با اختلاف فشار داخل سلول با اطراف آن است) و γ_{pg} تنش سطحی زمینه پلیمری است. بر این اساس و طبق پژوهش Colton و Suh سرعت هسته‌زایی همگن در سامانه پلیمر-گاز را می‌توان به شکل معادله (۲) نشان داد [۱]:

$$\dot{N}_{\text{homo}} = f_0 C_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{homo}}^*}{KT}\right) \quad (2)$$

در این معادله، f_0 ضریب بسامدی برای سرعت پیوستن مولکول گاز به یک هسته بحرانی و C_0 غلظت مولکول‌های گاز است. از این معادله‌ها واضح است که با افزایش درجه اشباع، سد انرژی آزاد هسته‌گذاری کاهش می‌یابد. از نظر فیزیکی، یعنی اینکه مقدار بیشتری از گاز در پلیمر تشکیل حباب را آسان‌تر می‌کند. به‌طور مشابه، کاهش فشار بیشتر، سرعت هسته‌زایی حباب‌ها را بیشتر می‌کند. با فرض اینکه کلیه هسته‌های پایدار شکل گرفته، رشد می‌کنند و هیچ ادغامی انجام نمی‌شود، تعداد سلول‌های ایجاد شده در اسفنج نهایی از معادله (۳) محاسبه می‌شود. در این معادله، t_{nuc} مدت زمان هسته‌زایی است:

$$N = \int_0^{t_{\text{nuc}}} \dot{N}_{\text{homo}} dt \quad (3)$$

در حالتی که از پرکننده استفاده شود، سطح مشترک پرکننده با سایر اجزای سامانه مانند کاتالیزور برای هسته‌زایی عمل می‌کند. وجود ذرات، انرژی فعال‌سازی لازم برای رسیدن به هسته پایدار را کاهش می‌دهند. شکل ۲ کاهش انرژی آزاد گیبس در فرایند هسته‌زایی ناهمگن را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل نیز واضح است، بدون تغییر شعاع بحرانی، انرژی فعال‌سازی هسته‌زایی با وجود پرکننده کاهش چشمگیری نسبت به حالت همگن (بدون وجود ناخالصی) دارد.

کاهش و تعداد آن را بر واحد حجم افزایش می‌دهد [۴۲]. عامل دار کردن سطح نانوذرات موجب برهم‌کنش مطلوب بین گاز کربن دی‌اکسید و نانولوله‌های کربنی چنددیواره شده و در نهایت کاهش سد انرژی هسته‌گذاری ناهمگن و افزایش سرعت هسته‌گذاری شده است. در شرایط دمای اشباع 100°C و فشار اشباع $16/5 \text{ MPa}$ ، اندازه سلول اسفنج PMMA خالص نسبت به اسفنج نانوکامپوزیت PMMA و نانولوله‌های عامل‌دار شده (با ۱٪ وزنی) از $10/3 \mu\text{m}$ به $4/7 \mu\text{m}$ کاهش و چگالی سلول از $5/3 \times 10^8 \text{ cell/cm}^3$ به $3/8 \times 10^9 \text{ cell/cm}^3$ افزایش یافته است [۴۲].

بنابراین، سازگاری پلیمر و نانوذرات شرط لازم و اساسی برای رسیدن به پراکنش خوب نانوذرات در مواد نانوکامپوزیت است. برای مثال، ماهیت آبدوست خاک‌رس مانع از پراکنش همگن آن در زمینه آلی است. برای حل این مسئله دو راه وجود دارد. حالت اول، اصلاح سطح نانوذرات است. در این حالت، باید سطح خاک‌رس آلی دوست شود [۴۴،۴۵]. حالت دوم قراردادن گروه‌های قطبی روی زنجیرهای پلیمر زمینه است [۴۶]. به عبارت بهتر، قابلیت ذرات برای اینکه به‌عنوان مرکز هسته‌گذاری عمل کنند، به مقدار چسبندگی آنها به زمینه پلیمری وابسته است. اگر درجه پیوند بین آنها زیاد باشد، مقدار انرژی بیشتری نیاز است تا سطح مشترک آنها را از هم جدا کند. اگر این مقدار انرژی به اندازه کافی زیاد باشد، می‌تواند از هسته‌گذاری جلوگیری کند. همچنین، چنانچه پیوند ضعیفی وجود داشته باشد، سطح مشترک انرژی زیادی خواهد داشت و هسته‌گذاری را آسان می‌کند [۴۷].

باید توجه داشت، شیمی سطح نانوذرات هم بر کیفیت پراکندگی ذرات و هم بر کارایی هسته‌گذاری مؤثر است. برهم‌کنش‌های قوی عامل دمس و گروه شیمیایی متصل به سطح نانوذرات، باعث کاهش سد انرژی آزاد هسته‌گذاری و افزایش سرعت هسته‌گذاری می‌شود [۴۳]. زکیان و همکاران [۱۹،۴۸] ثابت کردند، اصلاح نانوسیلیکا با تری‌اتوکسی سیلان موجب افزایش چگالی سلول در اسفنج پلی استیرن می‌شود.

در این مقاله، هدف مهندسی ساختار اسفنج پلی استیرن با بررسی اثر دمای اشباع‌سازی و استفاده از نانوسیلیکا در مخزن فشار زیاد است. بدین منظور، سازوکار اثرگذاری هر یک از این عوامل از منظر ترمودینامیکی برای دستیابی به روش کنترل دقیق‌تر ساختار اسفنج نهایی بررسی و تحلیل می‌شود. به منظور تبیین بهتر نقش نانوسیلیکا، اثر اندازه، مقدار و اصلاح سطح آن بر اسفنج پلی استیرن مطالعه می‌شود.

مبانی نظری

تولید حباب در جامد یا مایع به افزایش انرژی آزاد سامانه نیاز دارد. این افزایش انرژی آزاد برای ایجاد سطوح جدید، از به هم پیوستن

در این معادله‌ها، R_p و R_{cr} به ترتیب شعاع پرکننده و شعاع بحرانی و θ زاویه ترشوندگی است که برابر با نسبت اختلاف تنش سطحی پرکننده-گاز و پلیمر-پرکننده به تنش سطحی پلیمر-گاز است [۵۰]. از آنجا که اندازه‌گیری تنش سطحی با پیچیدگی‌های فراوانی همراه است، برای محاسبه تنش‌های سطحی پلیمر-گاز، پلیمر-نانوذرات و نانوذرات-گاز از معادله‌های ساده‌ای استفاده می‌شود که در ادامه تشریح می‌شوند.

اندازه‌گیری تنش سطحی پلیمر-گاز در دما و فشار زیاد بسیار مشکل است، اما می‌توان از معادله (۹) که Goel و Beckman بیان کردند، برای تخمین این پارامتر در دما و فشار زیاد استفاده کرد [۵۱]:

$$\gamma_{mix} = \gamma_{ps} \left[\frac{\rho_{mix}}{\rho_{ps}} \right]^4 (1 - \omega)^4 \quad (9)$$

در این معادله، ρ_{mix} چگالی مخلوط پلیمر و گاز، ρ_p چگالی پلیمر، γ_p تنش سطحی پلیمر خالص، γ_{mix} تنش بین سطحی پلیمر-گاز و ω کسر وزنی گاز جذب شده در پلیمر است. از روش‌های تعیین تنش سطحی نمونه جامد با توجه به زاویه تشکیل قطره روی سطح نمونه مجهول، روش فوکس است [۳۵]. معادله فوکس عبارت است از:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{0.5} - 2(\gamma_1^p \gamma_2^p)^{0.5} \quad (10)$$

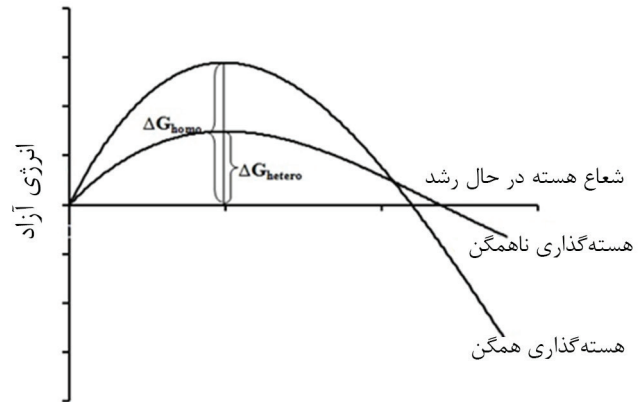
در این معادله، γ_{di} و γ_{pi} مؤلفه‌های قطبی و توزیعی تنش سطحی ماده i و γ_{12} تنش بین سطحی دو جزء ۱ و ۲ است. از مجموع مؤلفه‌های قطبی و توزیعی می‌توان تنش سطحی ماده را محاسبه کرد:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (11)$$

همچنین، توانا و همکاران معادله‌ای را برای تعیین تنش سطحی پلیمر-نانوذره برحسب تنش سطحی پلیمر-گاز و تنش سطحی نانوذره-گاز ارائه دادند که عبارت است از [۵۳]:

$$\gamma_{ps} = \gamma_{pg} + \gamma_{sg} - 2\sqrt{\gamma_{pg}\gamma_{sg}} \exp(-\beta[\gamma_{pg} - \gamma_{sg}]^2) \quad (12)$$

در این معادله، β برابر با $2 \text{ mJ/m}^2 \times 0.0001247$ است که به‌کمک آن می‌توان تنش سطحی نانوذره-گاز را محاسبه کرد.



شکل ۲- انرژی آزاد گیبس در فرایند هسته‌زایی ناهمگن.

ترمودینامیک هسته‌زایی ناهمگن و تحلیل ریاضی را Uhlman و Chalmers ارائه کردند. در این حالت انرژی آزاد گیبس هسته‌زایی از معادله (۴) محاسبه می‌شود [۱]:

$$\Delta G_{het} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{pg} + A_{sg} \gamma_{sg} - A_{sg} \gamma_{ps} \quad (4)$$

در این معادله، جمله آخر مربوط به تنش سطحی بین سطوح جدید یعنی پلیمر و پرکننده (γ_{ps}) و میان پرکننده و گاز (γ_{sg}) است. همچنین، A_{sg} مساحت سطح پرکننده-گاز را نشان می‌دهد. با جاگذاری معادله‌های مربوط به مساحت بین پلیمر-پرکننده و پرکننده-گاز در معادله (۴) و محاسبه انرژی آزاد فعال‌سازی برای حالت ناهمگن، می‌توان آن را به شکل معادله (۵) ساده‌سازی کرد [۴۹]:

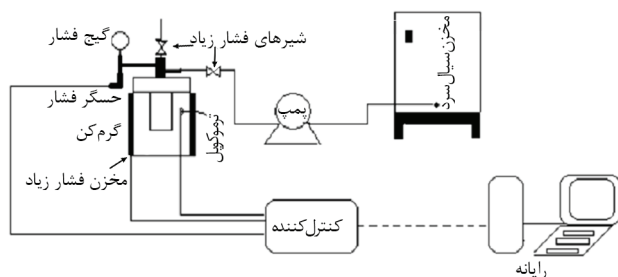
$$\Delta G_{hetero}^* = F(\theta, \alpha) \Delta G_{homo}^* \quad (5)$$

در این معادله $F(\theta, \alpha)$ ضریب ناهمگنی است که با معادله (۶) تعریف می‌شود:

$$F(\theta, \alpha) = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \left(\frac{1 - \alpha \cos \theta}{\delta} \right)^3 + \alpha^3 \left[2 - 3 \left(\frac{\alpha - \cos \theta}{\delta} \right) + \left(\frac{\alpha - \cos \theta}{\delta} \right)^3 \right] + 3\alpha^2 \cos \theta \left(\frac{\alpha - \cos \theta}{\delta} - 1 \right) \right\} \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{R_p}{R_{cr}} \quad (7)$$

$$\delta = \sqrt{1 + \alpha^2 - 2\alpha \cos \theta} \quad (8)$$



شکل ۳- سامانه تولید اسفنج.

فشار زیاد نیز با قابلیت عملکرد در فشارهای کمتر از ۵۰۰ bar و نیز امکان سرمایش سریع مطابق شکل ۳ طراحی شد.

روش‌ها

ساخت نانوکامپوزیت

نمونه‌های نانوکامپوزیتی پلی‌استیرن-نانوسیلیکا با ترکیبی از روش محلولی و مذاب تهیه شد. ابتدا پراکنش نانوذرات با دستگاه فراصوت در سطح محلول پلی‌استیرن تا دستیابی به محلول یکنواخت انجام شد. عملیات حذف تولوئن درون خشک‌کن با دمای 90°C به مدت ۲۴ h انجام شد. در نهایت، برای بهبود پراکنش نانوذرات، کامپوزیت حاصل از درون اکسترودر دوپیچی همسوگرد در دمای 200°C و سرعت پیچ ۷۰ rpm عبور داده شد. سپس، نمونه‌های کامپوزیتی با مقادیر مختلف از اندازه‌های مختلف سیلیکا، به وسیله پرس گرم ۵ تنی در دمای 140°C ، فشار 70 kg/cm^2 و زمان ۳ min با ضخامت ۱ mm و قطر ۱ cm تهیه شد.

اصلاح نانوسیلیکا با تری‌اتوکسی سیلان با نسبت یک برابر وزنی نانوسیلیکا (اصلاح نوع اول) یا دو برابر وزنی نانوسیلیکا (اصلاح نوع دوم) و در محیط تولوئن مطابق روش Su و همکاران انجام شد [۵۴]. ابتدا مقدار ۱/۵ g از نانوذرات در ۱۵۰ mL تولوئن به مدت ۱ h با همگن‌ساز با سرعت ۱۲۰۰۰ rpm پراکنده شد تا محلول کاملاً شفاف از نانوذرات در تولوئن ایجاد شود. سپس عامل اصلاح‌کننده سیلانی با نسبت وزنی برابر و دو برابر نسبت وزنی نانوذرات به محلول اضافه شد و به مدت ۸ h در دمای 50°C روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا سیالی کاملاً شفاف ایجاد شود. با استفاده از دستگاه مرکزگریز در شرایط 10000 rpm و دمای محیط عامل سیلانی واکنش نکرده از محلول جدا شد. سپس با قراردادن محلول به مدت ۲۴ h در خشک‌کن در دمای 100°C تولوئن از آن خارج و نانوذرات اصلاح‌شده خشک شد. در نهایت، با استفاده از طیف‌سنجی زیرقرمز و نیز آزمون زاویه تماس سطح ذرات سیلیکای اصلاح شده مطالعه شد.

جدول ۱- مشخصات نانوسیلیکاهای استفاده شده.

نام اختصاری	قطر ذرات (nm)	سطح ذرات (m^2/g)
NS380	۷	۳۸۰
NS200	۱۲	۲۰۰
NS150	۱۴	۱۵۰
NS90	۲۰	۹۰
NS50	۴۰	۵۰

تجربی

مواد

در این پژوهش، از پلی‌استیرن مصرف عمومی درجه 1540GPPS محصول پتروشیمی تبریز (چگالی 1.04 g/cm^3 و شاخص جریان مذاب 11 g/10min) به‌عنوان زمینه پلیمری استفاده شد. همچنین، نانوذرات NS 150 از شرکت واکر و سایر نانو سیلیکاهای از شرکت Evonik آلمان تهیه شد که مشخصات آن‌ها در جدول ۱ آمده است. از کربن دی‌اکسید با خلوص بیش از ۹۹٪ (به حالت یخ خشک) محصول شرکت واحه به ترتیب به‌عنوان عامل هسته‌زا و پف‌زا و نیز از تولوئن با کد ۴۲۳۰ محصول قطران شیمی استفاده شده است. برای اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا از اصلاح‌کننده سیلانی با نام وینیل تری‌اتوکسی سیلان ساخت شرکت Merck آلمان استفاده شد که مشخصات آن در جدول ۲ آمده است.

دستگاه‌ها

میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل XL300 ساخت شرکت Philips هلند، خشک‌کن، پرس گرم ۵ تنی، همگن‌ساز مکانیکی با قابلیت 23000 rpm و اکسترودر دوپیچی همسوگرد و مخزن فشار زیاد ساخته شده در گروه پلیمر دانشگاه تربیت مدرس از جمله تجهیزاتی بود که در این پژوهش استفاده شد. اکسترودر دوپیچی همسوگرد دارای قطر پیچ ۱۶ mm و نسبت طول به قطر ۴۰ است. مخزن

جدول ۲- مشخصات فیزیکی وینیل تری‌اتوکسی سیلان.

مقدار	خواص
۱۹۰/۳۱۲	وزن مولکولی (g/mol)
۰/۹۰۳	چگالی (g/cm^3)
۴۴	دمای اشتعال ($^{\circ}\text{C}$)
۱۶۰/۵	دمای جوش ($^{\circ}\text{C}$)

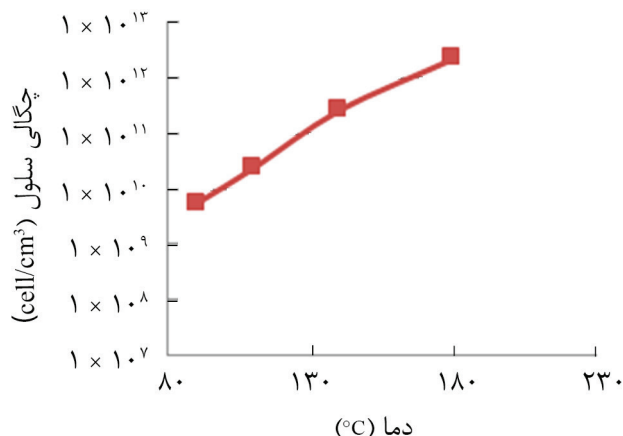
ساخت اسفنج

در این معادله، ρ_f چگالی اسفنج پلیمری و ρ چگالی نمونه پلیمری اسفنج نشده است. متوسط اندازه سلول از متوسط عددی قطر سلول‌های موجود در هر تصویر معین شد.

نتایج و بحث

اثر دما

در شکل ۴ اثر دما بر چگالی سلول اسفنج پلی استیرن در فشار اشباع ۲۵ MPa نشان داده شده است. با توجه به این شکل با افزایش دما از 90°C به 180°C چگالی سلول اسفنج از $5/5 \times 10^9 \text{ cell/cm}^3$ به $2/2 \times 10^{12} \text{ cell/cm}^3$ افزایش یافته است. براساس نظریه هسته‌گذاری کلاسیک افزایش دمای اشباع‌سازی، سرعت هسته‌گذاری حباب‌ها را افزایش می‌دهد (معادله ۲). پس از ایجاد ناپایداری ترمودینامیکی و شروع هسته‌گذاری، مرحله رشد نیز در پی آن شروع می‌شود. بنابراین رقابت میان هسته‌گذاری و رشد سلول‌ها ساختار نهایی اسفنج را معین می‌کند. از سویی، افزایش دما با افزایش سرعت هسته‌گذاری به افزایش تعداد هسته‌ها منجر می‌شود. همچنین، تنش سطحی پلی استیرن-کربن دی اکسید با افزایش دما، کاهش می‌یابد. طبق معادله (۱)، این کاهش به کم‌شدن انرژی هسته‌گذاری و در نهایت افزایش سرعت هسته‌گذاری (معادله ۲) و چگالی سلول در ساختار نهایی منجر می‌شود [۴]. از سوی دیگر، با افزایش دما گرانیوی پلی استیرن کاهش می‌یابد و مقاومت کمتری در برابر رشد حباب‌ها ایجاد می‌شود. در نتیجه، اندازه حباب‌ها بزرگ‌تر می‌شود. در این حالت، گاز بیشتری وارد سلول‌ها شده و به فروپاشی هسته‌های ناپایدارتر منجر می‌شود. بنابراین، اگر روش پایدارسازی سرعت قابل قبولی



شکل ۴- چگالی سلول اسفنج پلی استیرن در فشار اشباع ۲۵ MPa.

برای تهیه اسفنج از مخزن طراحی شده در گروه پلیمر دانشگاه تربیت مدرس (مطابق شکل ۳) استفاده شد [۲۲]. طی هر فرایند چهار نمونه داخل مخزن قرار گرفت که یک نمونه آن پلی استیرن خالص به‌عنوان نمونه شاهد برای ردیابی روند تغییرات و اثر نانوذرات استفاده شد. برای ایجاد فشار زیاد از یخ خشک استفاده شد. جرم یخ خشک مورد نیاز با استفاده از معادله حالت مناسب (پینگ رابینسون) معین شد. پس از قراردادن نمونه‌ها در مخزن، برای اطمینان از اشباع کامل آن‌ها، به مدت ۸ h در شرایط مدنظر فرایندی نگه داشته شدند. در نهایت، با کاهش آبی فشار مخزن به فشار جو، ساختار اسفنج با استفاده از سیال اتیلن گلیکول که دمای آن به وسیله یخ خشک تا -8°C کاهش یافته بود، پایدارسازی شد.

اندازه‌گیری چگالی اسفنج

برای اندازه‌گیری چگالی نمونه‌ها از استاندارد ASTM D2395 استفاده شد. این روش که ویژه اندازه‌گیری چگالی چوب است، می‌تواند برای اندازه‌گیری چگالی نمونه‌های اسفنج شده نیز با دقت بسیار خوبی به‌کار گرفته شود [۳۰].

تعیین چگالی و اندازه سلول اسفنج

برای تعیین چگالی و اندازه سلول، اسفنج تهیه شده به مدت ۳ h در نیتروژن مایع قرار داده شد تا نمونه کاملاً شکننده شود. سپس، نمونه‌ها از مقطع عرضی شکسته و با دستگاه پوشش طلا سطح عرضی آن با طلا پوشش داده شد. در نهایت با میکروسکوپ الکترونی پویشی با بزرگ‌نمایی ۴۰۰ برابر و ولتاژ ۱۵ kV از سطح عرضی نمونه عکس‌برداری شد. چگالی سلول‌ها براساس نانوکامپوزیت‌های اسفنجی شده با شمارش تعداد سلول‌های موجود در یک عکس از معادله (۱۳) معین شد [۳۸]:

$$N_f = \left(\frac{nM^2}{A} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{1-v_f} \right) \quad (13)$$

در این معادله، n تعداد سلول‌های شمارش شده در تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی، M بزرگ‌نمایی عکس، A مساحت تصویر (cm^2) و v_f کسر حجمی سلول‌هاست که می‌توان آن را با معادله (۱۴) به‌طور تقریبی محاسبه کرد [۹]:

$$v_f = 1 - \frac{\rho_f}{\rho} \quad (14)$$

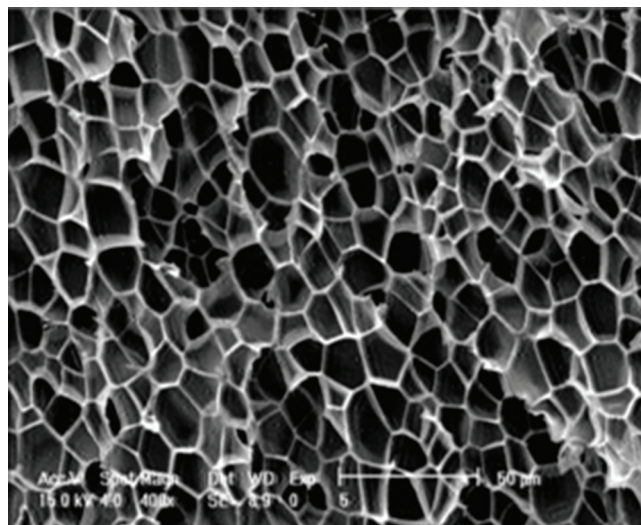
روش پس از اشباع سازی پلی استیرن با کربن دی اکسید فشار مخزن به ۱ atm کاهش یافت و نمونه به سرعت به داخل حمام روغن داغ منتقل شد. براساس نتایج این پژوهش با افزایش دمای اشباع سازی از 80°C به 140°C چگالی سلول از $1.82 \times 10^{15} \text{ cell/cm}^3$ به 0.89 g/cm^3 و چگالی اسفنج از 1.03 g/cm^3 به $4.57 \times 10^{11} \text{ cell/cm}^3$ کاهش و اندازه سلول از ۵ به ۲۰ افزایش یافت [۲۶]. در این آزمون با وجود یکسان بودن سامانه با سامانه پژوهش حاضر، به دلیل تفاوت در فرایند پایدارسازی نتایج متفاوتی حاصل شد.

آنچه که از مرور کارهای مشابه و مقایسه آن با نتایج این پژوهش قابل استنباط است، اهمیت تعیین روش پایدارسازی با توجه به محدوده دمایی آزمون نسبت به دمای انتقال شیشه‌ای سامانه است. به عبارت دقیق‌تر، تحلیل رفتار پلیمر در دمای آزمون و به کارگیری پایدارسازی مناسب برای آن می‌تواند ما را در نیل به اسفنج مطلوب یاری کند. بر همین اساس در سامانه‌ای مشخص، پایدارسازی‌های مختلف، نتایج متفاوتی را نتیجه می‌دهد.

اثر اندازه نانوذرات

وجود نانوذرات باعث یکنواختی بیشتر در اندازه سلول‌ها شد. همان‌طور که از شکل ۵ مشاهده می‌شود، اسفنج حاصل از پلی استیرن و ۲٪ وزنی نانوسیلیکای ۱۲ nm، دارای ساختار یکسان و سلول‌های ریز است. در واقع، ذرات نانوسیلیکا در سامانه نقش عامل هسته‌زا را دارند و هسته‌گذاری ناهمگن را افزایش می‌دهند. با توزیع خوب این ذرات می‌توان ساختار یکسان در اسفنج را مشاهده کرد.

شکل ۶ اثر اندازه نانوذرات را بر چگالی سلول اسفنج نشان می‌دهد. در این حالت نانوکامپوزیت‌های ۲٪ وزنی از پلی استیرن و نانوسیلیکا با اندازه‌های مختلف در دمای 140°C و فشار اشباع ۱۵ MPa آزمون شدند. نتایج نشان داد، در غلظتی معین از نانوذرات، با کاهش اندازه آن‌ها چگالی سلول افزایش می‌یابد. این نتیجه از برآیند دو اثر افزایشی و کاهش حاصل می‌شود. از یک سو، کاهش اندازه نانوذرات به افزایش تعداد نانوذرات در حجمی معین منجر می‌شود. افزایش تعداد نانوذرات به معنی افزایش تعداد مراکز هسته‌گذاری (به منظور هسته‌گذاری ناهمگن) است. بنابراین، با تشکیل هسته‌های اولیه بیشتر، چگالی سلول در محصول اسفنجی افزایش می‌یابد. در معادله (۲) نیز این مطلب با پارامتر C_0 بیان شده است. به همراه کاهش اندازه نانوسیلیکا تعداد آن در واحد حجم افزایش یافته و در پی آن مقدار C_0 افزایش می‌یابد. مقادیر بیشتر C_0 به سرعت هسته‌گذاری و ایجاد هسته بیشتر منجر می‌شود. همچنین، کاهش اندازه نانوذرات با افزایش سطح ویژه نانوذرات موجب افزایش چگالی سلول در ساختار اسفنج



شکل ۵- تصویر SEM اسفنج نانوکامپوزیت شامل ۲٪ درصد وزنی از نانوسیلیکای ۱۲ nm در دمای 140°C و فشار اشباع ۱۵ MPa.

نداشته باشد، تعداد سلول‌ها در ساختار نهایی کاهش می‌یابد. در این آزمون با پایدارسازی به موقع ساختار اسفنج، نتایج تجربی حاکی از غالب بودن اثر دما بر هسته‌گذاری است. یعنی در محدوده دمایی $90-180^{\circ}\text{C}$ (بیش از دمای انتقال شیشه‌ای پلی استیرن) با افزایش دما تعداد هسته‌های ایجاد شده در اثر افزایش سرعت هسته‌گذاری بیشتر از تعداد حباب‌های ادغام شده ناشی از بزرگ شدن حباب‌ها و احیاناً به هم پیوستن سلول‌ها است [۱۷،۴۰]. شایان ذکر است، در دماهای زیاد افزون بر کاهش استحکام مذاب، ضریب نفوذ گاز در پلی استیرن نیز افزایش می‌یابد. افزایش ضریب نفوذ از یک سو سرعت تشکیل هسته پایدار را افزایش می‌دهد. از سوی دیگر، در مرحله رشد به افزایش سریع‌تر و بیشتر اندازه حباب‌ها کمک می‌کند [۱۴]. نتایج مشابه را Forest و همکاران [۲۸] ارائه دادند. آنها اسفنج آکریلونتریل بوتادی‌ان استیرن را در دماهای ۵۰، ۷۰، ۸۰، ۱۰۰ و 120°C مطالعه کردند. مشاهده شد، با افزایش دما، چگالی سلول‌ها افزایش و اندازه آن کاهش یافته و توزیع اندازه باریک‌تر شده است [۲۸].

Urbanczyk و همکاران با بررسی اسفنج SAN، افزایش تعداد سلول‌ها در واحد حجم را از $6/5 \times 10^{11}$ به $5/35 \times 10^{11}$ با کاهش دما از 100°C به 40°C گزارش کردند [۱۸]. آن‌ها کاهش دما و افزایش مقدار کربن دی اکسید جذب شده و در نهایت افزایش سرعت هسته‌گذاری را دلیل این نتیجه معرفی کردند. بنابراین در دمای کم، سهم بیشتری از کربن دی اکسید برای هسته‌گذاری سلول استفاده می‌شود و مقدار کمتری از آن برای مرحله رشد سلول باقی می‌ماند [۱۸].

همچنین، Ruiz و همکاران [۲۶] سامانه پلی استیرن-کربن دی اکسید را با استفاده از روش دومرحله‌ای بررسی کردند. در این

اثر مقدار نانوذرات

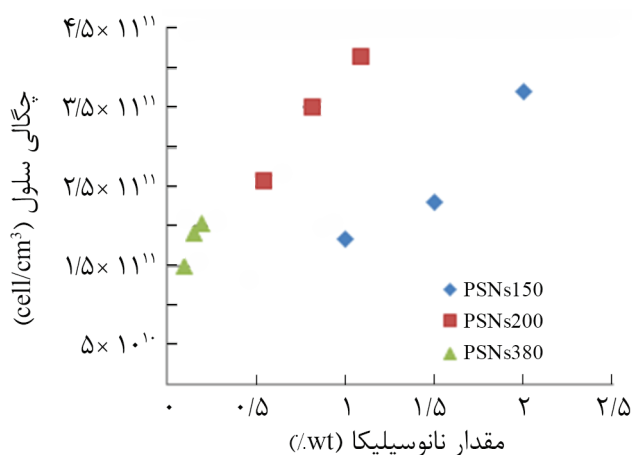
شکل ۷ نتایج آزمون‌های تولید اسفنج پلی استیرن-نانوسیلیکا-کربن دی اکسید را در دمای 110°C و فشار اشباع 25 MPa نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، با افزایش درصد وزنی نانوذرات چگالی سلول افزایش یافته است. در شرایط فرایندی مشابه چگالی سلول برای سامانه فاقد نانوسیلیکا معادل $2/4 \times 10^{11}\text{ cell/cm}^3$ حاصل شده است.

تغییر سازوکار هسته‌گذاری، از دلایل شایان ذکر برای این نتیجه است. نتایج نشان داد، ورود نانوسیلیکای پراکنده شده داخل زمینه پلی استیرن هسته‌گذاری ناهمگن را مطلوب می‌کند که در مطالعات مشابه هم دیده شده بود [۳،۲۲]. به عبارت دیگر، به سبب ایجاد سطح مشترک هزینه انرژی آزاد تشکیل هسته کربن دی اکسید بر سطح نانوسیلیکا کمتر از شکل‌گیری هسته کربن دی اکسید در توده پلی استیرن همگن است. سد انرژی هسته‌گذاری کاهش یافته تشکیل هسته پایدارتر را در سامانه مطلوب می‌کند. بنابراین از یک سو، هسته‌گذاری همگن وقتی که قطر هسته کربن دی اکسید پایدار در پلی استیرن نرم شده به بیش از مقدار بحرانی برسد، اتفاق می‌افتد. از سوی دیگر، وقتی که هسته کربن دی اکسید پایدار روی سطح نانوذرات پراکنده شده یا در میکرو حفره‌های از پیش موجود در مجاورت نانوذرات شکل گیرد، هسته‌گذاری ناهمگن رخ می‌دهد. بنابراین، هر دو سازوکار برای مولکول‌های کربن دی اکسید در دسترس هنگامی که مولکول از زمینه پلی استیرن طی کاهش فشار جدا می‌شوند، در حال اجرا و رقابت هستند. هسته‌گذاری ناهمگن از نظر انرژی بر هسته‌گذاری همگن ارجح

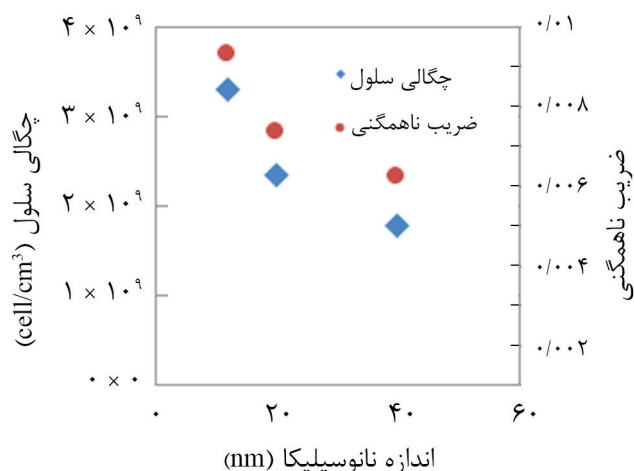
نهایی می‌شود. همان‌طور که در بخش مبانی نظری نیز به آن اشاره شد سطوح پرکننده به‌عنوان مراکز هسته‌گذاری عمل کرده و فرایند تشکیل هسته پایدار را تسریع می‌کند. از این رو، افزایش سطح ویژه نانوذرات با افزایش سطح تماس در دسترس برای هسته‌گذاری چگالی سلول را در ساختار اسفنج نهایی افزایش می‌دهد. یادآور می‌شود، سطح تماس ایجاد شده سد انرژی هسته‌گذاری کمتری نسبت به هسته‌گذاری همگن در میان مذاب پلیمری دارد.

از سوی دیگر، با افزایش اندازه نانوسیلیکا از 12 nm به 40 nm مقدار ضریب ناهمگنی با کاهش بیش از 30% از $0/009$ به $0/006$ می‌رسد. براساس معادله (۵) کاهش مقدار ضریب ناهمگنی نیز باعث کاهش سد انرژی فعال‌سازی هسته‌گذاری شده و در نهایت ازدیاد سرعت هسته‌گذاری موجب افزایش تعداد سلول در واحد حجم می‌شود. همچنین کاهش سد انرژی موجب هسته‌گذاری شعاع بحرانی کوچک‌تر را می‌شود. یعنی در این حالت، هسته‌های بیشتری در حالت پایدار قرار گرفته و به رشد خود ادامه می‌دهند.

همان‌طور که از شکل ۶ مشخص است، براساس نتایج تجربی با افزایش اندازه نانوسیلیکا از 12 nm به 40 nm مقدار چگالی سلول از $3/3 \times 10^9\text{ cell/cm}^3$ به $1/78 \times 10^9\text{ cell/cm}^3$ کاهش یافت. Goren و همکاران [۵۵] اثر اندازه نانوسیلیکا را بر ساختار اسفنج نانوکامپوزیت پلی متیل متاکریلات-نانوسیلیکا بررسی کردند. آنها افزایش چگالی سلول را با افزایش اندازه نانوسیلیکا گزارش کردند. با افزایش اندازه نانوسیلیکا از 15 nm به 150 nm چگالی سلول از $2/21 \times 10^{11}\text{ cell/cm}^3$ به $8/46 \times 10^{11}\text{ cell/cm}^3$ افزایش یافت. کاهش سد انرژی هسته‌گذاری به دلیل کاهش ضریب ناهمگنی در اثر افزایش اندازه نانوذرات دلیل این واقعیت بیان شده است.



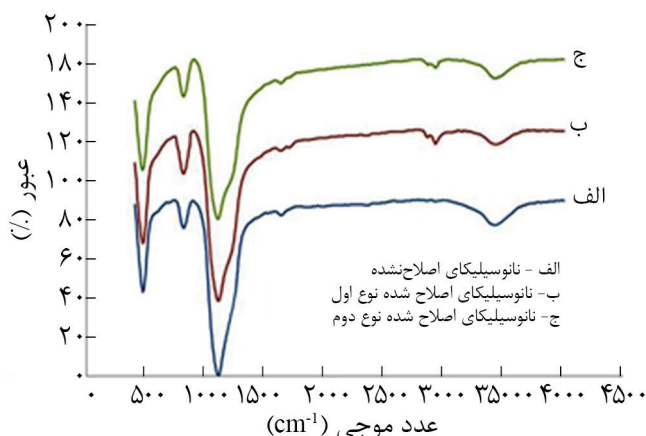
شکل ۷- چگالی سلول اسفنج نانوکامپوزیت در دمای 110°C و فشار اشباع 25 MPa سامانه‌های PSNs150، PSNs200 و PSNs380 به ترتیب حاوی پلی استیرن با نانوسیلیکای دارای 150 ، 200 و 380 m^2 سطح ویژه است.



شکل ۶- چگالی سلول اسفنج نانوکامپوزیت‌های شامل 2% وزنی در دمای 140°C و فشار اشباع 15 MPa و ضریب ناهمگنی نانوسیلیکا.

سیلانول بوده که در هر دو نمونه اصلاح شده و نشده مشاهده می‌شود (نبود واکنش برخی از گروه‌های سیلانول موجود در سطح سیلیکا پس از واکنش اصلاح سطح). پیک مربوط به گروه‌های Si-C برای نمونه‌های اصلاح شده در محدوده $1170-1260 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود. همچنین، ارتعاش کششی پیوند Si-OH در عدد موجی 3440 cm^{-1} ظاهر می‌شود که شدت آن برای سیلیکای اصلاح شده نوع اول حدود ۱۴٪ و سیلیکای اصلاح شده نوع دوم ۱۱٪ درصد کاهش یافته است که بیانگر واکنش سیلان با سطح نانوسیلیکاست. برای تعیین تنش سطحی با استفاده از زاویه تماس سه سیال آب یون زدوده، گلیسرول و زایلن برای ذرات سیلیکای معمولی، سیلیکای اصلاح شده نوع اول، سیلیکای اصلاح شده نوع دوم و پلی‌استیرن جملات مربوط به معادله فوکس محاسبه شد. شیب و عرض از مبدأ با توجه به خط عبوری از این نقاط و با روش حداقل مربعات محاسبه شد. در نهایت، مؤلفه‌های تنش سطحی نانوسیلیکا محاسبه شد. در جدول ۳ مقادیر محاسبه شده برای تنش سطحی نانوسیلیکاها نشان داده شده است.

با استفاده از معادله فوکس (معادله ۱۰) تنش سطحی برای پلی‌استیرن-نانوسیلیکای اصلاح نشده برابر 22 mJ/m^2 و برای پلی‌استیرن با نانوسیلیکای اصلاح شده نوع اول و دوم به ترتیب برابر با 0.7 و 2.23 mJ/m^2 به دست آمد. همچنین، اختلاف تنش سطحی پلی‌استیرن با نانوسیلیکا اصلاح نشده 34 mJ/m^2 ، پلی‌استیرن با نانوسیلیکای اصلاح شده نوع اول 9 mJ/m^2 و پلی‌استیرن با نانوسیلیکای اصلاح شده نوع دوم 1.5 mJ/m^2 محاسبه شد. آنچه از این داده‌ها مشخص است، اینکه با اصلاح سطح نانوذرات برهم‌کنش آنها با پلی‌استیرن کاهش می‌یابد. کاهش برهم‌کنش بین پلی‌استیرن با نانوسیلیکا، پراکنش بهتر سیلیکای اصلاح شده در زمینه پلیمری



شکل ۸- طیف FTIR ذرات نانوسیلیکا اصلاح شده و نشده.

است. زیرا معمولاً سد انرژی فعال‌سازی کمتری دارد و به همین علت سهم بیشتری از هسته‌گذاری سامانه را به خود اختصاص می‌دهد (معادله ۵). نتایج تجربی نیز نشانگر این پدیده است. افزودن مقادیر بسیار کم از نانوسیلیکا به سامانه، افزایش حداقل ده برابری را در تعداد سلول‌های موجود بر واحد حجم نتیجه داده است. از دیدگاه نظریه هسته‌گذاری کلاسیک نیز این پدیده با ضریب ناهمگنی نشان داده می‌شود. وجود نانوسیلیکا موجب کاهش $F(\theta, \alpha)$ می‌شود. کاهش ضریب ناهمگنی موجب کاهش سد انرژی فعال‌سازی می‌شود، در این حالت امکان تشکیل هسته پایدار افزایش یافته و بعضی از هسته‌هایی که قبلاً به دلیل عدم غلبه بر سد انرژی مجبور به فروپاشی می‌شدند، به دلیل کاهش سد انرژی، قادر به بقا و ادامه رشد می‌شوند [۳]. از سوی دیگر با افزایش مقدار نانوذرات تعداد مراکز بالقوه برای هسته‌گذاری سلول افزایش می‌یابد، به عبارت بهتر هر یک از این نانوذرات می‌توانند به‌عنوان یک مرکز هسته‌زایی عمل کنند و هنگام ایجاد حالت دوفازی، ذرات گاز به آن پیوسته و در آن نقطه هسته تشکیل شود. پارامتر C_0 در معادله هسته‌گذاری کلاسیک (معادله ۲) بیانگر این اثر است. بنابراین، افزایش غلظت نانوسیلیکا در سامانه با افزایش سرعت هسته‌گذاری و تشکیل هسته‌های پایدارتر و بیشتر و در پی آن توزیع مقدار معینی از گاز در میان تعداد بیشتری از حباب‌های در حال رشد، باعث افزایش چگالی سلول در اسفنج نهایی می‌شود. همچنین افزودن ۵٪ وزنی نانوخاک‌رس به زمینه پلی‌استیرن موجب کاهش ۵۰٪ چگالی اسفنج حاصل از آن در سیال ابربحرانی کربن دی‌اکسید شد. وجود نانوخاک‌رس به‌عنوان مراکز هسته‌زا عامل اصلی افزایش ده برابری تعداد سلول‌ها در واحد حجم برشمرده شد [۵۶]. در این راستا Tsimpliaraki و همکاران نیز نشان دادند، با افزایش مقدار نانوخاک‌رس تا ۵٪ وزنی، قطر متوسط سلول کاهش، چگالی سلول و چگالی اسفنج افزایش می‌یابد. افزایش بیشتر نانوخاک‌رس تا ۱۵٪ وزنی هیچ اثری بر پارامترهای اساسی اسفنج نداشت [۵۷]. Zhai و همکاران نیز ثابت کردند، افزودن مقدار کمی از نانوسیلیکا به زمینه پلی‌کربنات اندازه سلول را کاهش و چگالی سلول را افزایش می‌دهد [۵۸].

اثر اصلاح سطحی

کیفیت اصلاح سطح ذرات با طیف FTIR ذرات اصلاح شده و مقایسه آن با طیف سیلیکای اصلاح نشده، مطالعه شد. در شکل ۸ پیک کششی قوی در ناحیه $1190-1010 \text{ cm}^{-1}$ ، مربوط به گروه Si-O-Si است که برای نمونه‌های اصلاح شده و نشده مشاهده شده است. بنابراین در اثر فرایند اصلاح ساختار اصلی سیلیکا تغییری نکرده است. پیک مشاهده شده در محدوده $800-850 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های

جدول ۴- چگالی سلول کامپوزیت های ساخته شده از ۵٪ وزنی نانوسیلیکا در شرایط فشار ۱۵ MPa و دمای ۱۴۰°C (cell/cm^3).

نوع دوم اصلاح شده	نوع اول اصلاح شده	اصلاح نشده	نانوسیلیکا
$1/64 \times 10^9$	$1/16 \times 10^9$	$9/52 \times 10^8$	ایروسیل ۲۰۰
$8/94 \times 10^9$	$8/39 \times 10^8$	$9/52 \times 10^8$	ایروسیل ۵۰

اصلاح شده کاهش می یابد که این موضوع به بهبود پراکنش آن در زمینه پلیمر منجر می شود. افزایش پراکنش بهتر نانوذرات به افزایش تعداد مراکز هسته‌زا منجر می شود که در نتیجه آن تعداد مراکز بالقوه برای هسته‌گذاری ناهمگن افزایش می یابد. این موضوع افزایش تعداد حباب پایدار و در پی آن کاهش اندازه سلول را نتیجه می دهد. با توجه به جدول ۴، نتایج تجربی نیز با این مطالب مطابق است. چگالی سلول نمونه‌هایی که از نانوسیلیکای اصلاح شده استفاده کردند، بیشتر شده است. با استفاده از اصلاح سطحی چگالی سلول برای نانوکامپوزیت های حاصل از ۵٪ وزنی از ایروسیل ۲۰۰ به $1/64 \times 10^9 \text{ cell/cm}^3$ و برای نانوکامپوزیت ایروسیل ۵۰ به $8/94 \times 10^9 \text{ cell/cm}^3$ افزایش یافته است. به عبارت بهتر، با استفاده از اصلاح سطحی چگالی سلول اسفنج های حاوی ایروسیل ۵۰ حدود ۱۳ برابر افزایش یافت.

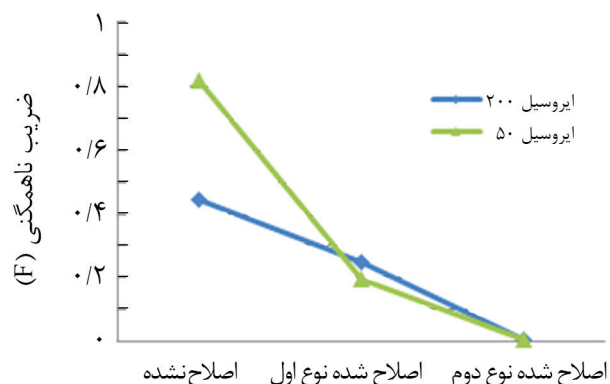
نتایج مشابهی توسط سایر پژوهشگران ارائه شد [۵۵، ۵۷]. در آزمون های Zhu و همکاران روی سامانه PMMA-MWCNT، آن‌ها توانستند با عامل دار کردن سطوح نانولوله‌ها با گروه کربونیل اندازه سلول‌ها را کاهش و تعداد سلول در واحد حجم را در اسفنج نهایی به مقدار ده برابر افزایش دهند [۵]. همچنین، اصلاح سطح نانو خاک رس با بهبود ترشدگی نانوذرات به وسیله پلیمر موجب افزایش کیفیت پراکنش نانو خاک رس در زمینه پلی استیرن شده است [۵۶]. پراکنش بهتر با ایجاد مراکز هسته‌گذاری بیشتر، کاهش اندازه سلول و افزایش چگالی آن را به همراه داشته است [۵۶].

Goren و همکاران، با استفاده از فلئوردار کردن نانوسیلیکا و اصلاح برهم کنش میان نانوذرات-گاز کربن دی اکسید توانستند ضمن بهبود پراکنش نانوسیلیکا در درون پلی متیل متاکریلات، بازده هسته‌گذاری را نیز افزایش دهند. در این پژوهش، انرژی سطح نانوسیلیکای فلئوردار شده به 18 mJ/m^2 کاهش یافت، در حالی که انرژی سطح نانوسیلیکا معادل 40 mJ/m^2 بود. کاهش انرژی سطح نانوذرات سد انرژی هسته‌گذاری را کاهش داد و افزایش چگالی سلول را به همراه داشت. شایان ذکر است، در کار حاضر نیز اثر اصلاح سطح نانوذرات روی ساختار اسفنج برای نانوکامپوزیت های حاوی نانوسیلیکای بزرگتر، بیشتر از نانوکامپوزیت های حاوی نانوسیلیکای کوچک تر بوده است [۵۵].

جدول ۳- تنش سطحی نانوسیلیکاهای اصلاح شده (mJ/m^2).

ماده	جزء قطبی	جزء توزیعی	تنش سطحی
پلی استیرن	۴	۳۴	۳۸
سیلیکای معمولی	۴۴	۲۸	۷۲
سیلیکای اصلاح شده نوع اول	۴	۲۵	۲۹
سیلیکای اصلاح شده نوع دوم	۱۱/۵	۲۸	۳۹/۵

نسبت به سیلیکای اصلاح نشده را در پی دارد. شکل ۹ ضریب ناهمگنی اسفنج های حاصل از کامپوزیت های ساخته شده با ایروسیل ۲۰۰ و ۵۰ را نشان می دهد. مشاهده شده اصلاح سطحی نانوسیلیکا باعث کاهش مقدار ضریب ناهمگنی می شود. همچنین، هنگامی که مقدار اصلاح کننده از یک به دو برابر افزایش می یابد، ضریب ناهمگنی کاهش بیشتری را نشان می دهد. این موضوع نشان دهنده بهبود عملکرد ماده اصلاح کننده با افزایش مقدار مصرف آن در فرایند اصلاح سطح است. نکته دیگری که از این شکل قابل برداشت است، شیب تند تغییرات ضریب ناهمگنی در ایروسیل ۵۰ نسبت به ایروسیل ۲۰۰ است. با اصلاح سطحی نانوسیلیکای ایروسیل ۵۰، ضریب ناهمگنی از ۰/۸۲ به ۰/۱۹ کاهش می یابد. در حالی که برای ایروسیل ۲۰۰ این مقدار از ۰/۴۴ به ۰/۲۶ کاهش می یابد. به عبارت بهتر، در نانوکامپوزیت های ساخته شده با ایروسیل ۵۰ اصلاح سطحی کاهش بیشتری در ضریب ناهمگنی دارد که این موضوع باعث کاهش بیشتر سد انرژی هسته‌گذاری (مطابق معادله ۵) و افزایش بیشتر سرعت هسته‌گذاری (مطابق معادله ۲) و در نهایت تعداد سلول ها بر واحد حجم اسفنج می شود. از آنجا که اصلاح سطح نانوذرات به کاهش تنش سطحی منجر شده است، در نتیجه مقدار اختلاف تنش سطحی میان پلی استیرن و نانوذرات



شکل ۹- ضریب ناهمگنی نانوسیلیکای ایروسیل ۲۰۰ و ۵۰

بازده $3/88\%$ است. با افزایش دو برابر اندازه نانوسیلیکا بازده سامانه با تغییر اندکی به $3/47\%$ می‌رسد. این در حالی است که با افزایش مقدار نانوسیلیکا 20 nm به دو برابر (1% وزنی) بازده با افزایش حدود 50% به $5/83\%$ و با اصلاح نوع دوم سطح به $5/98\%$ افزایش می‌یابد. نکته دیگر افزایش شایان توجه چگالی سلول با اصلاح سطح نانوذرات است. گاهی اصلاح سطحی باعث افزایش نزدیک به دو برابری چگالی سلول شده است. به‌عنوان نتیجه کلی می‌توان گفت، اصلاح سطحی به گونه‌ای که برهم‌کنش میان نانوذرات و گاز را بهبود بخشد، راه حلی مفید برای افزایش چگالی سلول است.

نتیجه‌گیری

دمای تولید اسفنج، اندازه و مقدار نانوذرات و نیز خواص سطحی آن از مهم‌ترین عوامل اثرگذار بر خواص اسفنج هستند که در این مقاله بررسی شد. شناسایی سازوکار اثرگذاری هر یک از این عوامل، می‌تواند در کنترل دقیق‌تر ساختار نهایی اسفنج کمک کند. افزایش دما از 90°C به 180°C ، با افزایش هزار برابر، چگالی سلول اسفنج پلی‌استیرن را به $2/20 \times 10^{12} \text{ cell/cm}^3$ افزایش داد. از سوی دیگر نانوسیلیکا نیز با تغییر سازوکار هسته‌گذاری از همگن به ناهمگن و کاهش تنش سطحی چگالی سلول را دست‌خوش تغییر و ساختار آن را یکنواخت کرده است. البته با افزایش غلظت نانوذرات مقدار این اثر بخشی افزایش یافت. شایان ذکر است، اصلاح سطحی نانوسیلیکا با تری‌اتوکسی سیلان با کاهش اختلاف تنش سطحی میان پلی‌استیرن و نانوسیلیکا و ارتقای کیفیت پراکنش نانوسیلیکا به افزایش چگالی سلول منجر شد. طبق نتایج این پژوهش انجام اصلاح سطحی اثر قابل ملاحظه‌ای بر افزایش بازده نانوسیلیکا در هسته‌گذاری و در نهایت افزایش تعداد سلول‌ها در واحد حجم دارد.

مراجع

- Colton J.S. and Suh N.P., The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additives: Part I: Theoretical Considerations, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 485-492, 1987.
- Gutiérrez C., Rodríguez J.F., Gracia I., Lucas A. de, and García M.T., Development of a Strategy for the Foaming of Polystyrene Dissolutions in scCO_2 , *J. Supercrit. Fluid*, **76**, 126-134, 2013.
- Sharifpour H., Famili M.H.N., Ako M., and Zakiyan S.E., Effect of Shear Rate and Nanoparticles in Extrusion Foaming of

جدول ۵- بررسی بازده نانوذرات در اسفنج نانوکامپوزیت پلی‌استیرن و نانوسیلیکا.

نمونه	نانوسیلیکا (%/wt)	نوع نانوسیلیکا		
		اصلاح نشده	اصلاح شده نوع اول	اصلاح شده نوع دوم
PSNS90	0/5	3/88	5/13	5/98
PSNS90	1	5/83	7/49	9/35
PSNS90	2	6/48	9/95	11/81
PSNS50	0/5	3/47	4/22	5/53
PSNS50	1	5/48	6/68	6/98
PSNS50	2	5/93	8/14	8/94

حال این سؤال پیش می‌آید که هر یک از این عوامل چقدر اثر دارد. به عبارت بهتر اندازه، مقدار و خواص سطحی نانوذرات در چه محدوده‌ای اثرگذارند. در جدول ۵ بازده نانوکامپوزیت‌های مختلف از نانوذرات 20 nm و 40 nm با هم مقایسه شد. بازده نانوسیلیکا در یک فرایند تولید اسفنج از نسبت چگالی سلول نانوکامپوزیت به چگالی سلول پلی‌استیرن خالص و با معادله (۱۵) محاسبه شد:

$$(15) \quad N/N_{ps} = \text{بازده نانوذره}$$

طبق جدول ۵، وجود نانوسیلیکا موجب افزایش حداقل سه برابر تعداد سلول‌ها در واحد حجم می‌شود. همچنین، افزایش مقدار نانوذرات نیز موجب افزایش چگالی سلول می‌شود. با مقایسه حالت‌های مشابه نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوسیلیکای 20 nm و 40 nm در جدول ۵ مشاهده می‌شود که مقدار اثر تغییر اندازه نانوذرات در مقایسه با اثر مقدار و خواص سطحی بر ساختار سلول بسیار کمتر است. برای مثال، اسفنج نانوکامپوزیت حاوی $0/5\%$ وزنی نانوسیلیکای 20 nm دارای

- Polystyrene in the Presence of Nitrogen Gas, **26**, 499-511, 2014.
- Park H., Park C.B., Tzoganakis C., and Chen P., Effect of Molecular Weight on the Surface Tension of Polystyrene Melt in Supercritical Nitrogen, *Indust. Eng. Chem. Res.*, **46**, 3849-3851, 2007.
- Zhu B., Zha W., Yang J., Zhang C., and Lee L.J., Layered-silicate based Polystyrene Nanocomposite Microcellular Foam Using Supercritical Carbon Dioxide as Blowing Agent, *Polymer*, **51**,

- 2177-2184, 2010.
6. Seifried B. and Temelli F., Interfacial Tension of Marine Lipids in Contact with High Pressure Carbon Dioxide, *J. Supercrit. Fluid*, **52**, 203-214, 2010.
 7. Park H., Park C.B., Tzoganakis C., Tan K.H., and Chen P., Surface Tension Measurement of Polystyrene Melts in Supercritical Carbon Dioxide, *Indust. Eng. Chem. Res.*, **45**, 1650-1658, 2006.
 8. Park H., Thompson R.B., Lanson N., Tzoganakis C., Park C.B., and Chen P., Effect of Temperature and Pressure on Surface Tension of Polystyrene in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 3859-3868, 2007.
 9. Famili M.H.N and Ako M., The Effect of Shear Rate on Dissolution of Gas and Cell Density in Continuous Foaming Process, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **22**, 209-215, 2009.
 10. Reglero Ruiz J.A., Viot P., and Dumon M., Microcellular Foaming of Polymethyl-Methacrylate in a Batch Supercritical CO₂ Process: Effect of Microstructure on Compression Behavior, *J. Appl. Polym. Sci.* **118**, 320-331, 2010.
 11. Pinto J., Reglero-Ruiz José A., Dumon M. and Rodriguez-Perez M.A., Temperature Influence and CO₂ Transport in Foaming Processes of Poly(methyl methacrylate)-Block Copolymer Nanocellular and Microcellular Foams, *Supercrit. Fluid. J.*, **94**, 198-205, 2014.
 12. Hilic S., Boyer S.A.E., Pádua A.A.H., and Grolier J.P.E., Simultaneous Measurement of the Solubility of Nitrogen and Carbon Dioxide in Polystyrene and of the Associated Polymer Swelling, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **39**, 2063-2070, 2001.
 13. Rindfleisch F., DiNoia T.P., and McHugh M.A., Solubility of Polymers and Copolymers in Supercritical CO₂, *J. Phys. Chem.* **100**, 15581-15587, 1996.
 14. Tsvintzelis I., Angelopoulou A.G., and Panayiotou C., Foaming of Polymers with Supercritical CO₂: an Experimental and Theoretical Study, *Polymer*, **48**, 5928-5939, 2007.
 15. Chen J., Liu T., Yuan W.K., and Zhao L., Solubility and Diffusivity of CO₂ in Polypropylene/Micro-calcium Carbonate Composites, *J. Supercrit. Fluid*, **77**, 33-43, 2013.
 16. Marrazzo C., Di Maio E., and Iannace S., Conventional and Nanometric Nucleating Agents in Poly(ϵ -caprolactone) Foaming: Crystals vs. Bubbles Nucleation, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 336-344, 2008.
 17. Pinto J., Dumon M., Pedros M., Reglero J., and Rodriguez-Perez M.A., Nanocellular CO₂ Foaming of PMMA Assisted by Block Copolymer Nanostructuring, *Chem. Eng. J.*, **243**, 428-435, 2014.
 18. Urbanczyk L., Calberg C., Detrembleur C., Jérôme C., and Alexandre M., Batch Foaming of SAN/Clay Nanocomposites with scCO₂: A Very Tunable Way of Controlling the Cellular Morphology, *Polymer*, **51**, 3520-3531, 2010.
 19. Zakiyan S.E., Famili M.H.N., and Ako M., Controlling Foam Morphology of Polystyrene Via Surface Chemistry, Size and Concentration of Nanosilica Particles, *J. Mater. Sci.*, **49**, 6225-6239, 2014.
 20. Goren K., Chen L., Schadler L.S., and Ozisik R., Influence of Nanoparticle Surface Chemistry and Size on Supercritical Carbon Dioxide Processed Nanocomposite Foam Morphology, *J. Supercrit. Fluid.*, **51**, 420-427, 2010.
 21. Famili M.H.N., Janani H., and Enayati M., Foaming of a Polymer-Nanoparticle System: Effect of the Particle Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 2847-2856, 2011.
 22. Janani H. and Famili M.H.N., Investigation of a Strategy for Well Controlled Inducement of Microcellular and Nanocellular Morphologies in Polymers, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 1558-1570, 2010.
 23. Shen J., Zeng C., and Lee L.J., Synthesis of Polystyrene-Carbon Nanofibers Nanocomposite Foams, *Polymer*, **46**, 5218-5224, 2005.
 24. Keramati M., Ghasemi I., Karrabi M., and Azizi H., Microcellular Foaming of PP/EPDM/Organoclay Nanocomposites: The Effect of the Distribution of Nanoclay on Foam Morphology, *Polymer*, **44**, 433-438, 2012.
 25. Keramati M., Ghasemi I., Karrabi M., and Azizi H., Production of Microcellular Foam Based on PP/EPDM: The Effects of Processing Parameters and Nanoclay Using Response Surface Methodology, *e-Polymers*, **12**, 612-628, 2012.
 26. Ruiza J.A.R., Marc-Tallon J., Pedros M. and Dumon M., Two-step Micro Cellular Foaming of Amorphous Polymers in Supercritical CO₂, *J. Supercrit. Fluid*, **57**, 87-94, 2011.
 27. Hossain Mohammad Z. and Teja Aryn S., Modeling Phase Equilibria in CO₂ + Polymer Systems, *Supercrit. Fluid J.*, **96**, 313-323, 2015.
 28. Forest C., Chaumont P., Cassagnau P., Swoboda B., and Sonntag P., Generation of Nanocellular Foams from ABS Terpolymers, *Eur. Polym. J.*, **65**, 209-220, 2015.

29. Shafi M.A., Joshi K. and Flumerfelt R.W., Bubble Size Distributions in Freely Expanded Polymer Foams, *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 635-644, 1997.
30. Xing Z., Wang M., Du G., Xiao T., Liu W., Doua Q., and Wua G., Preparation of Microcellular Polystyrene/Polyethylene Alloy Foams by Supercritical CO₂ Foaming and Analysis by X-Ray Microtomography, *J. Supercrit. Fluid.*, **82**, 50-55, 2013.
31. Corre Y.M., Maazouz A., Ducheta J., and Reignier J., Batch Foaming of Chain Extended PLA with Supercritical CO₂: Influence of the Rheological Properties and the Process Parameters on the Cellular Structure, *J. Supercrit. Fluid.*, **58**, 177-188, 2011.
32. Lee L.J., Zeng C., Cao X., Han X., Shen J., and Xu G., Polymer Nanocomposite Foams, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 23-44, 2005.
33. Shen J., Han X., and Lee L.J., Nanoscaled Reinforcement of Polystyrene Foams Using Carbon Nanofibers, *J. Cell. Plast.*, **42**, 105-126, 2006.
34. Xu Z., Tang X., Gu A., and Fang Z., Novel Preparation and Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foam/Organoclay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 439-447, 2007.
35. Fu J. and Naguib H.E., Effect of Nanoclay on the Mechanical Properties of PMMA/Clay Nanocomposite Foams, *J. Cell. Plast.*, **42**, 325-342, 2006.
36. Zakiyan S.E., Famili M.H.N., and Ako M., Heterogeneous Nucleation in Batch Foaming of Polystyrene in Presence of Nanosilica as a Nucleating Agent, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 231-240, 2012.
37. Zhai W., Yu J., Wu L., Ma W., and He J., Heterogeneous Nucleation Uniformizing Cell Size Distribution in Microcellular Nanocomposites Foams, *Polymer*, **47**, 7580-7589, 2006.
38. Han X., Zeng C., Lee L.J., Koelling K.W., and Tomasko D.L., Extrusion of Polystyrene Nanocomposite Foams with Supercritical CO₂, *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 1261-1275, 2003.
39. Lee S.Y., Xu Y.X., and Hanna M.A., Tapioca Starch-Poly(lactic acid)-based Nanocomposite Foams as Affected by Type of Nanoclay, *Int. Polym. Proc.* **22**, 429-435, 2007.
40. Siripurapu S., DeSimone J.M., Khan S.A., and Spontak R.J., Controlled Foaming of Polymer Films Through Restricted Surface Diffusion and the Addition of Nanosilica Particles or CO₂-Philic Surfactants, *Macromolecule*, **38**, 2271-2280, 2005.
41. Di Y., Iannace S., Di Maio E., and Nicolais L. Poly(lactic acid)/Organoclay Nanocomposites: Thermal, Rheological Properties and Foam Processing, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **43**, 689-698, 2005.
42. Zeng C., Hossieny N., Zhang C., and Wang B., Synthesis and Processing of PMMA Carbon Nanotube Nanocomposite Foams, *Polymer*, **51**, 655-664, 2010.
43. Zeng C., Han X., Lee L.J., Koelling K.W., and Tomasko D.L., Polymer-Clay Nanocomposite Foams Prepared by Carbon Dioxide, *Adv. Mater.*, **15**, 1743-1747, 2003.
44. Le Pluart L., Duchet J., Sautereau H., and Gérard J.F., Surface Modifications of Montmorillonite for Tailored Interfaces in Nanocomposites, *J. Adhes.*, **78**, 645-662, 2002.
45. He H., Duchet J., Galy J., and Gérard J.F., Grafting of Swelling Clay Materials with 3-Aminopropyltriethoxysilane, *J. Coll. Interf. Sci.*, **288**, 171-176, 2005.
46. Hasegawa N., Okamoto H., Kawasumi M., and Usuki A., Preparation and Mechanical Properties of Polystyrene-Clay hybrids, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 3359-3364, 1999.
47. Colton J.S., The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam, PhD Thesis, United States, Massachusetts Institute of Technology, 1985.
48. Zakiyan S.E., Famili M.H.N., and Ako M., The Effect of Surface Properties and Content of Nanosilica Particles on Polystyrene Foam, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 393-404, 2013.
49. Wong A., Guo Y., and Park C.B., Fundamental Mechanisms of Cell Nucleation in Polypropylene Foaming with Supercritical Carbon Dioxide-Effects of Extensional Stresses and Crystals, *J. Supercrit. Fluid.*, **79**, 142-151, 2013.
50. Fletcher N.H., Size Effect in Heterogeneous Nucleation, *J. Chem. Phys.*, **29**, 572-576, 1958.
51. Goel S.K. and Beckman E.J., Generation of Microcellular Polymeric Foams Using Supercritical Carbon Dioxide. I: Effect of Pressure and Temperature on Nucleation, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1137-1147, 1994.
52. Fowkes F.M., Attractive Forces at Interfaces, *Indust. Eng. Chem.*, **56**, 40-46, 1964.
53. Tavana H. and Neumann A.W., Recent Progress in the Determination of Solid Surface Tensions From Contact Angles, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **132**, 1-32, 2007.
54. Su H.L., Hsu J.M., Pan J.P., and Chern C.S., Silica Nanoparticles Modified with Vinyltriethoxysilane and Their Copolymerization with N,N'-Bismaleimide-4,4'-Diphenylmethane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3600-3608, 2007.
55. Goren K., Chen L., Schadler L.S., and Ozisik R., Influence

- of Nanoparticle Surface Chemistry and Size on Supercritical Carbon Dioxide Processed Nanocomposite Foam Morphology, *J. Supercrit. Fluid.*, **51**, 420-427, 2010.
56. Van NGO T.T., Jannick D.R., Andrew K.W., and Jean-François G., Processing of Nanocomposite Foams in Supercritical Carbon Dioxide, Part: Effect of surfactant, *Polymer*, **51**, 3436-3444, 2010.
57. Tsimpliaraki A., Tsivintzelis I., Marras S.I., Zuburtikudis I., and Panayiotou C., The Effect of Surface Chemistry and Nanoclay Loading on the Microcellular Structure of Porous Poly(D,L lactic acid) Nanocomposites, *J Supercrit. Fluid.*, **57**, 278-287, 2011.
58. Zhai J., Yu L. Wu., W. Ma., and He J., Heterogeneous Nucleation Uniformizing Cell Size Distribution in Microcellular Nanocomposites Foams, *Polymer*, **47**, 7580-7589, 2006.