

Effect of Shear Rate and Nanoparticles in Extrusion Foaming of Polystyrene in the Presence of Nitrogen Gas

Hosein Sharifpour, M. Hossien Navid Famili*, Mohammad Ako, and S. Esmaeil Zakiyan

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

Received 4 May 2013, accepted 14 October 2013

ABSTRACT

This study was an effort to control foam structure with controlled shear rate in a slit die with addition of nanosilica in the extrusion process. We used general purpose polystyrene as the matrix, nanosilica as a nucleating agent and nitrogen gas as the blowing agent. For better dispersion of nanoparticles in the matrix, a combination of solution and melt methods were employed. The foams were produced in a twin screw extruder by studying the effects of shear rate on the slit die, size and weight percentage of nanosilica on foam density, cell density and average cell size. Scanning electron microscopy (SEM) pictures were used to obtain the main characterizing parameters of the foams i.e., cell density and cell size. The results showed that when the shear rate of 8 min^{-1} on the slit die was increased to 12 min^{-1} , due to the breakage of the large cells into several smaller cells, there were observed 61% enhancement in cell density and 18% reduction in average cell size. When the size of nanosilica was decreased from 40 to 12 nm, the cell density was increased from 1.24×10^8 to 1.73×10^8 cells/cm³ and average cell size was decreased from 11.5 to 9 micrometer. By changing the nanosilica content from 0.1 to 4% (by weight), it was observed that at 2% (by weight) of nanosilica, the maximum cell density was obtained. In conclusion it was observed that the nanocomposite was produced by 2% (by weight) of 12 nm silica nanoparticles at 12 min^{-1} shear rate shows the maximum cell density and minimum cell size.

Keywords:

extrusion foaming,
nanocomposite,
shear rate,
nanosilica,
polystyrene

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

اثر نانوذرات و سرعت برش بر تولید اکستروژنی اسفنج پلی استیرن در مجاورت گاز نیتروژن

حسین شریف پور، محمد حسین نویدفامیلی*، محمد آکو، سید اسماعیل زکیان

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی مهندسی، بخش مهندسی شیمی، گروه پلیمر، صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵

دریافت: ۹۲/۲/۱۴، پذیرش: ۹۲/۷/۲۲

چکیده

این مطالعه تلاشی برای کنترل ساختار اسفنج پلیمری با استفاده از کنترل سرعت برش در حدیده مسطح مستطیلی و نانوسیلیکا در فرایند اکستروژنی است. در این پژوهش، از پلی استیرن با مصرف معمولی به عنوان زمینه پلیمری، نانوذرات سیلیکا به عنوان عامل هسته‌زا، گاز نیتروژن به عنوان عامل دمش و تولوئن نیز استفاده شده است. برای پراکنش بهتر نانوذرات در سطح زمینه، ترکیبی از روش‌های محلولی و مذاب و برای تولید اسفنج از اکسترودر دوپیچی همسانگرد استفاده شد. اثر سرعت برش در حدیده مسطح مستطیلی، اندازه نانوسیلیکا و درصد وزنی آن بر چگالی اسفنج، چگالی سلول و متوسط اندازه سلول مطالعه شد. برای شناسایی پارامترهای اساسی اسفنج (چگالی سلول و اندازه سلول) میکروسکوپ الکترونی پویایی استفاده شد. نتایج نشان داد، افزایش سرعت برش حدیده از 8 min^{-1} به 12 min^{-1} با شکستن سلول‌های بزرگ به چند سلول کوچک‌تر، باعث افزایش 61% چگالی سلول و کاهش 18% اندازه متوسط سلول‌ها شده است. با کوچک‌تر شدن اندازه نانوسیلیکا از 40 nm به 12 nm ، چگالی سلول از $1.24 \times 10^4 \text{ cell/cm}^3$ به $1.73 \times 10^4 \text{ cell/cm}^3$ افزایش و متوسط اندازه سلول از $11.5 \mu\text{m}$ به $9 \mu\text{m}$ کاهش یافته است. همچنین، در بین مقادیر مختلف نانوسیلیکا ($1/0$ ، 2 و 4% وزنی) اسفنج حاوی 2% وزنی از نانوسیلیکا دارای بیشترین چگالی سلول شده است. دلیل این موضوع نیز وجود نانوذرات سیلیکا به عنوان مراکز هسته‌گذاری و تسهیل در ایجاد هسته بوده است. در کل، نانوکامپوزیت حاصل از 2% وزنی نانوسیلیکا 12 min^{-1} نانومتری در سرعت برش 12 min^{-1} بیشترین چگالی سلول و کوچک‌ترین اندازه سلول را نشان داده است.

واژه‌های کلیدی

تولید اکستروژنی اسفنج،
نانوکامپوزیت،
سرعت برش،
نانوسیلیکا،
پلی‌استیرن

مقدمه

اسفنج‌های پلیمری مواد حاوی خلل و فرجی هستند که به وسیله زمینه چگال پلیمری احاطه شده‌اند. نسبت خواص مکانیکی به وزن عالی اسفنج‌های پلیمری، آنها را بسیار با اهمیت کرده است [۱]. خلل و فرج با انبساط عامل دممش به وجود می‌آید. عامل دممش معمولاً گاز فرار، مایع یا سیال ابربحرانی است [۲].

اکثر پلاستیک‌ها قابلیت اسفنج شدن را دارند، اما تعداد محدودی از آنها به طور تجاری و اقتصادی، قابل کاربردند. عمومی‌ترین مواد مصرفی برای تولید اسفنج‌های گرمانرم پلی‌اتیلن [۳،۴] و پلی‌استیرن [۵،۶] هستند.

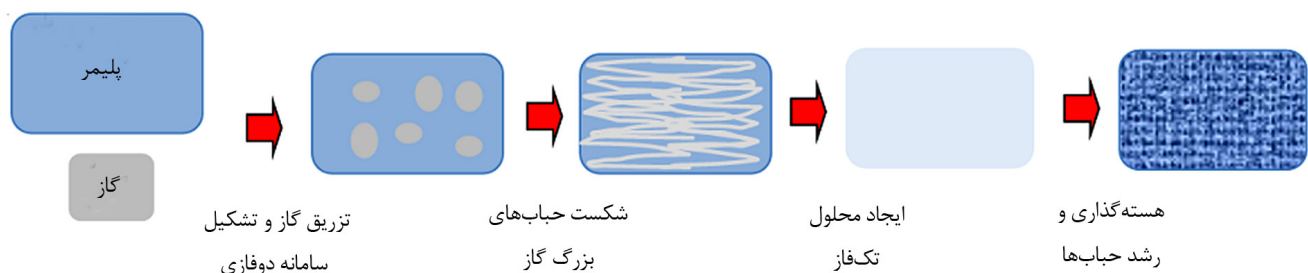
فرایند تولید اکستروژنی اسفنج با استفاده از عامل دممش فیزیکی شامل چهار مرحله اصلی است [۷]. ذرات گاز پس از تزریق به داخل مذاب پلیمری به شکل حباب‌های بزرگ حاوی گاز در بین ماتریس پلیمری تبدیل می‌شوند. در ادامه با استفاده از نیروهای برشی (اختلاط مکانیکی) حباب‌های بزرگ به حباب‌های کوچک و کوچک‌تر شکسته می‌شوند. در نهایت، با استفاده از پدیده نفوذ (اختلاط ساده) ذرات به شکل کاملاً یکنواخت در سطح زمینه حل می‌شوند و محلول کاملاً تک‌فاز به دست می‌آید [۲]. در ادامه فرایند با ایجاد یک ناپایداری ترمودینامیکی (کاهش فشار یا افزایش دما برای گرمانرم‌ها)، ذرات گاز از ماتریس پلیمری جدا شده و تشکیل یک فاز جداگانه می‌دهند. در نتیجه این عمل، هسته‌گذاری و پس از آن رشد حباب و در نهایت عملیات تثبیت ساختار انجام می‌شود. این عمل پس از حصول ساختار مطلوب انجام می‌شود. بنابراین، سرعت تثبیت نقش بسزایی در تعیین چگالی و خواص اسفنج دارد [۸]. شکل ۱ طرح کلی این مراحل را نشان می‌دهد.

ساختار زنجیر اصلی [۹]، دمای انتقال شیشه‌ای [۸]، گرانروی [۹-۱۱]، کشش سطحی [۱۲]، وزن مولکولی پلیمر [۹] و توزیع آن [۹] از جمله خواص فیزیکی گرمانرم‌هاست که با تغییرات در مراحل مختلف تولید اسفنج، ساختار آن را معین می‌کنند.

پارامتر اثرگذار دیگر بر ساختار اسفنج پلیمری استفاده از ذرات افزودنی است [۱۷-۱۳]. وجود افزودنی بر سه مرحله ابتدایی انحلال، هسته‌گذاری و رشد، اثر بسزایی دارد. نانوذرات یکی از افزودنی‌های متداول در ساخت اسفنج‌های پلیمری برای بهبود خواص آن هستند. با وجود اینکه سازوکار دقیق هسته‌گذاری همچنان در دست بررسی است، به طور کلی مشخص شده که اندازه نانوذرات [۱۸،۱۹] و شکل آنها [۲۱،۲۰،۱۸]، درصد وزنی [۲۴-۷،۲۲]، کیفیت توزیع ذرات [۲۱،۲۵] و سطح آنها [۲۲،۲۰-۱۸] بر کارایی هسته‌گذاری اثرگذار است.

نانوذرات به عنوان عامل هسته‌زا عمل می‌کنند و با تشکیل هسته در سطح این ذرات عمل هسته‌گذاری تسریع و تعداد سلول‌ها بر واحد حجم افزایش می‌یابد [۸]. به عبارت بهتر، وجود نانوذرات باعث کاهش سد انرژی لازم برای تشکیل هسته پایدار و در نتیجه افزایش تعداد هسته‌های پایدار ایجاد شده و در پی آن افزایش چگالی سلول و کاهش اندازه سلول‌ها می‌شود [۲۸-۲۶]. بنابراین، نانوذرات با اثرگذاری بر فرایند جدایی فاز حین هسته‌گذاری، ساختار نهایی اسفنج را کنترل می‌کنند. اسفنج‌های دارای پرکننده ریزتر، چگالی سلول بیشتری دارند [۲۵]. وجود نانوذرات، باعث افزایش خواص مکانیکی و فیزیکی اسفنج نیز می‌شود [۲۹،۹].

توزیع نایکنواخت عوامل هسته‌گذاری باعث هسته‌زایی بیشتر در ناحیه با غلظت زیاد عامل هسته‌گذاری و چگالی سلول کمتر در ناحیه با غلظت کم از این عوامل می‌شود. این مسئله در نهایت منجر به نایکنواختی توزیع اندازه سلول‌های اسفنج حاصل می‌شود. پراکندگی مطلوب این عوامل، ایجاد مراکز هسته‌گذاری را آسان می‌کند که در پی آن با افزایش مراکز هسته‌گذاری، چگالی سلول در اسفنج نهایی افزایش می‌یابد. بنابراین، یکنواختی ساختار و چگالی سلول تحت تأثیر روش به کار گرفته شده برای اختلاط پلیمر و عامل هسته‌گذار است. در واقع در فرایندهای معمول تولید اسفنج، دست‌یابی به ساختار سلولی یکنواخت با چگالی سلول زیاد بسیار مشکل است [۲۵]. از سوی دیگر، وجود نانوذرات باعث تغییر گرانروی پلیمر و



شکل ۱- طرح کلی مراحل تولید اکستروژنی اسفنج پلیمری با عامل دممش فیزیکی.

با توجه به رفتار رقیق‌شدن برشی پلی‌استیرن، تنش برشی موجود در حدیده موجب کاهش گرانروی آن می‌شود. کاهش گرانروی منجر به کاهش مقاومت زمینه برای رشد بیشتر سلول‌ها و در نهایت بزرگ‌تر شدن اندازه سلول‌ها و افزایش احتمال وقوع پدیده ادغام سلول‌ها می‌شود [۱۱]. از سوی دیگر، تنش برشی موجود در حدیده موجب شکسته‌شدن حباب‌های بزرگ به چند حباب کوچک‌تر می‌شود. در این حالت، سازوکار دقیق اثرگذاری تنش برشی برایندی از این دو پدیده است.

بدین منظور در این پژوهش، اثر سه پارامتر سرعت برش، اندازه نانوذرات و درصد وزنی نانوذرات سیلیکا بر مشخصه‌های اساسی اسفنج نانوکامپوزیت پلی‌استیرنی شامل چگالی اسفنج، اندازه و چگالی سلول بررسی شده است. همچنین، نتایج مربوط به نمونه‌های نانوکامپوزیت اسفنجی پلی‌استیرن با اسفنج پلی‌استیرن خالص مقایسه شد. نوآوری این کار بررسی هم‌زمان اثر سه پارامتر سرعت برش، اندازه نانوذرات سیلیکا و درصد وزنی آن بر تولید اسفنج نانوکامپوزیت پلی‌استیرنی است.

سرعت تولید هسته

سرعت هسته‌زایی در یک سامانه پلیمر - گاز بر اساس معادلات کلاسیک هسته‌زایی با معادله (۱) بیان می‌شود:

$$N_{\text{homo}} = f_0 c_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{KT}\right) \quad (1)$$

که f_0 ضریب بسامد سرعت پیوستن مولکول گاز به یک هسته بحرانی، c_0 غلظت مولکول‌های گاز، $-\Delta G^*$ سد انرژی هسته‌گذاری، K ثابت بولتزمن و T دمای تولید اسفنج هستند. با وجود برش یا ناخالصی نظیر نانوذرات، انرژی آزاد گیبس هسته‌زایی متفاوت می‌شود. به عبارت بهتر، پارامترهای مربوط به برش و نانوذرات به آن اضافه می‌شود. بنابراین، سد انرژی آزاد هسته‌زایی برای تشکیل هسته بحرانی در این حالات متفاوت می‌شود. در نتیجه سرعت هسته‌زایی نسبت به حالت همگن با ضریب F تغییر می‌کند. معادله (۲) این رابطه را نشان می‌دهد:

$$N = F \times N_{\text{homo}} \quad (2)$$

در این معادله، F نسبت تغییر سرعت هسته‌زایی یا چگالی سلول با وجود تنش برشی، نانوذرات یا هر دوی آنها به حالت همگن (سامانه پلیمر - گاز) را بیان می‌کند.

در نتیجه تغییر رفتار اسفنجی‌شدن پلیمر می‌شود. با افزایش مقدار نانوسیلیکا در زمینه پلی‌استیرنی، گرانروی زمینه افزایش می‌یابد. مقدار این افزایش با کاهش اندازه نانوسیلیکا بیشتر می‌شود [۲۹]. تغییر گرانروی زمینه بر فرایند رشد و افزایش احتمال پدیده ادغام سلول‌های در حال رشد، اثرگذار است [۱۱]. گرانروی بیشتر، مقاومت بیشتری را در برابر رشد سلول‌ها ایجاد می‌کند و کاهش اندازه سلول‌ها و کسر حفره‌های خالی را سبب می‌شود [۱۱]. همچنین باید اشاره کرد، نانوذرات بر پدیده نفوذ نیز اثر می‌گذارند. وجود نانوذرات باعث کاهش حجم آزاد پلیمر و کاهش تحرک زنجیرهای پلیمری می‌شود. این امر بر دو مرحله انحلال گاز و رشد سلول‌ها اثر چشمگیری دارد.

اسفنج میکروسولولی با توزیع اندازه سلول یکنواخت یکی از نتایج افزودن نانوالیاف کربن در پژوهش‌های Shen و همکاران بود. در مقایسه با نانوآکارس و نانولوله تک‌دیواره کربنی، نانوالیاف کربن بیشترین اثر را بر بازده هسته‌گذاری در فرایند تولید اسفنج داشته است [۳۰].

زکیان و همکاران اثر نانوسیلیکا بر تولید ناپیوسته اسفنج پلی‌استیرن - کربن دی‌اکسید را بررسی کردند. آنها نشان دادند، با افزایش ۲٪ وزنی از نانوسیلیکا، متوسط چگالی سلول حدود هفت برابر افزایش و متوسط اندازه سلول‌ها تقریباً ۲/۵ برابر کاهش می‌یابد [۷]. همچنین، اصلاح سطحی نانوسیلیکا با استفاده از گروه‌های وینیلی موجب بهبود پراکنش و افزایش بیشتر چگالی سلول شد [۳۱]. در درصد وزنی معین از نانوسیلیکا، افزایش سطح ویژه نانوذرات موجب افزایش چگالی سلول شده است [۱۸]. در تولید اکستروژنی، تنش برشی از دو راه تنش برشی موجود در داخل اکسترودر و تنش برشی موجود در داخل حدیده در تعیین ساختار اسفنج مؤثر است.

تا کنون مطالعات زیادی در زمینه چگونگی اثرگذاری نیروهای برشی بر تولید اسفنج انجام نشده است و تنها تعداد محدودی از مطالعات به‌طور تجربی این مطلب را بیان کردند [۳۲، ۳۳]. تنش برشی موجود در داخل حدیده از یک سو با تغییر سازوکارهای هسته‌گذاری، تعداد سلول‌های موجود در واحد حجم را افزایش می‌دهد و از سوی دیگر با شکستن سلول‌های بزرگ به سلول‌های کوچک‌تر سبب کاهش اندازه سلول‌ها و افزایش تعداد سلول‌ها بر واحد حجم می‌شود [۳۴، ۳۵]. از سوی دیگر در جریان برشی، یک مرکز هسته‌گذاری یا یک سلول بسیار کوچک کشیده می‌شود. مقدار کشش بستگی به قطر سلول، سرعت برش، کشش سطحی و گرانروی مذاب پلیمری دارد [۳۲]. یک سلول کشیده پس از برداشتن فشار بسیار راحت‌تر منبسط می‌شود. زیرا، سطح بزرگ‌تر و شکل غیرکروی دارد. باید توجه داشت، در میدان برشی احتمال تغییر شکل ظاهری سلول از حالت کروی به شکل کشیده شده در جهت میدان برشی افزایش می‌یابد [۳۲].

جدول ۱- مشخصات پلی‌استیرن.

مقدار	خواص
۱/۰۴	چگالی (g/cm ³)
۲۰۷	M _w (kg/mol)
۲/۴	PDI
۱۱	شاخص جریان مذاب (g/10min)
۹۶۳۰۰	گرانروی (Pa/s)

جدول ۳- مشخصات نیتروژن (N₂) استفاده شده.

مقدار	خواص
۲۸/۰۱	وزن مولکولی (g)
-۲۱۰	دمای ذوب (°C)
-۱۹۵/۸	دمای جوش (°C)
۳/۴	فشار بحرانی (MPa)
۹۹/۹۹	خلوص (%)

تجربی

مواد و دستگاه‌ها

پلی‌استیرن مصرف عمومی (1540GPPS) محصول پتروشیمی تبریز (جدول ۱) به عنوان زمینه پلیمری، نانوذرات سیلیکا محصول شرکت Degussa-Evonik آلمان با مشخصات آمده در جدول ۲ به عنوان عامل هسته‌زا، گاز نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹٪ محصول شرکت آراد گاز با مشخصات درج‌شده در جدول ۳ به عنوان عامل دمش و نیز تولوئن با کد ۴۲۳۰ محصول قطران شیمی با مشخصات گفته شده در جدول ۴، مواد مصرف شده در این پژوهش هستند.

روش‌ها

ساخت نانوکامپوزیت

نمونه‌های نانوکامپوزیتی پلی‌استیرن - نانوسیلیکا با ترکیبی از روش محلولی و مذاب تهیه شدند. بدین روش که ابتدا برای هر نوع نانوذرات، محلول ۲۰٪ وزنی پلی‌استیرن در تولوئن با همزن مغناطیسی تهیه شد. هم‌زمان با آن مقدار مشخصی نانوذرات با توجه به درصد مورد نیاز نانوکامپوزیت به تولوئن اضافه شده و به وسیله همزن مکانیکی با سرعت ۱۲۰۰۰ rpm به مدت ۱ h مخلوط شد تا محلول کاملاً شفاف و یکنواختی از نانوذرات در تولوئن ایجاد شود. سپس، محلول ۲۰٪ وزنی پلی‌استیرن به محلول شفاف نانوسیلیکا اضافه شده و فرایند اختلاط محلول نانوکامپوزیتی به مدت ۱ h دیگر در همزن با

جدول ۲- مشخصات نانوذرات سیلیکا.

نوع نانوذرات	قطر ذرات (nm)	سطح ذرات (m ² /g)
ایروسیل ۲۰۰	۱۲	۲۰۰
ایروسیل ۹۰	۲۰	۹۰
ایروسیل ۵۰	۴۰	۵۰

جدول ۴- مشخصات تولوئن ۴۲۳۰.

مقدار	خواص
۰/۸۷	چگالی (g/cm ³)
۹۲/۱	وزن مولکولی
۹۹/۶	خلوص (%)

سرعت زیاد ادامه یافت. پس از آن، ظرف محتوی محلول به ظرف شیشه‌ای مسطح منتقل و داخل خشک‌کن با دمای ۹۰°C به مدت ۲۴ قرار داده شد تا تولوئن حذف شود. برای اطمینان از حذف کامل حلال و بهبود پراکنش نانوذرات در زمینه پلیمری، نانوکامپوزیت تولیدی از اکسترودر دوپیچی همسانگرد با دمای ۲۰۰°C و سرعت پیچ ۷۰ rpm عبور داده شد. تمام نمونه‌های نانوکامپوزیتی مطابق آنچه شرح داده شد، تهیه شدند.

ساخت اسفنج

برای تهیه اسفنج از اکسترودر دوپیچی همسانگرد با قطر ۱۶ mm و نسبت قطر به طول به طول ۳۰ استفاده شد. این اکسترودر دارای پنج ناحیه دمایی با طول یکسان است. دمای ناحیه اول تا پنجم به ترتیب ۱۲۰، ۱۷۰، ۱۹۰، ۱۹۰°C و ۱۹۰°C تنظیم شد. برای ایجاد فشار بیشتر دمای حدیده نیز روی ۱۷۰°C تنظیم شد. پلی‌استیرن یا نانوکامپوزیت آن از ناحیه اول وارد اکسترودر شده و تحت دما و تنش برشی به تدریج ذوب شد. در ناحیه سوم پلیمر به حالت کاملاً مذاب درآمد. گاز نیتروژن با فشار ثابت ۴۰ bar از ابتدای ناحیه چهارم وارد اکسترودر شد و زیر تنش‌های موجود در داخل اکسترودر با مذاب مخلوط شده و در ناحیه پنجم به شکل محلول کاملاً تک‌فاز درآمد. با عبور محلول از حدیده، فشار سامانه به فشار اتمسفر کاهش یافت و هسته‌گذاری و رشد سلول‌ها انجام شد. بلافاصله پس از خروج از حدیده، مذاب به داخل حمام اتیلن گلیکول با دمای ثابت ۸°C منتقل شده و ساختار اسفنج تثبیت شد. شکل ۲ نقشه استفاده شده در سامانه تولید اسفنج

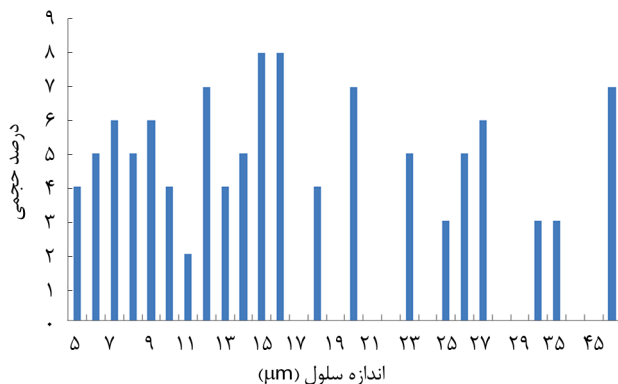
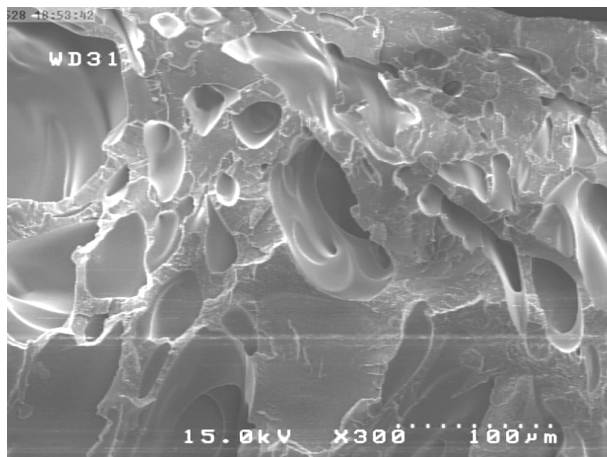
$$V_f = 1 - \frac{\rho_f}{\rho} \quad (4)$$

در این معادله، ρ_f چگالی اسفنج پلیمری و ρ چگالی نمونه پلیمری اسفنج نشده است. همچنین، متوسط اندازه سلول از متوسط قطر ۴۰ سلول موجود در هر تصویر معین شد.

نتایج و بحث

اثر سرعت برش و نانوذرات بر چگالی سلول اسفنج

شکل‌های ۳ تا ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی نمونه پلی‌استیرن اسفنجی شده در سه سرعت برش متفاوت را نشان می‌دهد. همان‌طور که از تصاویر قابل مشاهده است، با افزایش سرعت برش در حدیده، تعداد سلول‌ها افزایش یافته و اندازه آنها کوچک‌تر شده است. همچنین، با افزایش سرعت برش یکنواختی بیشتری برای اندازه سلول‌های ایجاد شده در اسفنج حاصل شده است. از



شکل ۳- پلی‌استیرن خالص اسفنج شده با سرعت برش کم.



شکل ۲- نقشه پیچ سامانه تولید اسفنج اکستروژنی.

را نشان می‌دهد. این عمل برای سه سرعت پیچ مختلف ۱۰، ۸ و ۱۲ rpm و تمام نمونه‌ها انجام شد.

اندازه‌گیری چگالی اسفنج

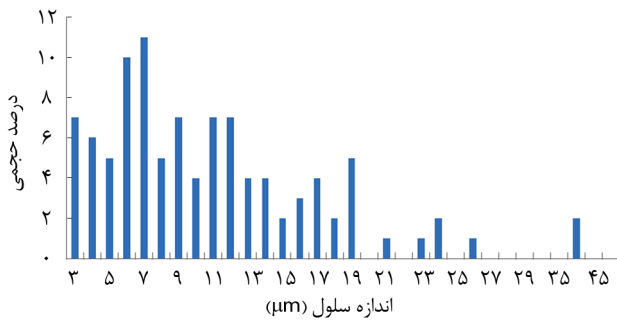
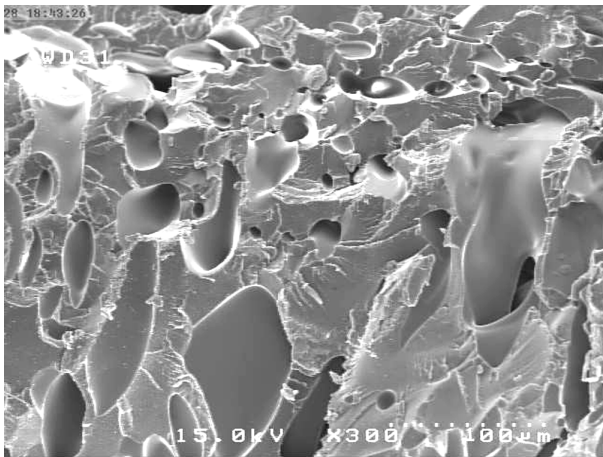
چگالی نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM D2395 اندازه‌گیری شد. این روش که ویژه اندازه‌گیری چگالی چوب است، می‌تواند برای اندازه‌گیری چگالی نمونه‌های اسفنج شده نیز با دقت بسیار خوبی استفاده شود. براساس این استاندارد، برای اندازه‌گیری چگالی از یک بشر آب مقطر، یک سوزن و یک ترازوی رقمی با دقت ۰/۰۰۱ g استفاده شد. در این حالت، ظرف محتوی آب مقطر با چگالی ۱ g/cm³ روی ترازو قرار گرفته و ترازو صفر می‌شود. سپس، نمونه اسفنج شده به کمک یک سوزن در ظرف محتوی آب غوطه‌ور می‌شود، به‌طوری که هیچ تماسی با دیواره‌های ظرف نداشته باشد. مقدار وزنی که ترازو نشان می‌دهد، برابر با وزن آب جابه‌جا شده و به بیان دیگر حجم نمونه است. با داشتن وزن نمونه و حجم آن و با توجه به اینکه حجم سوزن صرف‌نظرکردنی است، می‌توان چگالی نمونه‌ها را با دقت مناسب معین کرد.

تعیین چگالی و اندازه سلول اسفنج

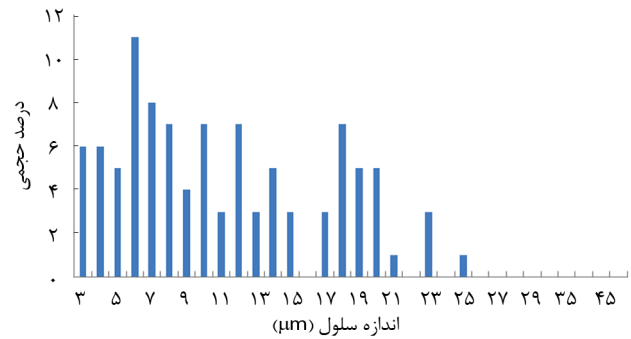
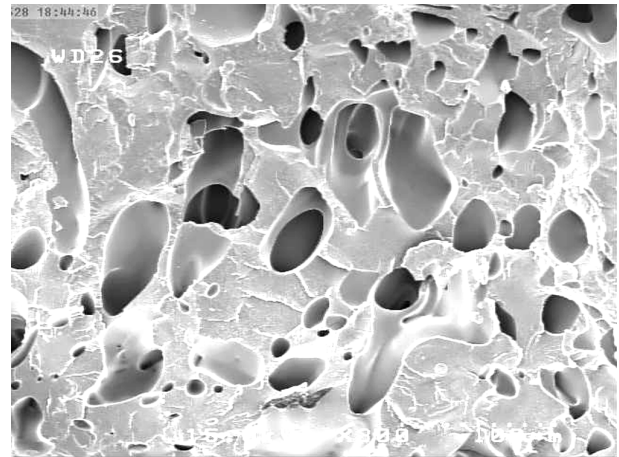
برای تعیین چگالی و اندازه سلول، اسفنج تهیه شده به مدت ۳۰ min در نیتروژن مایع قرارگرفت تا اسفنج انعطاف‌پذیر به شکل کاملاً شکننده تبدیل شود. سپس، به وسیله پنس نمونه‌ها از مقطع عرضی شکسته و با دستگاه پوشش‌دهی با طلا سطح عرضی آن با طلا پوشش داده شد. در نهایت، از میکروسکوپ الکترونی پویشی با بزرگ‌نمایی ۳۰۰ برابر و ولتاژ ۱۵ kV از سطح عرضی نمونه عکس‌برداری شد. چگالی سلول‌ها بر اساس نانوکامپوزیت‌های اسفنجی شده با شمارش تعداد سلول‌های موجود در یک عکس از معادله (۳) معین شد:

$$N_f = \left(\frac{n M^2}{A} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{1 - V_f} \right) \quad (3)$$

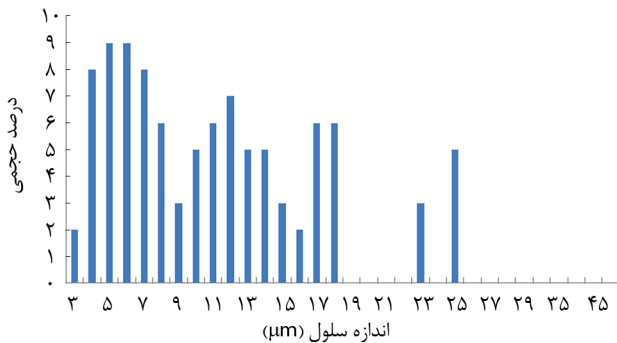
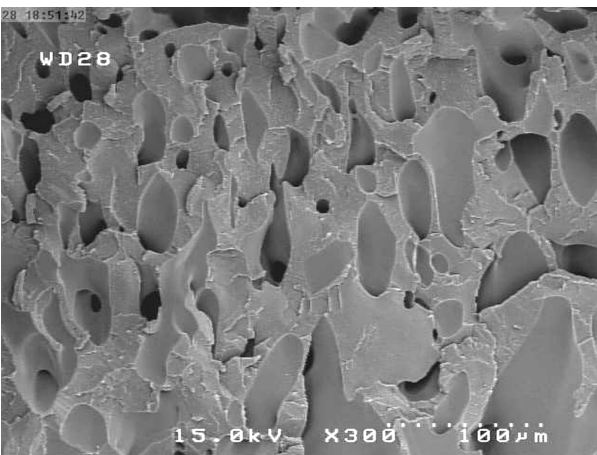
در این معادله، n تعداد سلول‌های شمارش شده در تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی، M بزرگ‌نمایی عکس، A مساحت تصویر (cm²) و V_f کسر حجمی سلول‌هاست که با معادله (۴) می‌توان آن را به‌طور تقریبی محاسبه کرد:



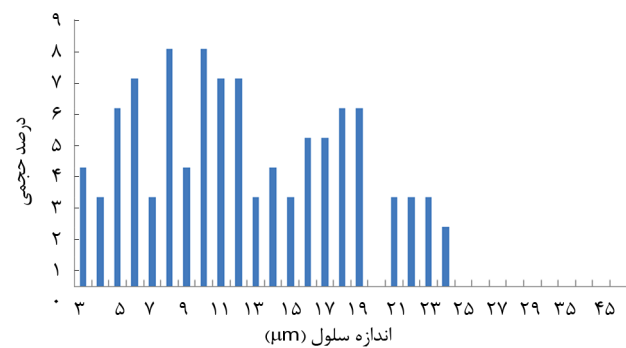
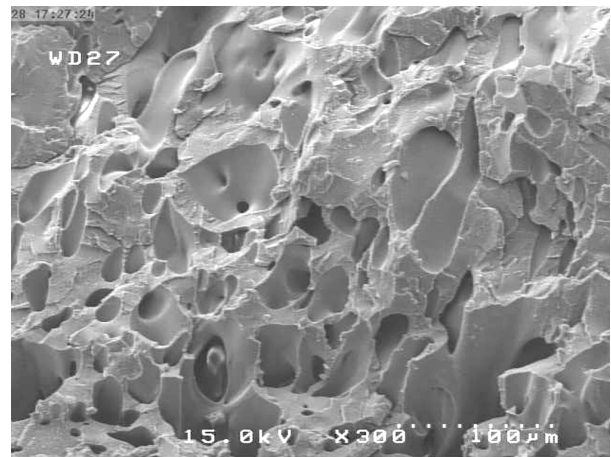
شکل ۶- نانوکامپوزیت اسفنج شده با سرعت برش کم.



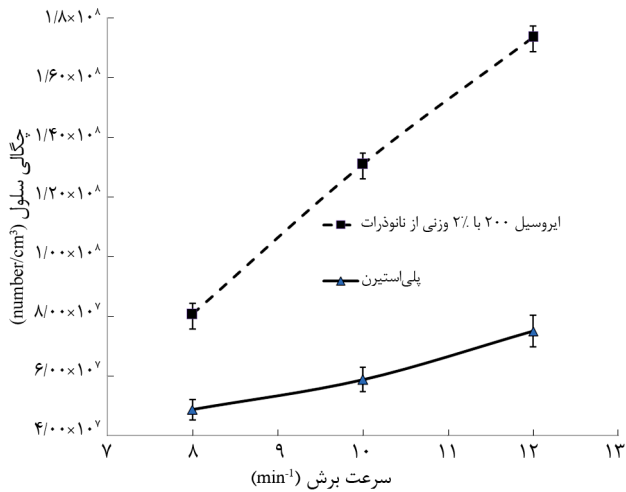
شکل ۴- پلی‌استیرن خالص اسفنج شده با سرعت برش متوسط.



شکل ۷- نانوکامپوزیت اسفنج شده با سرعت برش متوسط.



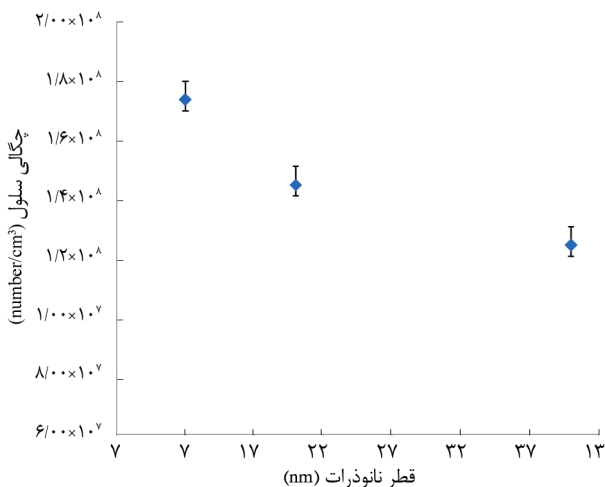
شکل ۵- پلی‌استیرن خالص اسفنج شده با سرعت برش زیاد.



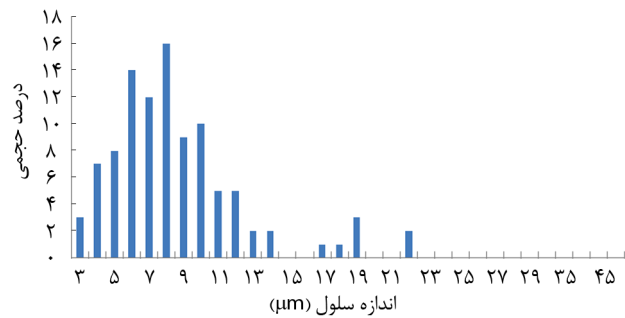
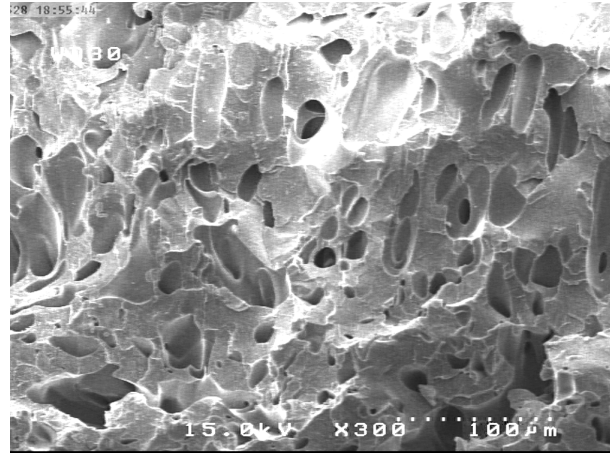
شکل ۹- اثر سرعت برش بر چگالی سلول اسفنج‌های تولید شده.

شکل ۹- اثر سرعت برش بر چگالی سلول اسفنج‌های تولید شده. افزون بر شکستن سلول‌های بزرگ‌تر به چند سلول کوچک‌تر که منجر به افزایش چگالی سلول اسفنج شده است، کشیدگی سلول‌ها نیز که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی اسفنج تثبیت شده قابل مشاهده است، به انبساط راحت‌تر سلول پس از برداشتن فشار کمک کرده است. در نتیجه، تعداد هسته‌های پایدار که امکان رشد دارند، افزایش یافته است. از سوی دیگر، اثر کاهشی سرعت برش بر گرانیوی مذاب پلیمر و کاهش مقاومت در برابر رشد نیز از عوامل ثانوی است که به‌طور غیرمستقیم در تعیین تعداد سلول‌ها بر واحد حجم اسفنج اثرگذار است و در بخش‌های بعدی بیشتر بحث می‌شود.

طبق شکل ۹ با وجود نانوسیلیکا، چگالی سلولی با ازدیاد سرعت برش از 8 min^{-1} به 12 min^{-1} ، از $8.0 \times 10^6 \text{ cell/cm}^3$ به $1.75 \times 10^6 \text{ cell/cm}^3$



شکل ۱۰- اثر اندازه نانوذرات بر چگالی سلول اسفنج‌های تولید شده.



شکل ۸- نانوکامپوزیت اسفنج شده با سرعت برش زیاد.

بهترین دلایل موجود برای این پدیده، شکست سلول‌های بزرگ‌تر یا حباب‌های بزرگ گاز به سلول‌های کوچک‌تر است. این موضوع منجر به رشد یکنواخت سلول‌ها و جلوگیری از ایجاد سلول‌های بزرگ می‌شود. از سوی دیگر، تنش مکانیکی در داخل حدیده سبب کشیدگی هسته در حال رشد می‌شود. این موضوع به پایداری بیشتر هسته و رشد سریع‌تر آن می‌انجامد.

شکل‌های ۶ تا ۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی برای نمونه‌های اسفنجی شده از نانوکامپوزیت ساخته شده با ایروسیل ۲۰۰ در غلظت ۲٪ وزنی را نشان می‌دهد. وجود نانوذرات منجر به یکنواختی بیشتر تعداد سلول‌ها و افزایش تعداد آنها در واحد حجم شد. افزایش سرعت برش نیز موجب افزایش کارایی نانوسیلیکا در کنترل‌های این پارامترها شده است.

شکل ۹ اثر سرعت برش حدیده بر چگالی سلول اسفنج پلی استیرن خالص و نانوکامپوزیت پلی استیرنی را در مجاورت ۲٪ وزنی از نانوسیلیکا با اندازه ۱۲ nm نشان می‌دهد. در این شکل خط پر، چگالی سلول اسفنج پلی استیرن خالص و خط چین چگالی سلول اسفنج نانوکامپوزیت پلی استیرنی را نشان می‌دهد. افزایش سرعت برش از 8 min^{-1} به 12 min^{-1} باعث افزایش چگالی سلول از

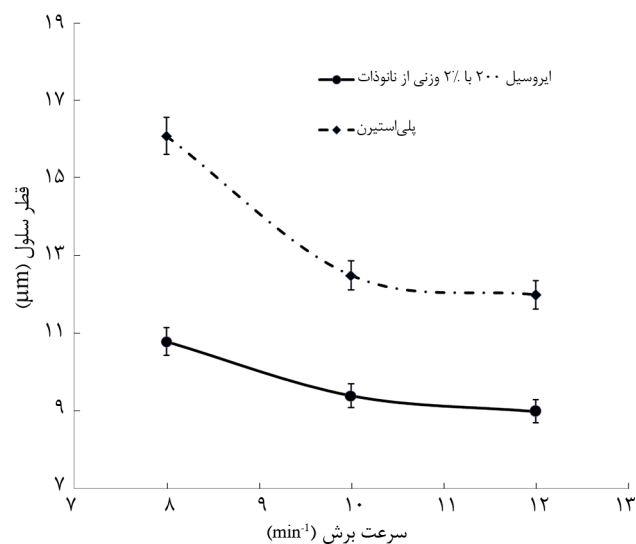
اثر سرعت برش و نانوذرات بر اندازه سلول اسفنج

شکل ۱۱ نتایج مربوط به اثر افزایش سرعت برش حدیده و وجود نانوذرات بر اندازه سلول را در اسفنج نهایی نشان می‌دهد. با تعیین اندازه سلول از تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی حاصل از نمونه‌های اسفنجی شده مشخص شد که با افزایش سرعت برش اندازه سلول کاهش می‌یابد. این روند کاهشی برای نمونه‌های اسفنجی شده از نانوکامپوزیت بیشتر است. از یک سو، با ازدیاد سرعت برش سلول‌های بزرگ‌تر به سلول‌های کوچک‌تر شکسته شده و موجب کاهش اندازه سلول می‌شوند. از سوی دیگر، افزایش سرعت برش منجر به کاهش گرانروی و در پی آن کاهش مقاومت در برابر رشد سلول می‌شود.

اگر این دو دلیل به‌طور هم‌زمان مورد توجه قرار گیرد، می‌توان گفت که با ازدیاد سرعت برش، گرانروی پلیمر کاهش و اندازه سلول افزایش یافته است. سلول‌های بزرگ‌تر نیز تحت تأثیر تنش مکانیکی وارد شده بر آن به چند سلول کوچک‌تر تبدیل شده‌اند. در نتیجه تعداد سلول‌های بیشتر با اندازه کوچک‌تر و توزیع یکنواخت‌تر حاصل شده است (به شکل‌های ۳ تا ۸ توجه شود).

با توجه به ثابت‌بودن مقدار گاز موجود در مذاب، افزایش چگالی سلول منجر به کاهش اندازه سلول می‌شود. این مطلب نیز دلیل ثانوی برای کاهش اندازه سلول با افزایش سرعت برش است که به‌طور غیرمستقیم بر مقدار آن اثرگذار است.

وجود نانوسیلیکا منجر به افزایش تعداد مراکز هسته‌گذاری شده است. در نتیجه هسته‌های پایدار بیشتری شکل گرفته و با توجه به ثابت‌بودن مقدار گاز موجود در مذاب، اندازه‌های سلول‌ها کوچک‌تر

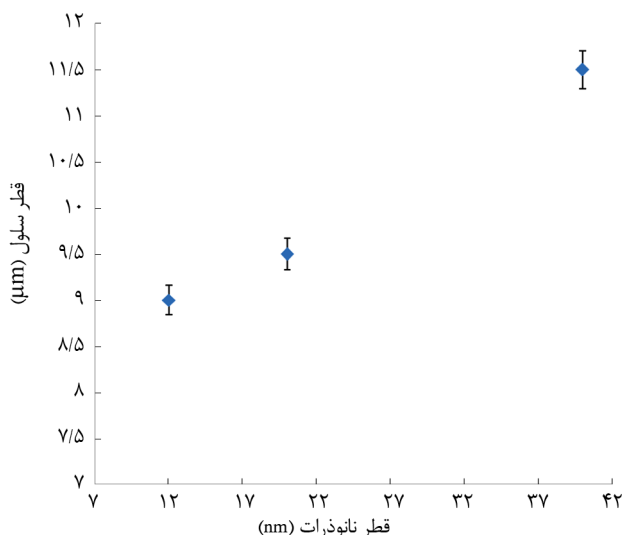


شکل ۱۱- اثر سرعت برش بر اندازه سلول اسفنج‌های تولید شده.

افزایش یافته است. این موضوع را می‌توان ناشی از اثر محسوس نانوذرات بر مقدار هسته‌زایی دانست. وجود نانوسیلیکا در مذاب پلی‌استیرن به عنوان عامل هسته‌زا در فرایند تولید اسفنج عمل می‌کند. یعنی هنگام ایجاد حالت دوفازی ذرات گاز به سطح نانوسیلیکا پیوسته و در آن نقطه هسته ایجاد می‌شود. با این کار، مراکز هسته‌گذاری هدایت و کنترل می‌شوند. در نتیجه، تعداد هسته‌های مستعد رشد افزایش یافته که در نهایت سبب افزایش بیشتر شیب تغییرات چگالی سلول در مقایسه با نمونه‌های اسفنج پلی‌استیرن خالص شده است.

اثر اندازه نانوذرات بر چگالی سلول اسفنج

شکل ۱۰ اثر اندازه نانوسیلیکا بر چگالی سلول اسفنج تولید شده در سرعت برش ۱۲ min⁻¹ و غلظت ۲٪ وزنی از نانوسیلیکا را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج، در نمونه اسفنج شده با نانوسیلیکای ابروسیل ۲۰۰ (۱۲ nm) نسبت به نانوسیلیکای ابروسیل ۹۰ (۲۰ nm) چگالی سلول ۱۷٪ افزایش و برای نانوسیلیکای ابروسیل ۹۰ نسبت به نانوسیلیکای ابروسیل ۵۰ (۴۰ nm) ۱۵٪ افزایش داشته است. با کاهش اندازه نانوذرات، از یک سو سطح ویژه نانوسیلیکا افزایش یافته و سطح بیشتری از نانوسیلیکا در معرض محلول پلی‌استیرن و نیتروژن قرار می‌گیرد. بنابراین، چگالی سلول در ساختار اسفنج نهایی افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، کاهش اندازه نانوذرات منجر به افزایش تعداد نانوذرات در یک حجم معین می‌شود. افزایش تعداد نانوذرات به معنای ازدیاد تعداد مراکز هسته‌گذاری است. بنابراین با تشکیل هسته‌های اولیه بیشتر، چگالی سلول در محصول اسفنجی زیاد می‌شود.



شکل ۱۲- اثر اندازه نانوذرات بر اندازه سلول اسفنج‌های تولید شده.

جدول ۵- معیار اثرگذاری مقدار نانوسیلیکا بر هسته گذاری.

مقدار نانوسیلیکا (%wt)	۰/۱	۲	۴
معیار اثرگذاری	۱/۰۰	۲/۱۶	۱/۰۶

یافته و مراکز هسته گذاری افزایش می یابد. در نتیجه هسته های بیشتر و با اندازه های کوچک تر تشکیل می شوند. اما در پلی استیرن خالص (فاقد نانوذرات) سد انرژی هسته گذاری زیاد است. در نتیجه هسته های کمتری شکل گرفته و درصد زیادتری از گاز صرف رشد آنها می شود. از سوی دیگر، وجود نانوسیلیکا موجب افزایش گرانیوی مذاب و مقاومت در برابر رشد سلول ها شده است. در نتیجه با ازدیاد مقدار نانوسیلیکا، مقاومت موجود از سوی مذاب پلیمری برای رشد سلول

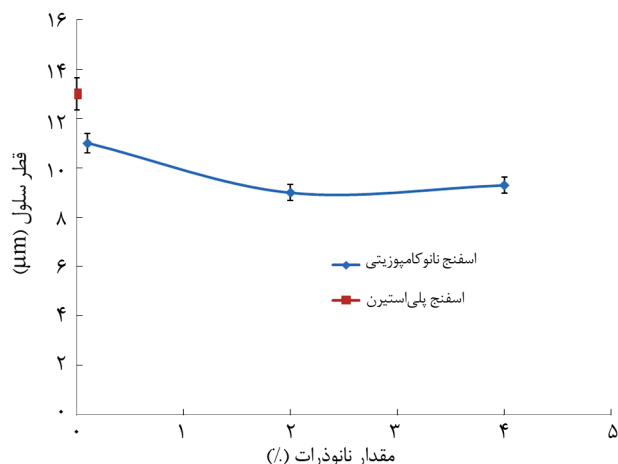
افزایش یافته و منجر به کاهش اندازه متوسط سلول ها شده است. با بیشتر شدن مقدار نانوسیلیکا از ۲٪ به ۴٪ وزنی اندازه سلول تقریباً ثابت مانده است. با افزایش مقدار نانوسیلیکا به ۴٪ وزنی، احتمال تجمع نانوذرات و تشکیل کلوخه های نانوذرات زیادت تر شد. این موضوع به توزیع نایکخواخت نانوذرات و کاهش مراکز فعال هسته گذاری انجامید. در نتیجه با وجود این که انتظار می رفت، اندازه متوسط سلول ها کاهش یابد، این اتفاق رخ نداد.

معیار اثرگذاری نانوذرات در اسفنج نانوکامپوزیتی

معیار اثرگذاری نانوذرات بر چگالی سلول را با عامل نسبت هسته گذاری می توان معین کرد. در واقع این عامل ابزاری کیفی برای بیان انحراف نظریه کلاسیک از واقعیت است. جدول ۵ معیار اثرگذاری مقدار نانوذرات بر هسته گذاری برای نانوکامپوزیت حاصل از نانوسیلیکای ۱۲ نانومتری را در سرعت برش 12 min^{-1} نشان می دهد. در این حالت، معیار اثرگذاری عبارت از نسبت چگالی سلول اسفنج نانوکامپوزیتی به چگالی سلول اسفنج نانوکامپوزیتی ۰/۱٪ وزنی است. وقتی مقدار نانوسیلیکا از ۰/۱٪ وزنی به ۲٪ وزنی افزایش یافت، این معیار به بیشترین مقدار یعنی ۲/۱۶ رسیده است. جدول ۶ معیار اثرگذاری اندازه نانوذرات بر هسته گذاری برای نانوکامپوزیت حاصل از ۲٪ وزنی نانوذرات را در سرعت برش 12 min^{-1} نشان می دهد. در این حالت، معیار اثرگذاری عبارت از

جدول ۶- معیار اثرگذاری اندازه نانوسیلیکا بر هسته گذاری

اندازه نانوسیلیکا (nm)	۱۲	۲۰	۴۰
معیار اثرگذاری	۱/۰۰	۰/۸۳	۰/۷۲



شکل ۱۳- اثر مقدار نانوذرات بر اندازه سلول اسفنج های تولید شده.

شده است. همچنین، افزودن نانوسیلیکا باعث افزایش گرانیوی مذاب، ازدیاد مقاومت در برابر رشد و فروپاشی هسته های ناپایدارتر شده است. بنابراین در یک حجم گاز معین، وجود نانوذرات باعث کاهش اندازه سلول شده است.

اثر اندازه نانوذرات بر اندازه سلول اسفنج نانوکامپوزیتی

شکل ۱۲ اثر اندازه نانوسیلیکا بر اندازه سلول را در نمونه های اسفنج نانوکامپوزیتی با ۲٪ وزنی نانوسیلیکا نشان می دهد. نتایج نشان داد، با کاهش اندازه نانوسیلیکا از ۴۰ nm به ۱۲ nm، اندازه متوسط سلول ها از $11.5 \mu\text{m}$ به $9 \mu\text{m}$ کاهش یافته است. دلیل این مطلب را می توان این طور بیان کرد که در مقداری ثابت از نانوذرات (مقدار ثابت ۲٪ وزنی) و نیز در شرایط ثابت فرایند (سرعت برش و دمای ثابت) با کاهش قطر نانوذرات سطح بیشتری از نانوذرات در مجاورت عامل دمش قرار می گیرد. به عبارت بهتر، تعداد نانوذرات موجود در سامانه زیاد می شود. افزایش تعداد نانوذرات به معنای ازدیاد مراکز هسته گذاری است. در نتیجه، افزایش مراکز هسته گذاری باعث بیشتر شدن تعداد سلول های ایجاد شده بر واحد حجم شده است. با توجه به ثابت بودن مقدار گاز موجود در مذاب، افزایش چگالی سلول منجر به کاهش اندازه سلول ها شده است.

اثر مقدار نانوذرات بر اندازه سلول اسفنج نانوکامپوزیتی

شکل ۱۳ اثر مقدار نانوذرات بر اندازه سلول اسفنج نانوکامپوزیتی ابروسیل ۲۰۰ را نشان می دهد. در سرعت برش یکسان، با افزایش مقدار نانوذرات از ۰/۱٪ وزنی به ۲٪ وزنی، اندازه متوسط سلول ها از $11 \mu\text{m}$ به $9 \mu\text{m}$ کاهش می یابد.

در واقع با افزایش مقدار نانوسیلیکا، سد انرژی هسته گذاری کاهش

جدول ۷- معیار اثرگذاری سرعت برش و نانوسیلیکا بر هسته‌گذاری.

معیار اثرگذاری سرعت برش و نانوسیلیکا هم‌زمان	معیار اثرگذاری نانوسیلیکا	معیار اثرگذاری سرعت برش	سرعت برش (min^{-1})
۱/۶۷	۱/۶۷	۱/۰۰	۸
۲/۷۱	۲/۲۴	۱/۲۱	۱۰
۳/۶۰	۲/۲۳	۱/۶۱	۱۲

این تشریح شد، بر چگالی سلول اثر می‌گذارند. نکته مهم نقش بیشتر نانوسیلیکا نسبت به سرعت برش در تعیین چگالی سلول است. مشاهده شده است که با بیشتر شدن سرعت برش به 12 min^{-1} و استفاده از ۲٪ وزنی نانوسیلیکای ۱۲ nm، افزایش ۳۶۰٪ چگالی سلول حاصل شده است.

نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد، تنش برشی و نیرو وجود نانوذرات بر تولید اکستروژنی اسفنج اثرگذارند. افزایش تنش برشی با کاهش گرانیوی مذاب و شکستن سلول‌های بزرگ به چند سلول کوچک‌تر، ساختار نهایی اسفنج (چگالی و اندازه سلول) را تغییر می‌دهد. وجود نانوسیلیکا نیز در تعیین ساختار نهایی اسفنج اثرگذار است. اندازه و مقدار نانوسیلیکا دو پارامتر مهم هستند که در این پژوهش بررسی شدند و نشان داده شد، با کوچک‌تر شدن اندازه نانوسیلیکا از ۴۰ nm به ۱۲ nm، چگالی سلول از $1.24 \times 10^8 \text{ cell/cm}^3$ به $1.73 \times 10^8 \text{ cell/cm}^3$ افزایش و متوسط اندازه سلول از $11.5 \mu\text{m}$ به $9 \mu\text{m}$ کاهش یافته است. همچنین، در بین مقادیر مختلف نانوسیلیکا (۰/۱، ۲ و ۴٪ وزنی) اسفنج حاوی ۲٪ وزنی از نانوسیلیکا دارای بیشترین چگالی سلول شده است. دلیل این موضوع نیز وجود نانوذرات سیلیکا به عنوان مراکز هسته‌گذاری و تسهیل ایجاد هسته بوده است.

نسبت چگالی سلول اسفنج نانوکامپوزیتی با اندازه معین به چگالی سلول اسفنج نانوکامپوزیتی حاصل از نانوسیلیکای ۱۲ نانومتری است. مشاهده شد، با افزایش اندازه نانوسیلیکا از ۱۲ nm به ۴۰ nm این معیار ۲۸٪ کاهش یافته است. یعنی هر چه اندازه نانوذرات کوچک‌تر باشد، تعداد سلول بیشتری بر واحد حجم ایجاد می‌شود.

جدول ۷ معیار اثرگذاری سرعت برش و نانوذرات را بر هسته‌گذاری نشان می‌دهد. در این حالت، معیار اثرگذاری سرعت برش عبارت از نسبت چگالی سلول اسفنج پلی‌استیرنی در سرعت برش معین به چگالی سلول اسفنج پلی‌استیرن خالص در سرعت برش 8 min^{-1} است. افزایش ۵۰ درصد سرعت برش از 8 min^{-1} به 12 min^{-1} باعث افزایش ۶۱٪ چگالی سلول و کاهش ۱۸٪ اندازه متوسط سلول‌ها شده است. همچنین گفتنی است، با افزایش سرعت برش این معیار افزایش می‌یابد.

معیار اثرگذاری نانوسیلیکا عبارت از نسبت چگالی سلول اسفنج نانوکامپوزیتی (۲٪ وزنی نانوسیلیکای ۱۲ nm) به چگالی سلول اسفنج پلی‌استیرن خالص در همان سرعت برش است. در تمام حالت‌ها، وجود نانوسیلیکا منجر به افزایش معیار اثرگذاری و در نتیجه تعداد سلول‌های ایجاد شده بر واحد حجم شده است.

بالاخره معیار اثرگذاری سرعت برش و نانوسیلیکا به‌طور هم‌زمان عبارت از نسبت چگالی سلول اسفنج نانوکامپوزیتی (۲٪ وزنی نانوسیلیکای ۱۲ nm) به چگالی سلول اسفنج پلی‌استیرن خالص در سرعت برش 8 min^{-1} است. با توجه به جدول ۷، سرعت برش و نانوسیلیکا هر یک به‌طور جداگانه و به دلایل مختلف که پیش از

مراجع

- Enayati M.S., Famili M.H.N., and Janani H., Production of Polystyrene Open-Celled Microcellular Foam in Batch Process by Super Critical CO_2 , *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **23**, 223-234, 2010.
- 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. (In Persian)*, **22**, 209-215, 2009.

3. Nigel J.M., Modeling the Dynamic Crushing of Closed-Cell Polyethylene and Polystyrene Foams, *J. Cell. Plast.*, **47**, 173-197, 2011.
4. Park C.B., Behraves A.H., and Venter R.D., Low Density Microcellular Foam Processing in Extrusion Using CO₂, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 1812-1823, 1998.
5. Jin-Biao B., Tao L., Ling Z., and Guo-Hua H., A Two-Step Depressurization Batch Process for the Formation of Bi-Modal Cell Structure Polystyrene Foams Using SCCO₂, *J. Supercrit. Fluid.*, **55**, 1104-1114, 2011.
6. Ming J., Li H., Wei G., Lijie D., Haian X., and Chuanxi X., Enhancement of Polymer Foam Quality by Modifying Structural and Decomposition Characteristics of Chemical Blowing Agent, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **51**, 263-267, 2012.
7. 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. (In Persian)*, **25**, 231-240, 2012.
8. 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.
9. Xiangmin H., Changchun Z., James L., Kurt W.K., and David L.T., Effect of Die Temperature on the Morphology of Microcellular Foams, *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 1206-1220, 2003.
10. Lee C., Sheth H., and Xiang W., Effects of Shear Stress and Pressure Drop Rate on Microcellular Foaming Process, *J. Cell. Plast.*, **37**, 353-363, 2001.
11. Matuana L.M., Faruk O., and Diaz C.A., Cell Morphology of Extrusion Foamed Poly(lactic acid) Using Endothermic Chemical Foaming Agent, *Bioresource Technol.*, **100**, 5947-5954, 2009.
12. Han C.D. and Yoo H.J., Studies on Structural Foam Processing. IV. Bubble Growth During Mold Filling, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 518-533, 1981.
13. 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.
14. Zhai W., Wu L., Yu J., Ma W., and He J., Heterogeneous Nucleation Uniformizing Cell Size Distribution in Microcellular Nanocomposites Foams, *Polymer*, **47**, 7580-7589, 2006.
15. McClurg R.B., Design Criteria for Ideal Foam Nucleating Agents, *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 5779-5786, 2004.
16. Kim S.G., Leung S.N., Park C.B., and Sain M., The Effect of Dispersed Elastomer Particle Size on Heterogeneous Nucleation of TPO with N₂ Foaming, *Chem. Eng. Sci.*, **66**, 3675-3686, 2011.
17. Fletcher N.H., Size Effect in Heterogeneous Nucleation, *J. Chem. Phys.*, **29**, 572-576, 1958.
18. 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**, 284-2856, 2011.
19. Kerem G., Limeng C., Linda S.S., and Rahmi O., Influence of Nanoparticle Surface Chemistry and Size on Supercritical Carbon Dioxide Processed Nanocomposite Foam Morphology, *J. Supercrit. Fluid.*, **51**, 420-427, 2010.
20. Guo Z., Yang J., Wingert M.J., Tomasko D.L., Lee L.J., and Daniel T., Comparison of Carbon Nanofibers and Activated Carbon on Carbon Dioxide Foaming of Polystyrene, *J. Cell. Plast.*, **44**, 453-468, 2008.
21. 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**, 1263-1275, 2003.
22. Tsimliaraki 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, lactic acid) Nanocomposites, *J. Supercrit. Fluid.*, **57**, 278-287, 2011.
23. Kumar V. and Suh N., A Process for Making of Microcellular Thermoplastic Parts., *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1323-1329, 1990.
24. Di Y., Iannace S., Di M.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.
25. Lee L. J., Zeng C., Cao X., Han X., Shen J., and Xu G., Polymer Nanocomposite Foam, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 2344-2363, 2005.
26. Colton J.S. and Suh N.P., The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additives: Part II: Experimental Observations, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 493-499, 1987.
27. Colton J.S. and Suh N.P., Nucleation of Microcellular Foam: Theory and Practice, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 500-503, 1987.

28. Lee M., Lee B., and Choi K., Foam Compositions of Polyvinyl Chloride Nanocomposites, *PCT Int. Appl.*, Wo, **74**, 2004.
29. Mortezaei M., Famili M.H.N., and Kokabi M., The Role of Interfacial Interactions on the Glass Transition and Viscoelastic Properties of Silica/Polystyrene Nanocomposite, *Compos. Sci. Technol.*, **71**, 1023-1182, 2011.
30. Shen J., Zeng C., and Lee L.J., Synthesis of Polystyrene-Carbon Nanofibers Nanocomposite Foams, *Polymer*, **46**, 5218-5224, 2005.
31. 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. (In Persian)* **25**, 393-404, 2013.
32. Lee C., Xiang W., Rich S., and Kent B., Shear Stress Nucleation Microcellular Foaming Process, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1151-1158, 2002.
33. Guo M.C. and Peng Y.C., Study of Shear Nucleation Theory in Continuous Microcellular Foam Extrusion, *Polym. Test.*, **22**, 705-709, 2003.
34. Lee S.T., Shear Effects on Thermoplastic Foam Nucleation, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 418-422, 1993.
35. Lee S.T., *Foam Extrusion*, Thecnomic, Lancaster, 125-142, 2000.