



بررسی تجربی دینامیک فوم شدن و ریزساختار سلولی نانوکامپوزیت‌های پلی-استایرن/نانوسیلیکا/نرمال پنتان

مهدی زارعی¹، مصطفی رضائی^{2*}، مصطفی صالحی³

1- کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

2- استاد، مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

3- دکتری تخصصی، مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

* تبریز، کد پستی 51335-1996، rezaei@sut.ac.ir

چکیده

اطلاعات مقاله

دریافت: 96/10/02

پذیرش: 96/12/22

کلیدواژگان:

دینامیک فوم شدن

نانوکامپوزیت‌های پلی‌استایرن/نانوسیلیکا

نرمال پنتان

دانسیته سلولی

رشد حباب

در این تحقیق دینامیک فوم شدن و ریزساختار سلولی پلی‌استایرن و نانوکامپوزیت‌های پلی‌استایرن/نانوسیلیکا حاوی عامل فوم‌زای نرمال پنتان مورد ارزیابی قرار گرفت. برای بررسی دقیق نحوه ایجاد و رشد حباب‌ها در نمونه‌ها از مشاهدات مستقیم تصویربرداری میکروسکوپی درجا استفاده شده و فرآیند فوم شدن آن‌ها در سیستم ناپیوسته بررسی گردید. نانوکامپوزیت‌ها به روش اختلاط محلولی تهیه گردیدند و رفتار رئولوژیکی آنها توسط آزمون رئومتر ارزیابی شدند. برای تعیین کشش سطحی نمونه‌ها از آزمون زاویه تماس استفاده گردید. حضور نانوذرات سیلیکا منجر به کاهش زاویه تماس و افزایش کشش سطحی نمونه‌ها گردید. برای بررسی دینامیک فوم شدن نمونه‌ها، فیلم‌هایی به ضخامت 200 میکرومتر درون محفظه دما و فشار بالا با نرمال پنتان اشباع گردیدند و مقدار عامل فوم‌زای یکسانی در همه نمونه‌ها وارد شد. دینامیک فوم شدن توسط سامانه طراحی شده مورد مطالعه قرار گرفت. اثر دما بر روی دینامیک فوم شدن نمونه‌ها که همگی حاوی 3% وزنی نرمال پنتان بودند، بررسی گردید. با وجود این که نرخ هسته‌گذاری و رشد حباب در نمونه‌ها با افزایش دما از 140 °C به 160 °C، تقریباً دو برابر گردید، اما توزیع اندازه‌ی سلولی پهن‌تری مشاهده شد. در نمونه‌های نانوکامپوزیتی، هسته‌گذاری نسبت به پلی-استایرن افزایش یافته و زمان شروع هسته‌گذاری کاهش یافته است. با افزایش مقدار گاز نرمال پنتان در نمونه‌ها به 5% وزنی، میزان هسته‌گذاری در نمونه‌های نانوکامپوزیتی مختلف نسبت به پلی‌استایرن افزایش چشمگیری یافت. برای بررسی ریزساختار نهایی نمونه‌ها، تصاویر SEM تهیه شد و نتایج نشان داد که نانوذرات سیلیکا، ریزساختار نهایی سلول‌ها را یکنواخت‌تر کرده است.

Experimental Investigation on the Foaming Dynamics and Cell Microstructure of Polystyrene/Nanosilica/n-Pentane Nanocomposites

Mehdi Zarei¹, Mostafa Rezaei^{1*}, Mostafa Salehi¹

1- Institute of Polymeric Materials, Department of Polymer Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

* P.O. Box 51335-1996, Tabriz, Iran, rezaei@sut.ac.ir

Keywords

Foaming dynamics
Polystyrene/nanosilica
nanocomposites
N-Pentane
Cell density
Bubble growth

Abstract

In this study the foaming dynamics and cell microstructure of polystyrene (PS) and polystyrene/nanosilica nanocomposites containing n-pentane foaming agent were investigated. In order to evaluate the nucleation and growth of bubbles in samples, in-situ microscopic observation method was used, and their foaming process in a discontinuous system was investigated. Nanocomposites were prepared by solution mixing method and their rheological properties were determined by rheological test. The contact angle method was used surface tension measurements. Incorporating of nanosilica into PS matrix decreased the contact angle and increased the surface tension of the samples. In order to investigate the foaming dynamics of samples, sheets with thickness of 200 μm were saturated in a high temperature and pressure chamber. Foaming dynamics was studied by the designed system. The temperature effect on the foaming dynamics was investigated in the samples containing of 3 %wt. n-pentane. Although the nucleation and growth rate of bubbles with temperature increasing from 140 to 160 °C has almost been doubled, but broader cell size distribution was observed. In nanocomposite samples the nucleation has been increased compared to polystyrene, and the onset of nucleation has been dropped. By increasing n-pentane content to 5 %wt., the nucleation in nanocomposite samples was significantly increased compared to polystyrene. For further investigation of the final microstructure of foams, scanning electron microscopy (SEM) images were prepared and the results showed that silica nanoparticles have generated more uniform cells in the final microstructure.

Please cite this article using:

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

Zarei, M., Rezaei, M. and Salehi, M., "Experimental Investigation on the Foaming Dynamics and Cell Microstructure of Polystyrene/Nanosilica/n-Pentane", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 05, No. 02, pp. 289-301, 2018.

1- مقدمه

فرآیند تشکیل و رشد حباب‌ها را در فوم‌ها مطالعه کرد. فرآیند فوم شدن در سه مرحله اتفاق می‌افتد؛ مهمترین مرحله‌ی آن، هسته‌گذاری سلول می‌باشد [15-17]. همزمان با هسته‌گذاری، رشد سلول‌ها اتفاق می‌افتد. پارامترهای ویسکوزیته، ضریب نفوذ، غلظت گاز و تعداد حباب‌های تشکیل شده، در دینامیک رشد حباب‌ها مؤثر هستند. یکی از پارامترهای مهم و مؤثر بر پدیده رشد حباب، ضریب نفوذ گاز در زمینه پلیمری می‌باشد. با افزایش ضریب نفوذ، نرخ نفوذ گاز به درون حباب بیشتر می‌شود؛ بنابراین حباب با نرخ بیشتری رشد کرده و سریع‌تر به اندازه‌ی نهایی خود می‌رسد. وجود گاز بیشتر یا همان غلظت گاز، باعث کاهش سد انرژی برای هسته‌گذاری شده و حباب‌های بیشتری تولید می‌کند؛ همچنین، نیروی محرکه‌ی بیشتری برای نفوذ ایجاد کرده و ضریب نفوذ افزایش می‌یابد. برای درک بهتر نقش رئولوژی در فوم شدن، مطابق رابطه 1 مدل ساده‌ای را می‌توان برای رشد حباب‌ها ارائه کرد. در این مدل، تغییرات شعاع حباب با اختلاف فشار داخل و بیرون حباب متناسب است و با ویسکوزیته‌ی پلیمر نیز نسبت عکس دارد؛ به این معنی که با افزایش ویسکوزیته در نمونه‌ها نرخ رشد حباب (تغییرات شعاع حباب با زمان) کاهش خواهد یافت. همچنین، با افزایش کشش سطحی در نمونه‌ها، تغییرات شعاع حباب با زمان کاهش پیدا خواهد کرد [18-22].

$$\frac{dR}{dt} = \frac{R}{4\eta} (P_D - P_C - \frac{2\gamma}{R}) \quad (1)$$

از طرف دیگر با افزودن نانوذرات با انرژی سطحی بالا به ماتریس پلیمر، ویسکوزیته‌ی و کشش سطحی آن افزایش می‌یابد. علاوه بر این، به خاطر افزایش میزان هسته‌گذاری در نمونه‌های حاوی نانوذرات، میزان گاز فوم‌زای در دسترس برای هر حباب کم شده و در پی آن، اختلاف فشار داخل و بیرون حباب کاهش می‌یابد. افزایش کشش سطحی و ویسکوزیته ماتریس پلیمری و کاهش اختلاف فشار درون و بیرون حباب هر سه باعث کاهش میزان رشد حباب در نمونه‌ها می‌شوند. در نتیجه، با افزودن نانوذرات، تغییرات شعاع حباب با زمان کمتر می‌شود. یکی از موارد بسیار تأثیرگذار در خواص فوم‌های پلیمری، دانسیته سلولی آن‌ها می‌باشد. هرچه میزان دانسیته سلولی بیشتر شود، اندازه سلول‌های تشکیل شده کوچکتر خواهد بود. پس افزودن نانوذرات، هم تعداد حباب‌ها را افزایش داده و هم اینکه میزان رشد حباب‌ها را کنترل می‌نماید. در نهایت، با ادامه‌ی رشد حباب‌های در حال انبساط، حباب‌ها با یکدیگر تماس پیدا می‌کنند و به هم چسبیدگی اتفاق می‌افتد [23-25]. مطالعات در این زمینه، با فناوری مشاهده‌ی مستقیم به دو صورت فرآیند پیوسته و ناپیوسته انجام می‌گیرد، که در ادامه به این موضوع پرداخته می‌شود.

مطالعات در زمینه‌ی دینامیک فوم شدن توسط گروه تحقیقاتی تاکی و همچنین، توسط گروه تحقیقاتی پارک با گازهای نیتروژن و دی‌اکسید کربن به دو صورت فرآیند پیوسته و ناپیوسته انجام شده است؛ اما، مطالعات بسیار اندکی در رابطه با دینامیک انبساط پلی‌استایرن توسط گاز نرمال پنتان وجود دارد. سالجوا و همکاران در سال 2006، دینامیک فوم شدن ذرات پلی-استایرن را به صورت فرآیند ناپیوسته بررسی کرده‌اند؛ که در این تحقیق با افزایش مدت زمان اشباع شدن، مقدار نرمال پنتان حل شده در ذرات پلی-استایرن افزایش یافته و نسبت انبساط ذرات افزایش یافته است. با افزایش دما، نرخ فوم شدن ذرات پلی‌استایرن کاهش یافته و نسبت انبساط نیز کم شده است. در این مطالعه، نمونه‌ها به صورت ذرات پلی‌استایرن قابل انبساط مورد استفاده قرار گرفته و از افزودنی‌هایی همچون نانوذرات استفاده نشده

فوم‌های پلیمری دارای ساختار سلولی هستند و به خاطر وزن سبک و خواص ویژه‌ی خود به طور گسترده در کاربردهایی همچون، صنایع ساختمان، عایق-کاری، بسته‌بندی و صنایع خودرو استفاده می‌شوند. برای بهره‌گیری بیشتر از فوم‌های پلیمری، باید خواص این مواد را بهبود بخشید. فوم‌های پلیمری با چگالی سلولی زیاد و توزیع یکنواخت اندازه‌ی سلول‌ها، از خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب، شامل انعطاف‌پذیری، ضربه‌پذیری، استحکام شکست، عمر خستگی و ویژگیهای عایق گرمایی و صوتی خوبی برخوردارند [1-5]. برای افزایش استحکام فوم‌ها، بدون در نظر گرفتن وزن سبک آن‌ها، دو روش وجود دارد: (1) تهیه فوم‌هایی با متوسط اندازه‌ی سلولی پایین و توزیع اندازه‌ی سلولی باریک و (2) استفاده از نانوذرات مختلف در تهیه فوم‌های نانوکامپوزیتی، که همراه با کاهش متوسط اندازه‌ی سلول‌ها و بدون کاهش دانسیته‌ی فوم می‌باشد [6-9]. توزیع غیریکنواخت دما، فشار و غلظت گاز فوم کننده در ماتریس پلیمر، همچنین، بروز فرآیند هسته‌گذاری ثانویه، می‌تواند توزیع اندازه‌ی سلولی پهنی را ایجاد نماید [10]. نانوکامپوزیت‌های پلیمری، مواد مرکب با ماتریس پلیمری و پرکننده‌هایی با اندازه‌ی کمتر از 100 نانومتر (حداقل در یک بعد) هستند. در تهیه فوم‌ها، نانوذرات به عنوان مکان‌های هسته‌گذاری ناهمگن عمل می‌کنند و خواص رئولوژیکی ماتریس پلیمر را تحت تأثیر قرار می‌دهند. شیمی سطح نانوذرات می‌تواند به عنوان عامل کنترل کننده‌ی نحوه‌ی پخش آن‌ها در ماتریس فوم و توزیع اندازه‌ی سلولی عمل نموده و با پایین آوردن سد انرژی فعال‌سازی برای هسته‌گذاری حباب-ها، ساختار و دانسیته‌ی فوم را تغییر دهد [6,11,12].

عوامل فوم‌زای مختلفی در تولید فوم‌های پلیمری استفاده می‌شوند. انتخاب عامل فوم‌زا، عمدتاً به مواد پایه فوم و فرآیند فوم شدن وابسته می‌باشد. صرف نظر از نوع عامل فوم‌زا، این عوامل منبسط کننده فوم باید شرایط زیر را داشته باشند: در بلند مدت صفحات یا دانه‌های تولیدی پلیمر انبساطی امکان نگهداری را داشته، قابلیت آزاد کردن گاز فوم‌زا در محدوده‌ی دمایی و زمانی قابل کنترل را دارا بوده، اثر مخرب بر پایداری و خواص فرآیندی پلیمر نداشته، از نظر محیط زیستی ایمن و قابل قبول بوده و ارزان قیمت باشند. عوامل فوم‌زای مورد استفاده برای بیشتر پلی‌استایرن‌های انبساطی¹ تجاری، هیدروکربن‌های فرار هستند و عمدتاً نرمال پنتان یا مخلوطی از ایزومرهای پنتان که دمای جوش بین 28 تا 36 درجه‌ی سانتیگراد دارند، استفاده می‌گردند. نرمال پنتان با پلی‌استایرن در غلظت‌های پایین و حتی در دمای اتاق و فشار اتمسفری امتزاج‌پذیر است. حلالیت نرمال پنتان با افزایش وزن مولکولی پلی‌استایرن کاهش می‌یابد. اندازه‌گیری‌های چگالی در مخلوط نرمال پنتان/ پلی‌استایرن در دمای 20°C نشان می‌دهد که، برخلاف تصور قبلی که نرمال پنتان در قفس‌های مولکولی یا حجم‌های آزاد پلی‌استایرن به دام می‌افتد، در مقیاس مولکولی، به طور یکنواخت در ماتریس پلی‌استایرن حل می‌شود [13,14]. در سالهای اخیر سیالات فوق بحرانی نظیر دی‌اکسید کربن فوق بحرانی نیز در فرایند انبساط پلیمرها به کار گرفته می‌شود، ولی بهره‌برداری از این عوامل فوم‌زا که عمدتاً برای تهیه فوم‌های میکروسلولی استفاده می‌شوند، نیازمند بکارگیری تجهیزات با قابلیت کنترل فشارهای بسیار بالا است.

ساختار نهایی فوم‌ها، اطلاعات کاملی در مورد چگونگی تشکیل حباب‌ها در ساختار سلولی ارائه نمی‌دهند و برای بررسی بیشتر در مورد فوم‌ها، باید

¹EPS

2- مواد و روش‌ها

2-1- مواد مورد استفاده

در این مطالعه، از پلی‌استایرن GPPS1160، محصول پتروشیمی تبریز، به عنوان زمینه‌ی پلیمری استفاده شد. نمونه‌ی پلیمری دارای دانسیته‌ی 1.04 gcm⁻³ و شاخص جریان مذاب (g/10min) 2.5 است. نرمال‌پنتان با خلوص 99٪ محصول شرکت کارلو اریا¹، به عنوان عامل فوم‌زا مورد استفاده قرار گرفت. برای تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌ها، از تتراهیدروفوران²، محصول شرکت دایجونگ³، به عنوان حلال استفاده شد. نانوسیلیکاهای آب‌دوست مورد استفاده، از شرکت ایوانیک دگوسا⁴ تهیه گردیدند و به عنوان عامل هسته‌زا در نانوکامپوزیت‌ها به کار گرفته شدند. مشخصات نانوسیلیکاهای استفاده شده در جدول 1 آمده است. برای اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس قطرات مایع بر روی سطح جامد نیز از آب مقطر و دی‌یدومتان استفاده شده است. مشخصات کشش سطحی حلال‌های قطبی و غیرقطبی استفاده شده در این آزمون، در جدول 2 آورده شده است [29].

2-2- تجهیزات مورد استفاده

برای ارزیابی خواص رئولوژیکی مذاب پلی‌استایرن و نمونه‌های نانوکامپوزیتی، از رئومتر (Anton Paar, Austria) Physica MCR 301، در دمای 180 °C و در مد دینامیکی روبش بسامدی 1 rad/s-0.625 با کرنش 1 درصد در محدوده‌ی ویسکوالاستیک خطی، تحت محیط نیتروژن، انجام گردید. قرص‌هایی به قطر 25 mm و به ضخامت 0.2 mm با استفاده از دستگاه پرس حرارتی، مدل Brabender، برای تعیین خواص رئولوژیکی نمونه‌ها تهیه گردیدند. با توجه اینکه امکان انجام آزمون‌های رئولوژیکی بر روی نمونه‌های حاوی عامل فوم‌زای نرمال پنتان وجود نداشت، لذا انجام این آزمون در دماهای پایینتر و در شرایط نزدیک به شرایط فوم شدن نمونه‌ها میسر نگردید، و فقط برای بررسی اثر حضور نانوذرات سیلیکا بر خواص رئولوژیکی نمونه‌های نانوکامپوزیتی در مقایسه با نمونه پلی‌استایرن، این آزمون برای همه نمونه‌ها در دمای یکسان 180 درجه سانتیگراد انجام گردید.

با توجه به این که نانوذرات سیلیکا تمایل دارند به هم بچسبند و توده‌هایی از نانوذرات را تشکیل دهند، برای پخش بهتر آنها از روش امواج ماورای صوت استفاده گردید. برای استفاده از این روش، دستگاه التراسونیک مدل HD3200، ساخت شرکت BANDELIN SONOPULS به کار گرفته شد.

برای تلقیح و اشباع نمودن نمونه‌های پلی‌استایرن و پلی‌استایرن/نانوسیلیکا با گاز نرمال پنتان، از محفظه‌ی تحت فشار طراحی شده توسط این تیم پژوهشی استفاده گردید، که مشخصات دقیق آن در کارهای تحقیقاتی قبلی آورده شده است [17,19,21,27].

به منظور فوم کردن نمونه‌ها با روش افزایش سریع دما، از دستگاه محفظه‌ی داغ⁵ طراحی شده توسط این تیم پژوهشی استفاده شد. تصویر شماتیک از سامانه مطالعه دینامیک فوم شدن به روش افزایش سریع دما، در شکل 1 آورده شده است. سامانه‌ی طراحی شده، مجهز به میکروسکوپ نوری (Bell ساخت ایتالیا) و دوربین دیجیتال پرسرعت (Bell ساخت ایتالیا)، با قابلیت اتصال به رایانه بوده و تصویربرداری از فرآیند فوم شدن نمونه‌ها در

است [26]. فامیلی و همکاران در سال 2010، اثر نانوذرات بر روی سیستم اسفنجی پلیمر/نانوذره را در حضور گاز کربن‌دی‌اکسید بررسی کرده‌اند. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که، با افزایش درصد عامل هسته‌زا، میزان هسته‌گذاری افزایش یافته است؛ همچنین، با ریزتر شدن عامل هسته‌زا در مکان‌های هسته‌گذاری یکسان، میزان هسته‌گذاری کاهش یافته است. در این بررسی، با وجود این که از گاز کربن‌دی‌اکسید استفاده شده است، نمونه‌ها به صورت دینامیکی مورد مطالعه قرار نگرفته و با استفاده از تصاویر SEM نتایج گزارش شده است [27]. عظیمی و همکاران در سال 2011، دینامیک فوم شدن ذرات کopolymer استایرن-متیل‌متاکریلات را در حالت ناپیوسته با استفاده از روش کاهش فشار مطالعه نموده و اثر شرایط انبساطی همچون دما، مدت زمان اشباع شدن و فشار اشباع بر روی نسبت انبساطی ذرات را بررسی کرده‌اند. در این تحقیق، از ذرات کopolymer استایرن-متیل‌متاکریلات استفاده شده است. همچنین، نانوذره‌ای به عنوان عامل هسته‌زا استفاده نشده است [18]. زکیان و همکاران در سال 2014 مورفولوژی فوم پلی‌استایرن‌دی‌اکسید کربن را از طریق شیمی سطح، اندازه و ترکیب درصد نانوذرات سیلیکا کنترل کرده‌اند. نتایج حاصله نشان داد که با کاهش اندازه‌ی نانوذرات سیلیکا، اندازه‌ی سلول‌ها کوچک‌تر شده است؛ همچنین، با افزایش مقدار نانوسیلیکا اندازه‌ی سلول‌ها کاهش یافته است. در این بررسی نیز از گاز کربن‌دی‌اکسید استفاده شده است و با استفاده از تصاویر SEM، نتایج گزارش شده است [7]. عظیمی و همکاران در سال 2015 نیز، اثر ترکیب کopolymer پلی‌استایرن-متیل‌متاکریلات را بر روی نسبت انبساطی ذرات کopolymer بررسی کرده‌اند. در این تحقیق نیز همانند کار قبلی این گروه، از ذرات کopolymer استایرن-متیل‌متاکریلات استفاده شده و نانوذره‌ای به عنوان عامل هسته‌زا استفاده نشده است [20]. صالحی و همکاران در سال 2016 فرآیند فوم شدن پلی‌استایرن/نرمال پنتان را به صورت نظری و آزمایشگاهی با استفاده از روش کاهش فشار بررسی کرده‌اند. در مطالعات آن‌ها، نرخ هسته‌گذاری و دانسیته‌ی حباب‌ها با افزایش دما تا 80 درجه‌ی سانتیگراد افزایش یافته، در حالی که حلالیت نرمال پنتان در پلی‌استایرن کاهش یافته است. در مقابل، افزایش بیشتر دما منجر به کاهش در نرخ هسته‌گذاری شده است. آنها این یافته را به مقدار کمتر گاز نرمال پنتان در دسترس در ماتریس پلی‌استایرن نسبت داده‌اند. در این مطالعه مثل کارهای قبلی، از عوامل هسته‌زا استفاده نشده است [28]. در بیشتر تحقیقاتی که تاکنون مورد بررسی قرار گرفته است، از روش کاهش فشار برای شروع ناپایداری ترمودینامیکی و ایجاد فوم استفاده شده است.

تا به امروز، محققان، اثر حضور نانوذرات در ریزساختار نهایی فوم‌ها را مورد مطالعه قرار داده‌اند، اما در تحقیق حاضر، علاوه بر این که از عامل پف-زای نرمال پنتان به جای کربن‌دی‌اکسید استفاده شده است، دینامیک هسته‌زایی و رشد حباب‌ها طی فرآیند فوم شدن پلی‌استایرن در حضور نانوذرات سیلیکا به صورت ناپیوسته و به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است؛ همچنین در این بررسی، از روش دو مرحله‌ای و با افزایش سریع دما برای تهیه‌ی فوم‌ها استفاده شده است؛ به این دلیل که، در روش تک مرحله‌ای (روش افت ناگهانی فشار) با تغییر دما در مرحله‌ی اشباع‌سازی نمونه‌ها، هم استحکام مذاب پلیمر و هم میزان گاز در دسترس در پلیمر تغییر می‌یافت، که اثر این کمیت‌ها به طور جداگانه قابل بررسی نبود. این دو کمیت در حال رقابت با هم هستند، لذا با روش مورد استفاده در این تحقیق، میزان گاز قابل دسترس در نمونه‌ها برای فوم شدن یکسان در نظر گرفته شد، تا اثر دما در فرآیند فوم شدن به خوبی بررسی شود.

1 Carlo Erba

2 THF

3 Dae-Jung

4 Evonik Degussa

5 Hot Stage

جدول 3 نام‌گذاری نمونه‌های تهیه شده در این مطالعه

Table 3 The nomination of prepared samples in this study

مقدار نانوذرات (Wt.%)	نامگذاری نمونه	نوع نانوسیلیکا
0	PS	-
0.5	nPSA0.5	Aerosil 200
1	nPSA1	Aerosil 200
1	nPSB1	Aerosil 380

شده و به مدت 3 روز زیر هود قرار داده شد، تا خشک شود. نمونه‌ی خشک شده، به مدت 24 ساعت در دمای 100 °C، درون آون خلا قرار داده شد تا به طور کامل حلال آن خارج شود. نام‌گذاری برای نمونه‌ها در جدول 3 آورده شده است. نانوسیلیکاهای آبروزیل 200، با حرف A و آبروزیل 380، با حرف B مشخص شده‌اند.

برای اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس قطرات مایع بر روی سطح فیلم، یک قطره توسط میکروسرنج با حجم مشخص بر روی سطح چکانده می‌شود. سپس، به صورت افقی از زاویه تماس قطره با سطح نمونه، توسط میکروسکوپ نوری با زاویه دید افقی، ساخت شرکت Bell، تصویربرداری می‌شود و با استفاده از نرم‌افزار Bell View زاویه تماس تعیین می‌شود. زاویه‌ی تماس در حدود 5 ثانیه پس از اضافه کردن قطره بر روی سطح نمونه اندازه‌گیری می‌شود. این آزمون پنج بار برای رسیدن به دقت کافی برای هر دو مایع آب مقطر و دی‌یدومتان تکرار شد.

اوایل دهه 1960 میلادی، Fowkes فرضیه‌ی بر مبنای انرژی آزاد سطح (γ) ارائه نمود، که می‌توانست جزء غیرقطبی یا پراکنده¹ (γ^d) و جزء قطبی² (γ^p) کشش سطحی را تعیین کند (رابطه (2)). اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس روش مناسب و سریعی است تا بتوان معیاری برای انرژی سطح جامد بدست آورد. زاویه‌ی تماس در حالت تعادل، با کشش سطحی جامد (γ_s)، کشش سطحی مایع (γ_l) و کشش بین سطحی جامد-مایع (γ_{sl}) رابطه دارد (رابطه (3)). کشش بین سطحی جامد-مایع نیز از رابطه 4 بدست می‌آید:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2)$$

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos(\theta) \quad (3)$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2[(\gamma_s \cdot \gamma_l)^{0.5}]_d - 2[(\gamma_s \cdot \gamma_l)^{0.5}]_p \quad (4)$$

با استفاده از روابط بالا و همچنین با استفاده از زاویه‌ی تماس اندازه‌گیری شده برای آب مقطر و دی‌یدومتان، می‌توان کشش سطحی نمونه‌ها را محاسبه نمود [30].

برای بررسی دینامیک فوم شدن نانوکامپوزیت‌ها، از صفحات نازک ریخته‌گری شده به روش حلال با ضخامت 200 میکرومتر استفاده شد. برای اشیاع کردن نمونه‌ها با گاز نرمال پنتان، به عنوان عامل فوم‌زا، باید نمونه‌ها در محفظه‌ی دما و فشار بالای طراحی شده که مجهز به سیستم گرمایشی است، تحت فشار عامل فوم‌زا قرار داده شوند. در ابتدا، نمونه‌های تهیه شده در محفظه قرار داده شده و به مدت 30 دقیقه پیش‌گرم می‌شوند، تا به شرایط پایدار برسند؛ سپس، گاز نرمال پنتان درون محفظه تزریق می‌شود تا به فشار مورد نظر برسد. نمونه‌ها، در مدت زمان معین و تحت شرایط معین دما و فشار به حالت اشیاع می‌رسند. بعد از اشیاع‌سازی نمونه‌ها، سیستم گرمایشی خاموش شده و سریعاً دمای محفظه کاهش داده می‌شود. بعد از رسیدن به دمای اتاق، محفظه باز شده و خارج کردن نمونه‌ها انجام می‌گیرد. در این

دماهای معین انجام شده و تحلیل تصاویر با استفاده از نرم‌افزار Bell View صورت گرفت.

برای مطالعه‌ی ریزساختار سلولی نهایی فوم‌ها، از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) (مدل VEGA، ساخت شرکت TESCAN)، استفاده شد. برای تهیه‌ی تصاویر، نمونه‌های فوم شده برش داده شده و سپس سطح آن‌ها با طلا پوشش‌دهی شدند. همچنین، تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی پویشی نمونه‌ها در شرایط خلا و تحت ولتاژ 5 کیلوولت انجام گرفت.

3-2- روش تهیه‌ی نمونه‌ها و بررسی کشش سطحی و دینامیک فوم شدن آن‌ها

برای تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های پلی‌استایرن/نانوسیلیکا، از روش محلولی استفاده شد. در ابتدا، نانوذرات مورد نظر با نسبت 1 گرم نانوذره به 100 سی سی حلال THF، داخل بشر ریخته شده و درون حلال پخش گردید. سوسپانسیون تهیه شده، به مدت 30 دقیقه، تحت امواج ماورای صوت قرار گرفت. سپس پلی‌استایرن به مقدار مورد نیاز داخل سوسپانسیون ریخته شد و به مدت 24 ساعت همزده شد. محلول حاصل، در صفحات شیشه‌ای ریخته

جدول 1 مشخصات نانوسیلیکاهای مورد استفاده در تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های پلی-استایرن/نانوسیلیکا

Table 1 The specifications of silica nanoparticles used for preparation of polystyrene/ Nano silica nanocomposites

نام	متوسط اندازه ذرات (nm)	سطح ویژه ($m^2 \cdot g^{-1}$)	نام تجاری
نانوسیلیکای نوع A	12	200±25	Aerosil 200
نانوسیلیکای نوع B	7	380±30	Aerosil 380

جدول 2 مشخصات اجزای قطبی و غیرقطبی کشش سطحی مایعات مورد استفاده در آزمون زاویه تماس

Table 2 The specification of polar and dispersive components of surface tension for liquids in contact angle test

مایع ترکننده	γ_l^d (mJm-2)	γ_l^p (mJm-2)	γ_l (mJm-2)	$(\gamma_l^p / \gamma_l^d)^{0.5}$
آب	21.8	51.0	72.8	1.53
دی‌یدومتان	50.42	0.38	50.8	0.09

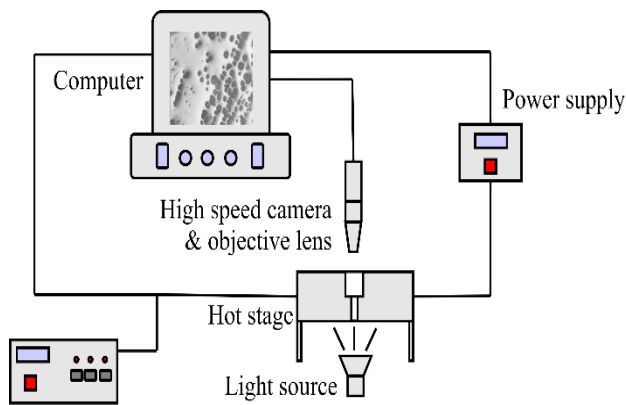


Fig. 1 A schematic view of the designed foaming system

شکل 1 تصویر شماتیک از سامانه‌ی طراحی شده برای فوم کردن نمونه‌ها

1 Dispersive
2 Polar

جدول 4 زوایای تماس اندازه‌گیری شده برای آب و دی‌یدومتان در نمونه‌های مختلف
Table 4 The determined contact angles for water and diiodomethane in different samples

مایع ترکننده	PS	nPSA0.5	nPSA1	nPSB1
آب	82.56	81.14	70.55	76.97
دی‌یدومتان	39.88	28.21	24.92	26.55

جدول 5 مقادیر کشش سطحی محاسبه شده برای نمونه‌های مختلف

Table 5 The calculated surface tension values for different samples

نمونه‌ها	γ_s^d (mJ.m-2)	γ_s^p (mJ.m-2)	γ_s (mJ.m-2)
PS	38.11	2.74	40.85
nPSA0.5	43.47	2.29	45.76
nPSA1	43.65	5.67	49.32
nPSB1	43.70	3.43	47.13

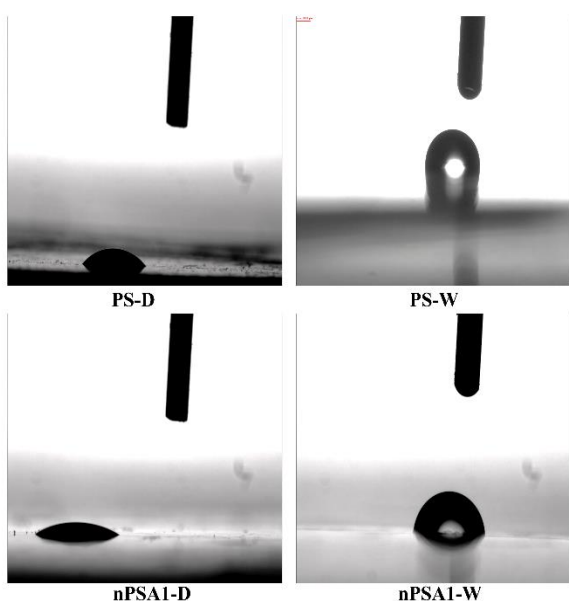


Fig. 2 The contact angle of different liquid droplets on the solid film surface of PS and nPSA1 (W: represents distilled water and D: represents the diiodomethane)

شکل 2 زاویه تماس قطرات مایعات مختلف بر روی سطح فیلم جامد PS و nPSA1 (W: معرف آب مقطر و D: معرف دی‌یدومتان می‌باشد)

و اتلاف و ویسکوزیته‌ی مختلط نمونه افزایش یافته است. رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌ها، تابعی از اثر متقابل زنجیرهای پلیمری با نانوذرات و اثر متقابل بین نانوذرات می‌باشد. همچنین، نانوذرات نسبت مساحت سطح به حجم بزرگی دارند و رفتار حرکت زنجیرهای پلیمری در نزدیکی فصل مشترکشان را تغییر می‌دهند. با اثر متقابل زنجیرهای پلیمر با نانوذرات، میزان تحرک زنجیری آن‌ها کاهش می‌یابد. زنجیرهای پلیمر با کاهش تحرک، مدول و زمان آسودگی بالایی خواهند داشت. افزایش در مدول و ویسکوزیته‌ی مختلط، به پخش خوب نانوذرات سیلیکا بین زنجیرهای پلی‌استایرن مرتبط می‌گردد. مدول‌ها و ویسکوزیته‌ی مختلط نانوکامپوزیت نوع B در 1 درصد وزنی، تقریباً برابر با نوع A می‌باشد. با کاهش در اندازه‌ی نانوذرات در درصد وزنی یکسان، تعداد ذرات افزایش می‌یابد؛ در نتیجه، مدول‌ها و ویسکوزیته‌ی مختلط در این سیستم، با کاهش در اندازه‌ی نانوذرات و افزایش در تعداد نانوذرات، افزایش خواهد یافت.

مطالعه، نمونه‌ها به صورت تجربی و پس از انجام چندین آزمایش اولیه به مدت 6 ساعت، تحت فشارهای 2 و 3 بار و در دمای 110 °C قرار گرفتند، تا به میزان حلالیت مورد نظر از گاز نرمال پنتان برسند.

برای فوم کردن نمونه‌ها، دستگاه محفظه‌ی داغ در دمای مشخص تنظیم شده؛ سپس قرص کوچکی از نمونه‌ی اشباع شده با گاز نرمال پنتان، روی سطح محفظه داغ قرار داده می‌شود. قبل از قرار دادن نمونه روی سطح محفظه‌ی داغ، دوربین دیجیتالی متصل به میکروسکوپ، شروع به تصویر برداری از فرآیند فوم شدن در بازه‌های زمانی مختلف می‌نماید. تصاویر تهیه شده از فرآیند فوم شدن، تجزیه و تحلیل گردیده و داده‌های مربوط به هسته-گذاری و رشد حباب‌ها استخراج می‌شوند. با استفاده از رابطه‌ی 5 دانسیته‌ی سلولی برای هر تصویر بدست می‌آید:

$$\text{Cell density} = \left(\frac{n}{A}\right)^{3/2} \quad (5)$$

که n تعداد حباب‌ها و A مساحت تصویر می‌باشد. برای مطالعه‌ی نحوه‌ی رشد حباب‌ها، قطر حباب‌ها در هر تصویر محاسبه شده و میانگین آن گزارش گردیده است؛ همچنین از رابطه‌ی 6، برای محاسبه‌ی توزیع اندازه‌ی سلولی استفاده شده است:

$$f(x|\mu, \sigma^2) = \frac{1}{\sqrt{2\sigma^2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (6)$$

که σ^2 واریانس و μ میانگین می‌باشد [27].

3- نتایج و بحث

3-1- نتایج آزمون زاویه‌ی تماس و کشش سطحی

به عنوان نمونه، تصاویر قطرات آب مقطر و دی‌یدومتان بر روی سطح فیلم جامد نمونه‌های پلی‌استایرن خالص و نانوکامپوزیت A1، در شکل 2 ارائه شده است. نتایج آزمون زاویه‌ی تماس، با اندازه‌گیری زوایا در تصاویر برای نمونه‌های مختلف بدست آمد و در جدول 4 ارائه شده است. از این زوایای تماس برای محاسبات کشش سطحی استفاده شد. در جدول 5 مقادیر کشش سطحی نمونه‌ها آورده شده است. با توجه به اینکه نانوذرات سیلیکا انرژی سطح بالایی دارند، لذا نانوکامپوزیت‌های آنها دارای زاویه‌ی ترشوندگی مایعات کمتری نسبت به پلی‌استایرن هستند. زاویه‌ی ترشوندگی کم در هسته‌گذاری سلولهای فوم تأثیر بسزایی داشته و باعث افزایش میزان هسته‌گذاری می‌شود. انرژی سطحی بالا و افزایش کشش سطحی در مرحله‌ی رشد و به هم چسبیدگی سلولها نیز مؤثر می‌باشد، که در ادامه در مورد هسته‌گذاری و رشد حباب‌ها بیشتر بحث خواهد شد.

3-2- نتایج آزمون رئولوژیکی

نتایج مربوط به آزمون رئولوژیکی نمونه‌های پلی‌استایرن خالص و نانوکامپوزیتی، در شکل 3 آورده شده‌اند. مطالعات انجام شده در زمینه‌ی آزمون رئومتري نشان داده است که در دماهای پایین‌تر و نزدیک به دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر، زنجیرهای پلیمری تحرک کافی را نداشته و در این حالت نتایج آزمونهای رئولوژیکی در دماهای پایین‌تر دقت کافی را ندارند. با افزایش دمای آزمون، آزادی زنجیرهای پلیمری افزایش می‌یابد و اثر نانوذرات سیلیکا در نمونه‌های نانوکامپوزیتی، بهتر مشاهده می‌گردد. لذا به منظور مقایسه رفتار رئولوژیکی نمونه‌های مختلف، این آزمون در دمای یکسان 180 درجه سانتیگراد انجام گرفته است. همان طور که در این شکل‌ها مشخص است، با افزودن 1 درصد وزنی نانوسیلیکای نوع A، مدول‌های ذخیره

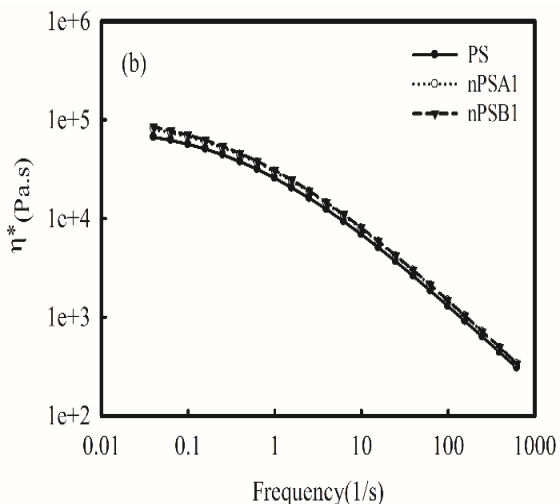


Fig. 3 The variation a. storage and loss moduli and b. complex viscosity vs. angular frequency for pure polystyrene and nanocomposites with 1% wt. nanosilica at temperature of 180 °C

شکل 3 منحنی تغییرات الف. مدولهای ذخیره و اتلاف و ب. ویسکوزیته

مختلط در برابر فرکانس زاویه‌ای برای پلی‌استایرن خالص و نانوکامپوزیت‌ها با

1 درصد وزنی نانوسیلیکا در دمای 180 °C

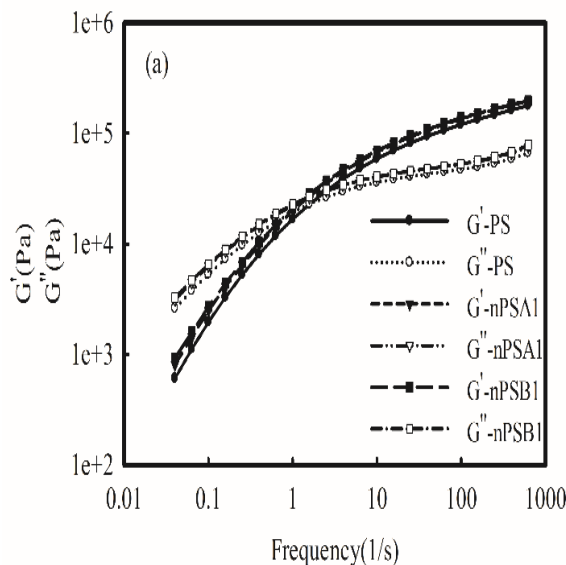
به منظور بررسی اثر دمای فوم شدن، سیستم در دمای فوم شدن بالاتر مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج مربوط به نرخ هسته‌گذاری در دمای فوم شدن 160 °C، در شکل 6 نشان داده شده است. روند نرخ هسته‌گذاری در نمونه‌ها شبیه به دمای پایین‌تر می‌باشد. دمای بالا باعث می‌شود استحکام مذاب و کشش سطحی کاهش یافته و انرژی لازم برای هسته‌گذاری کاهش یابد. با کاهش انرژی لازم برای هسته‌گذاری، میزان هسته‌گذاری بیشتر و زمان شروع هسته‌گذاری کمتر می‌شود. نرخ هسته‌گذاری نانوکامپوزیت نوع B، به علت کوچک‌تر بودن نانوسیلیکای آن، بیشتر از نانوکامپوزیت نوع A می‌باشد. با افزایش دمای فوم شدن، انتظار می‌رفت در درصد وزنی یکسان از نانوسیلیکا، اختلاف در هسته‌گذاری نانوذرات با اندازه‌های مختلف، به واسطه نیروی محرکه‌ی انبساط بالاتر و کاهش کشش سطحی با دما، بیشتر باشد. اما غالب نبودن هسته‌گذاری ناهمگن بر هسته‌گذاری همگن، به خاطر پایین بودن میزان حلالیت گاز نرمال پنتان در نمونه‌ها است. بنابراین، نمی‌توان در حلالیت پایین از عامل فوم زای نرمال پنتان، اثر نانوسیلیکا را به عنوان عامل هسته‌زا به خوبی مشاهده کرد و اختلاف دانسیته‌ی سلولی در نمونه‌های نانوکامپوزیتی خیلی چشمگیر نیست.

در شکل 7 الف)، سرعت رشد حباب‌ها برای نمونه‌های مختلف حاوی 3% نرمال پنتان و دمای فوم شدن 140 °C، بر اساس زمان شروع هسته‌گذاری آورده شده است. منحنی‌ها در این شکل بر حسب زمان انبساط (t') که مربوط به زمان پس از مشاهده‌ی اولین حباب هسته‌گذاری شده در نمونه می‌باشد، رسم گردیده‌اند. زمان انبساط (t') از طریق رابطه‌ی 7 محاسبه می‌شود، که در این رابطه، t ، زمان قرار گرفتن نمونه بر روی محفظه‌ی داغ و t_0 ، زمان شروع هسته‌گذاری می‌باشد. در جدول 6 زمان شروع هسته‌گذاری برای نمونه‌های مختلف، حاوی 3% نرمال پنتان و دمای فوم شدن 140 °C، ارائه شده است. در شکل 7 الف) مشاهده می‌شود که، سرعت رشد حباب‌ها در پلی‌استایرن خالص، از تمامی نمونه‌های نانوکامپوزیتی بیشتر است؛ زیرا تعداد حباب‌های کمتر، منجر به حضور گاز نرمال پنتان در دسترس بیشتر در اطراف حباب‌ها می‌شود و نیروی محرکه را برای افزایش ضریب نفوذ فراهم کرده و شرایط را

3-3- نتایج بررسی دینامیک فوم شدن نمونه‌ها

در این مطالعه، دینامیک فوم شدن نمونه‌ها در دو میزان گاز نرمال پنتان در دسترس 3% و 5%، از طریق افزایش سریع دما، مورد بررسی قرار گرفت. فیلم‌های نانوکامپوزیتی به ضخامت 200 میکرون، به مدت 6 ساعت، در دمای 110 °C با فشارهای 2 bar و 3 اشباع شده و میزان حلالیت‌های تعیین شده بدست آمدند. تصاویر تهیه شده توسط سامانه از فرآیند فوم شدن نمونه‌ها، در حضور 5 درصد گاز نرمال پنتان، در شکل 4 آورده شده است.

از آنجائی که در میزان گاز در دسترس 3%، فرآیند فوم شدن در دمای کمتر از 140 °C انجام نشد، فرآیند فوم شدن برای این نمونه‌ها در دماهای 140 °C و 160 °C مورد مطالعه قرار گرفت. تأثیر حضور نانوذرات سیلیکا با درصدهای وزنی مختلف، بر نرخ هسته‌گذاری، در شکل 5 آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، پلی‌استایرن خالص کمترین نرخ هسته‌گذاری را دارد. از آنجائی که زمینه‌ی پلی‌استایرن و گاز نرمال پنتان، به دلیل ماهیت شیمیایی یکسان، تمایل زیادی به یکدیگر دارند، جدایش فازی و هسته‌گذاری در سیستم پلی‌استایرن/نرمال پنتان دشوار بوده و نرخ هسته‌گذاری در این سیستم پایین می‌باشد. با افزودن نانوسیلیکای نوع A به مقدار 0.5 درصد وزنی، هسته‌گذاری زودتر و سریع‌تر انجام شده است؛ همچنین، نرخ هسته‌گذاری افزایش یافته است. حضور نانوسیلیکا، به عنوان عامل هسته‌زا، کشش بین سطحی را کاهش می‌دهد و انرژی پتانسیل بین مولکولی را افزایش می‌دهد؛ در نتیجه، انرژی فعال‌سازی لازم برای شروع هسته‌گذاری کاهش می‌یابد. افزودن نانوسیلیکا به پلی‌استایرن، خیس‌شوندگی ذرات توسط مولکول‌های نرمال پنتان را افزایش داده و تمایل به تجمع آنها در سطوح نانوسیلیکاها را اضافه می‌نماید. این عوامل اثر هم‌افزایی داشته و موجب بهبود هسته‌گذاری می‌شوند. با افزایش مقدار نانوسیلیکای نوع A به 1 درصد وزنی، نرخ هسته‌گذاری از حالت قبل بیشتر شده و همچنین، هسته‌گذاری زودتر و سریع‌تر انجام گردیده است. با افزایش درصد وزنی نانوسیلیکا، تعداد مکان‌های هسته‌گذاری در نمونه افزایش یافته و شرایط بهبود یافته است. نانوکامپوزیت نوع B با درصد وزنی یکسان، هسته‌گذاری بیشتری نسبت به نوع A دارد؛ زیرا در درصد وزنی یکسان، نانوسیلیکای کوچکتر حاوی نانوذرات بیشتری است.



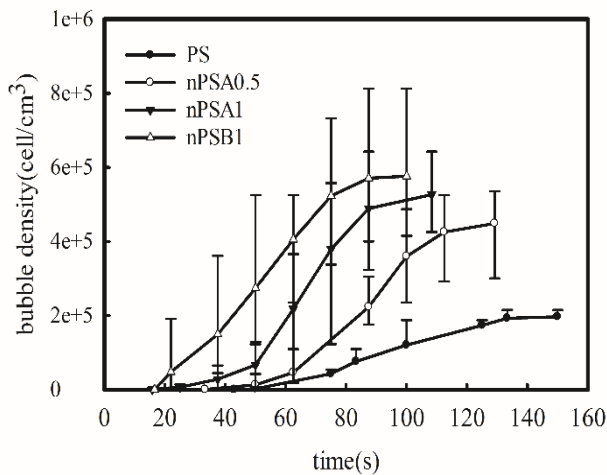


Fig. 5 Comparison of the variation of cell density versus time for polystyrene and nanocomposites containing 3 %wt. n-pentane at foaming temperature of 140 °C

شکل 5 مقایسه‌ی تغییرات دانسیته‌ی سلولی با زمان برای پلی‌استایرن و نمونه‌های نانوکامپوزیتی حاوی 3 درصد وزنی نرمال پنتان در دمای فوم شدن 140 °C

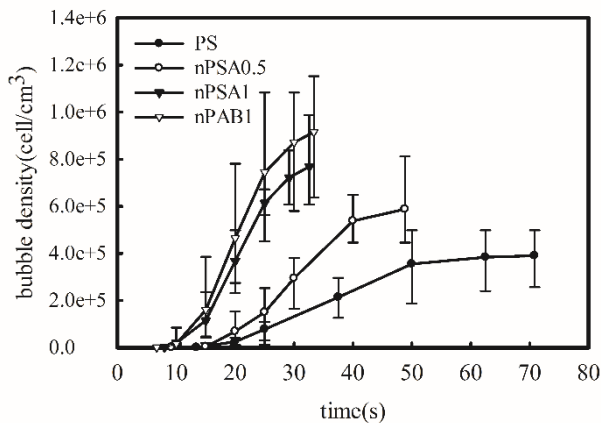
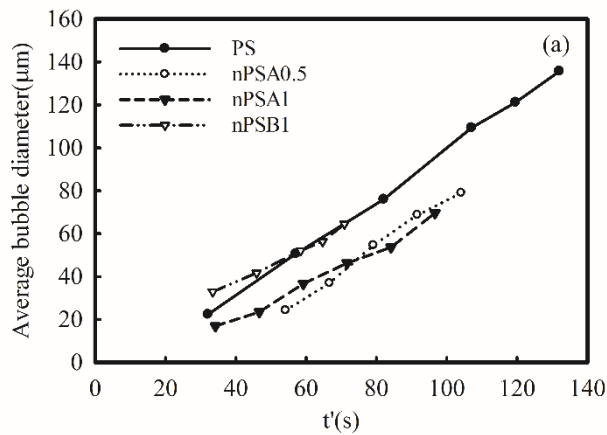


Fig. 6 Comparison of the variation of cell density versus time for polystyrene and nanocomposites containing 3 %wt. n-pentane at foaming temperature of 160 °C

شکل 6 مقایسه‌ی تغییرات دانسیته‌ی سلولی با زمان برای پلی‌استایرن و نمونه‌های نانوکامپوزیتی حاوی 3 درصد وزنی نرمال پنتان در دمای فوم شدن 160 °C



برای رشد سریع‌تر حباب‌ها ایجاد می‌کند. با هسته‌گذاری بیشتر در نانوکامپوزیت‌ها، مقدار گاز در دسترس برای رشد تک‌تک حباب‌ها کاهش یافته؛ در نتیجه به خاطر نیروی محرکه‌ی کم مربوط به نفوذ گاز به درون حباب‌ها، سرعت رشد حباب‌ها کاسته می‌شود.

$$t' = t - t_0 \quad (7)$$

از طرف دیگر با افزایش نانوسیلیکا به ماتریس پلی‌استایرن، ویسکوزیته نانوکامپوزیت‌ها افزایش یافته و در نتیجه سرعت رشد حباب‌ها کاهش می‌یابد؛ بنابراین با حضور نانوسیلیکا اندازه‌ی نهایی حباب‌ها در نانوکامپوزیت‌ها کوچک‌تر از نمونه پلی‌استایرن شده است.

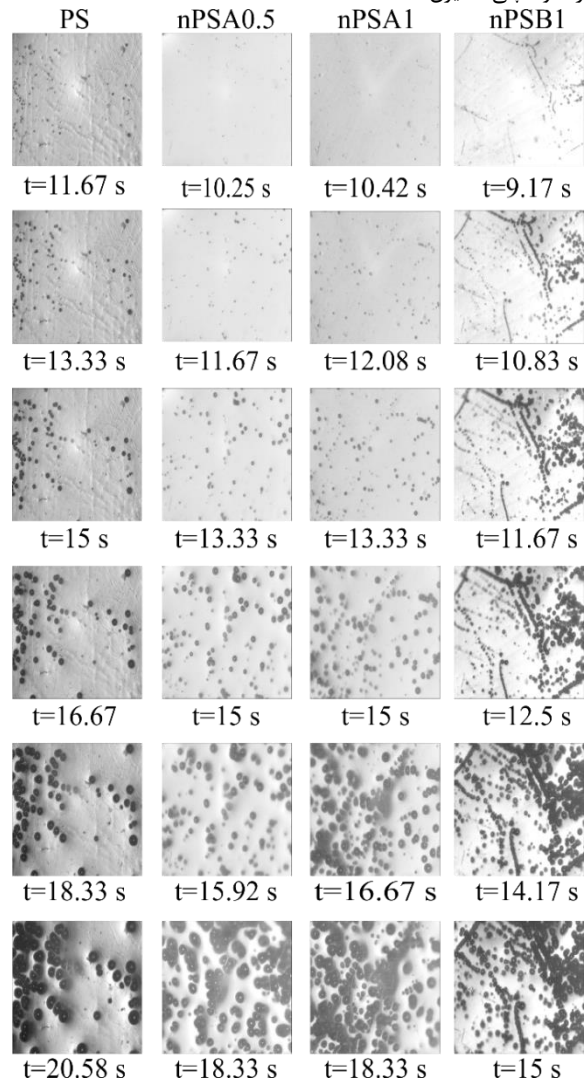


Fig. 4 The images from the foaming process of pure polystyrene and nanocomposites of type A and B containing 5 %wt. n-pentane at foaming temperature of 120 °C vs. time (all images have a length of 1670 and a width of 1336 micrometers and arrangement of images from top to bottom is in terms of time increase)

شکل 4 تصاویر تهیه شده از فرآیند فوم شدن پلی‌استایرن خالص و نانوکامپوزیت‌های نوع A و B حاوی 5% نرمال پنتان در دمای فوم شدن 120 °C بر حسب زمان (تمامی تصاویر دارای طول 1670 و عرض 1336 میکرومتر بوده و چینش تصاویر از بالا به پایین بر حسب افزایش زمان می‌باشد)

ضخامت پوسته‌ی اطراف حباب در دانسیته‌ی سلولی کم، اندازه‌ی نهایی حباب بزرگ‌تر می‌شود که علت آن را می‌توان افزایش میزان گاز نرمال‌پنتان در دسترس برای حباب‌های در حال رشد دانست. حضور نانوسیلیکا باعث هسته-گذاری یکنواخت در بازه‌های زمانی یکسان می‌شود. یکسان بودن زمان هسته-گذاری، منجر به ایجاد زمان رشد برابر در نمونه‌ها می‌شود؛ با استناد به این دلایل، تغییرات توزیع اندازه‌ی سلولی با زمان کم می‌باشد. در زمان‌های اولیه-ی هسته‌گذاری و رشد، توزیع اندازه‌ی سلولی در دمای 160 °C، به خاطر هسته‌گذاری سریع و همزمان، نسبت به توزیع اندازه‌ی سلولی در دمای 140 °C باریک‌تر است. با گذشت زمان و در مراحل نهایی رشد، زمانی که حباب‌ها به حد کافی بزرگ شدند، توزیع اندازه‌ی سلولی در دمای 160 °C نسبت به دمای پایین‌تر، پهن‌تر است. با افزایش دما، ویسکوزیته‌ی مذاب پلی‌استایرن کاهش می‌یابد و از طرفی، میزان هسته‌گذاری نسبتاً افزایش می‌یابد. بنابراین، دیواره‌ی حباب‌ها به همدیگر نزدیک‌تر شده و به هم چسبیدگی آن‌ها بیشتر گردیده و حباب‌های بزرگ‌تری تشکیل می‌شوند؛ لذا توزیع اندازه‌ی سلولی پهنی را ایجاد می‌کنند. در نمونه‌های نانوکامپوزیتی نیز، روند به همین صورت می‌باشد، اما، این اختلاف‌ها با افزوده شدن نانوسیلیکا کمتر شده است.

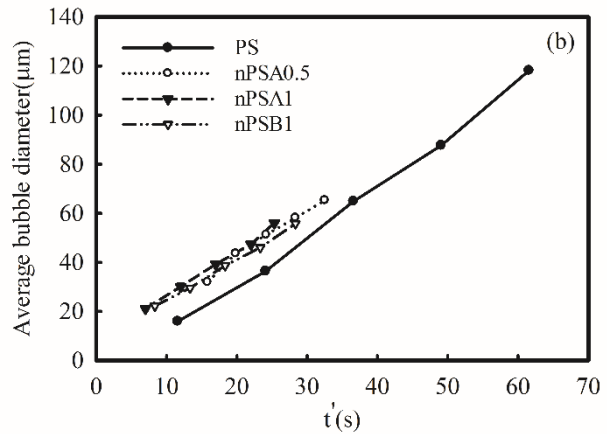
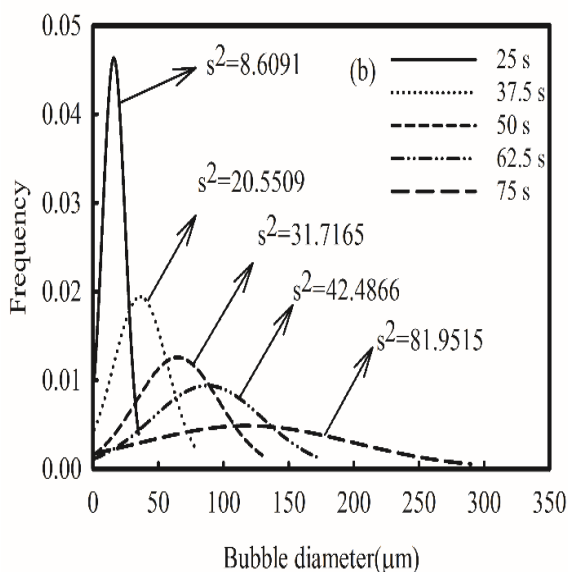
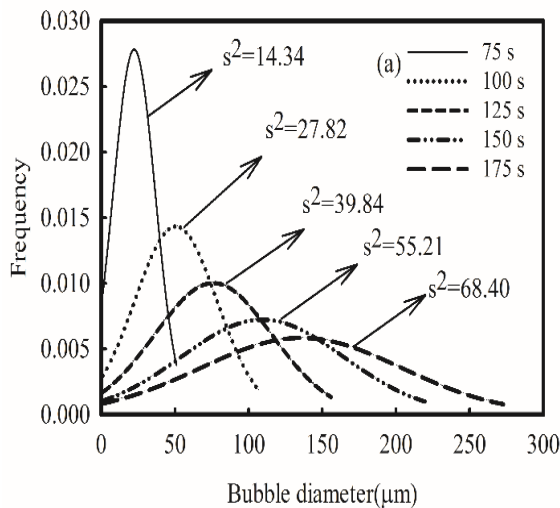


Fig. 7 Comparison of the growth rate of bubbles for polystyrene and nanocomposites containing 3 %wt. n-pentane. and foaming temperatures: a. 140 °C and b. 160 °C

شکل 7 مقایسه‌ی نرخ رشد حباب‌ها در پلی‌استایرن و نانوکامپوزیت‌ها در حلالیت 3 درصد وزنی نرمال پنتان و دماهای فوم‌شدن: الف. 140 °C و ب. 160 °C



جدول 6 زمان شروع هسته‌گذاری حباب برای نمونه‌های مختلف حاوی 3 درصد وزنی نرمال پنتان در دماهای فوم‌شدن 140 °C و 160 °C

Table 6 The onset of bubble nucleation for different samples containing 3 %wt. n-pentane at foaming temperatures of 140 °C and 160 °C

نمونه‌ها	دمای 140 °C	دمای 160 °C
	t_0 (s)	t_0 (s)
PS	42.92	13.42
nPSA0.5	33.33	9.17
nPSA1	15.83	8.0
nPSB1	16.58	6.67

برای بررسی تغییرات میزان رشد حباب در نمونه‌ها با دما، نمونه‌ها در دمای بالاتر فوم شدند. در شکل 7 (ب)، نرخ رشد حباب‌ها بر اساس زمان شروع هسته‌گذاری و در جدول 6 زمان شروع هسته‌گذاری برای نمونه‌های مختلف حاوی 3% نرمال پنتان و در دمای فوم‌شدن 160 °C، آورده شده است. انتقال جرم، عامل کنترل کننده‌ی مرحله‌ی رشد حباب‌ها است و نتایج مطالعات نشان می‌دهد که ویسکوزیته عامل کنترل کننده مرحله‌ی هسته‌گذاری و تشکیل ساختار نهایی فوم می‌باشد و تأثیر چندانی بر فرآیند رشد حباب ندارد. بنابراین اگر دما بالا باشد، سرعت نفوذ گاز نرمال پنتان در زمینه پلی-استایرن بالا خواهد بود و حباب‌ها سریع‌تر به اندازه‌ی نهایی خود خواهند رسید. در این قسمت نیز روند رشد حباب‌ها در نمونه‌ها مشابه قسمت قبل می‌باشد و فقط سرعت رشد آنها به خاطر دمای بالا و انتقال سریعتر گاز نرمال پنتان به درون حباب‌ها، بیشتر است.

برای بررسی بیشتر در مورد نحوه‌ی تأثیرگذاری دمای فوم‌شدن بر نمونه‌ها، توزیع اندازه‌ی سلولی در بازه‌های زمانی مختلف رشد حباب‌ها در شکل 8 برای پلی‌استایرن و نانوکامپوزیت nPSA1، در دو دمای فوم‌شدن نشان داده شده است. نمودارهای توزیع اندازه‌ی سلولی، در دمای 140 °C برای پلی-استایرن نسبت به نمونه‌های نانوکامپوزیتی پهن‌تر هستند. یکی از موارد بسیار تأثیرگذار بر خواص فوم‌ها، دانسیته‌ی سلولی می‌باشد. هرچه تعداد حباب‌ها بیشتر باشد، اندازه سلول‌های تشکیل شده کوچک‌تر خواهد بود. با افزایش

هر دو پدیده‌ی هسته‌گذاری همگن و ناهمگن اتفاق می‌افتد و وجود میزان گاز کافی در نمونه‌ها، علاوه بر هسته‌گذاری همگن به هسته‌گذاری ناهمگن نیز کمک می‌کند، تا اثر خود را به خوبی نشان دهند. نکته‌ی مهم دیگر این است که با افزودن نانوسیلیکا مدت زمان هسته‌گذاری کمتر شده است. با کاهش انرژی فعال‌سازی لازم برای هسته‌گذاری، هسته‌ها تقریباً به صورت یکنواخت و در بازه‌های زمانی یکسان تشکیل شده‌اند. در درصد وزنی یکسان از نانوذرات سیلیکا، نانوکامپوزیت نوع B به علت ریزتر بودن نانوذراتش، میزان هسته‌گذاری بیشتری دارد؛ زیرا نانوذرات کوچک‌تر تعداد مکان‌های بیشتری برای هسته‌گذاری در نمونه داشته و شرایط بهتری برای هسته‌گذاری ایجاد می‌نماید.

در شکل 10، روند رشد حباب‌ها برحسب زمان انبساط (t')، برای نمونه‌های مختلف نشان داده است. در جدول 7 نیز، زمان شروع هسته‌گذاری برای نمونه‌های مختلف نانوسیلیکا، در حلالیت 5% و دمای فوم شدن 120 °C نشان داده شده است. نمودارهای شکل 10 نشان می‌دهد که به مرور زمان اختلاف قطر حباب در نمونه‌ها افزایش می‌یابد. این افزایش اختلاف به متفاوت بودن نرخ رشد حباب‌ها مرتبط می‌شود. حباب‌های نمونه پلی‌استایرن با نرخ بیشتری رشد می‌کنند، ولی نانوکامپوزیت B1 با کمترین نرخ رشد می‌کند. آرام یا سریع بودن نرخ رشد حباب‌ها به سرعت نفوذ گاز نرمال پنتان به درون حباب‌ها مربوط است. نمونه پلی‌استایرن و بسکوزیت‌ی پایینی دارد و مقدار گاز در دسترس در اطراف هر حباب زیاد می‌باشد؛ لذا حباب‌های آن با نرخ بالاتری رشد می‌کنند. با افزایش نانوسیلیکا به پلی‌استایرن، تعداد حباب‌های تشکیل شده افزایش می‌یابد و مقدار گاز در دسترس کمتری برای هر حباب باقی می‌ماند؛ لذا نرخ نفوذ گاز کمتر شده و به دنبال آن، نرخ رشد حباب‌ها کاهش می‌یابد. اختلاف اندک در روند رشد حباب‌ها در نمونه‌های نانوکامپوزیتی، به خاطر تفاوت در نرخ نفوذ گاز می‌باشد. نرخ نفوذ گاز به مقدار گاز نرمال پنتان در دسترس در سیستم مرتبط است. نانوکامپوزیت نوع B نانوذرات کوچک‌تری دارد و هسته‌گذاری بیشتری انجام می‌دهد؛ بنابراین گاز در دسترس کمتری برای هر حباب وجود دارد. این موضوع باعث می‌شود که نرخ رشد حباب‌ها در نانوکامپوزیت نوع B کمتر از نانوکامپوزیت نوع A باشد.

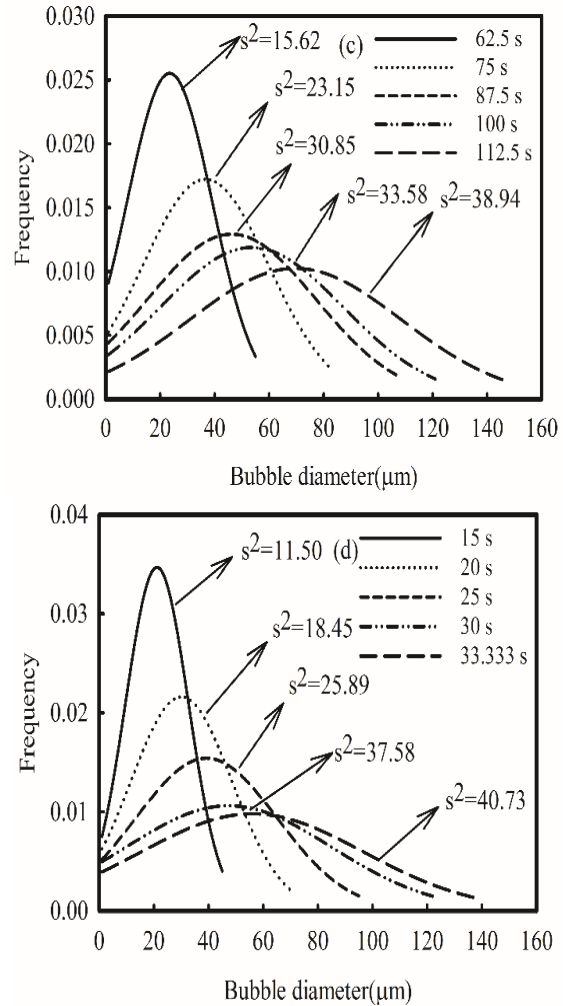


Fig. 8 Comparison of the cell size distribution at different foaming intervals for samples containing 3 wt. n-pentane; (a): PS at 140 °C, (b) PS at 160 °C, (c): nPSA1 at 140 °C and (d): nPSA1 at 160 °C
 شکل 8 مقایسه‌ی توزیع اندازه‌ی سلولی در زمان‌های مختلف فوم شدن برای نمونه‌های حاوی 3 درصد وزنی نرمال پنتان؛ (a): PS at 140 °C، (b) PS at 160 °C، (c): nPSA1 at 140 °C، (d): nPSA1 at 160 °C

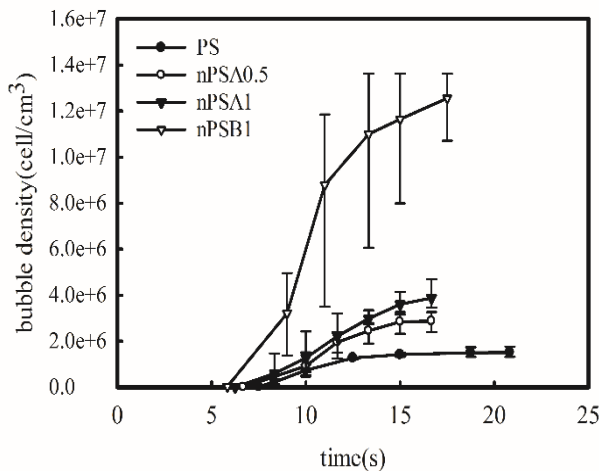


Fig. 9 Comparison of bubble density variation vs. time for different samples containing 5% wt. n-pentane at foaming temperature of 120 °C

شکل 9 مقایسه‌ی تغییرات دانسیته‌ی سلولی نمونه‌ها با زمان در حلالیت 5% نرمال پنتان و دمای فوم شدن 120 °C

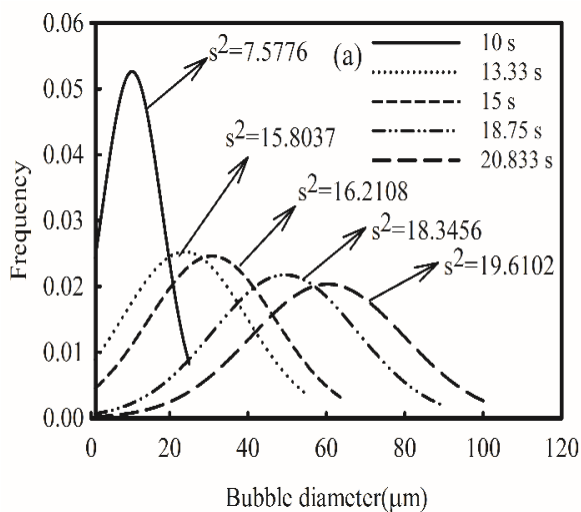
4-3- بررسی اثر میزان گاز در دسترس بر روی دینامیک فوم شدن

در بخش قبلی فرآیند فوم شدن با میزان گاز نرمال پنتان در دسترس 3 درصد وزنی مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور بررسی اثر میزان گاز در دسترس بر روی دینامیک فوم شدن، سیستم با میزان گاز در دسترس 5% وزنی نیز مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اینکه در این حالت فوم شدن نمونه‌ها در دمای 140 °C به طور سریع رخ داد و امکان تصویر برداری مناسب در این دما میسر نشد، لذا فرآیند فوم شدن در دمای 120 °C بررسی گردید. از آنجاییکه در بخش قبلی تأثیر دمای فوم شدن بر دینامیک فوم شدن بررسی گردید، لذا در این بخش دینامیک فوم شدن فقط در یک دما مورد مطالعه قرار گرفت. منحنی‌های مربوط به میزان تغییرات هسته‌گذاری با زمان، در شکل 9 نشان داده شده است. در پلی‌استایرن، هسته‌گذاری با افزایش میزان گاز نرمال پنتان در دسترس از 3 به 5 درصد وزنی (با وجود کاهش دمای فوم شدن)، زودتر انجام شده است. علت اصلی این است که با افزایش میزان گاز نرمال پنتان در ماتریس پلیمر، استحکام مذاب پلی‌استایرن کاهش یافته و انرژی کمتری برای تشکیل حباب مورد نیاز است. در نانوکامپوزیت‌ها

نانوسیلیکا (نوع A)، شرایط مشابه فوم پلی‌استایرن ایجاد می‌شود؛ با این تفاوت که دانسیته‌ی سلولی با افزایش درصد نانوسیلیکا افزایش یافته است. حضور نانوسیلیکا هسته‌گذاری را افزایش داده و دانسیته‌ی سلولی بالاتری را در فوم نهایی به وجود آورده است؛ همچنین سلول‌ها هم‌اندازه‌تر و یکنواخت‌تر از حالت قبل شده‌اند. نانوسیلیکا علاوه بر این که، میزان هسته‌های سلولی را بیشتر کرده، از بزرگ‌تر شدن حباب‌ها نیز جلوگیری کرده است. به این صورت که، هسته‌های بیشتر باعث می‌شود، میزان گاز کمتری برای بزرگ شدن در اختیار حباب‌ها قرار گیرد. از طرفی، حضور نانوسیلیکا ویسکوزیته و استحکام مذاب نانوکامپوزیت را افزایش داده و از بزرگ شدن بیش از اندازه‌ی حباب‌ها جلوگیری می‌کند. با مقایسه‌ی تصاویر SEM نمونه‌های A1 و B1 ملاحظه می‌شود که، نمونه‌ی B1 فوم مناسب‌تری می‌باشد؛ زیرا در آن سلول‌ها هم‌اندازه‌تر و یکنواخت‌تر هستند. در درصد وزنی یکسان از نانوسیلیکا، نانوکامپوزیت نوع B1 تعداد مکان‌های هسته‌گذاری بیشتری ایجاد کرده و در پی آن، اندازه‌ی سلول‌ها یکنواخت‌تر و هم‌اندازه‌تر شده است.

4- نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، دینامیک فوم شدن (دانسیته حباب، متوسط اندازه حباب‌ها و توزیع اندازه حباب‌ها) نانوکامپوزیت‌های پلی‌استایرن/نانوسیلیکا در سیستم ناپیوسته، حاوی 3 و 5 درصد وزنی گاز نرمال پنتان و در دماهای مختلف، از طریق افزایش سریع دما مورد مطالعه قرار گرفتند. در ابتدا، نانوکامپوزیت‌ها با اندازه و درصد وزنی مختلف نانوسیلیکا به روش محلولی آماده شدند. برای اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس قطرات مایع بر روی سطح جامد نیز از آب مقطر و دی‌پرومتان استفاده شد. با توجه به اینکه نانوذرات سیلیکا انرژی سطح بالایی دارند، لذا نانوکامپوزیت‌های آنها زاویه‌ی ترشوندگی کمتر و کشش سطحی بالاتری نسبت به پلی‌استایرن نشان دادند. با توجه به شرایط از پیش تعیین شده، نمونه‌ها در دما و فشار معین اشباع شدند. حداقل دمای فوم شدن در سیستم مورد مطالعه حاوی 3 و 5 درصد وزنی نرمال پنتان، به ترتیب، 140 °C و 120 °C می‌باشد. اثر دما بر روی دینامیک فوم شدن نانوکامپوزیت‌های پلی‌استایرن/نانوسیلیکا، حاوی 3 درصد وزنی نرمال پنتان، مورد بررسی قرار گرفت. مشخص شد که، هسته‌گذاری و نرخ رشد حباب‌ها، با افزایش دما افزایش یافته است، و در نهایت، توزیع اندازه سلولی پهن‌تر شده است. با اضافه کردن نانوذرات به پلی‌استایرن خالص، هسته‌گذاری اندکی با افزایش دما،



جدول 7 زمان شروع هسته‌گذاری برای نمونه‌ها در حلالیت 5% wt نرمال پنتان و دمای فوم شدن 120 °C

Table 7 The onset of bubble nucleation for different samples containing 5 %wt. n-pentane at foaming temperatures of 120 °C

نمونه‌ها	t ₀ (s)
PS	7.5
nPSA0.5	6.67
nPSA1	6.25
nPSB1	5.83

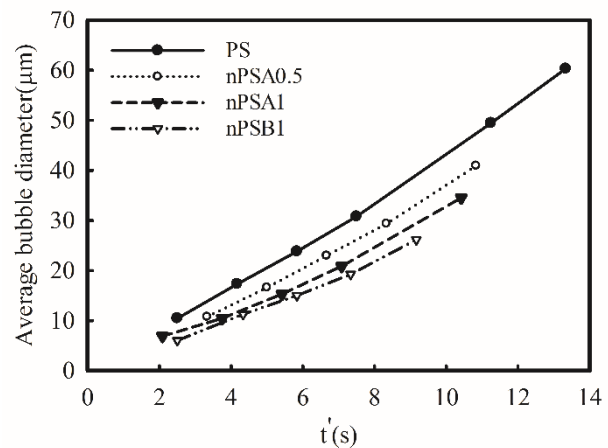


Fig. 10 Comparison of the bubble growth rate for polystyrene and nanocomposites containing 5 %wt. n-pentane at foaming temperature of 120 °C

شکل 10 مقایسه‌ی نرخ رشد حباب در پلی‌استایرن و نانوکامپوزیت‌های حاوی 5% wt نرمال پنتان و دمای فوم شدن 120 °C

شکل 11 تغییرات توزیع اندازه‌ی سلولی با زمان برای نمونه‌های مختلف حاوی 5 درصد وزنی نرمال پنتان در دمای فوم شدن 120 °C را نشان می‌دهد. در زمان‌های یکسان، نمونه پلی‌استایرن توزیع اندازه سلولی پهن‌تری نسبت به نانوکامپوزیت‌ها دارد. نرخ هسته‌گذاری نانوکامپوزیت‌ها خیلی بالا بوده و زمان تشکیل حباب‌ها نزدیک به هم می‌باشد؛ به دنبال آن رشد حباب‌ها یکسان بوده و تفاوت چندانی یا یکدیگر ندارند؛ بنابراین توزیع باریک‌تری خواهند داشت. باریک بودن توزیع اندازه سلولی در مراحل اولیه‌ی رشد به سریع و همزمان بودن هسته‌گذاری مرتبط می‌شود. به مرور زمان و با ادامه یافتن رشد حباب‌ها توزیع آنها پهن‌تر می‌شود. ولی در نانوکامپوزیت‌ها، پهن شدن توزیع اندازه حباب‌ها کمتر است. نرخ رشد کم و تعداد حباب‌های بیشتر پهن شدن توزیع اندازه آنها را کمتر می‌کند. در مراحل نهایی رشد نیز، به هم چسبیدگی و بزرگ‌تر شدن حباب‌ها در پهن شدن توزیع اندازه‌ی سلولی مؤثر است. همچنین، پایین بودن ویسکوزیته ماتریس پلیمر به هم چسبیدگی حباب‌ها را افزایش می‌دهد.

3-5 نتایج بررسی ریزساختار سلولی نمونه‌ها

برای بررسی و مقایسه‌ی بیشتر نمونه‌ها، از ساختار نهایی سلول‌ها در دمای 120 °C و حلالیت 5% وزنی نرمال پنتان، تصاویر SEM تهیه شد. تصاویر SEM نمونه‌های فوم شده، در شکل 12 نشان داده شده است. در این تصاویر مشاهده می‌شود که فوم پلی‌استایرن سلول‌های بزرگتری دارد. ویسکوزیته و استحکام مذاب پایین نمونه‌ی پلی‌استایرن، باعث می‌شود که سلول‌های آن به راحتی منبسط شوند. برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی با 0.5 و 1 درصد وزنی

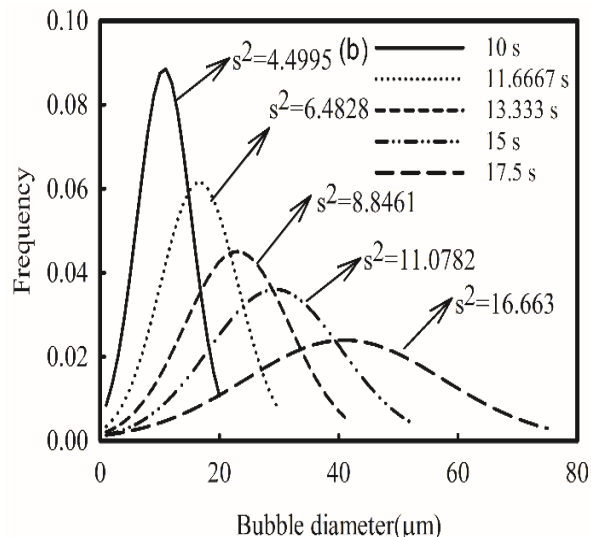
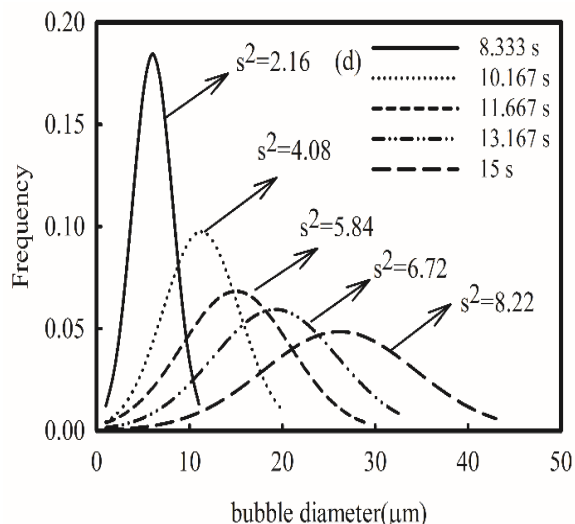
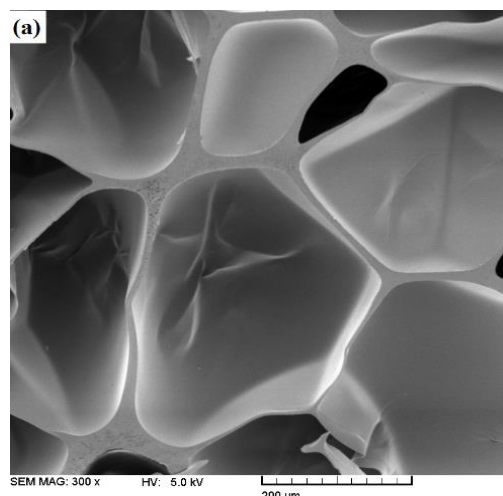
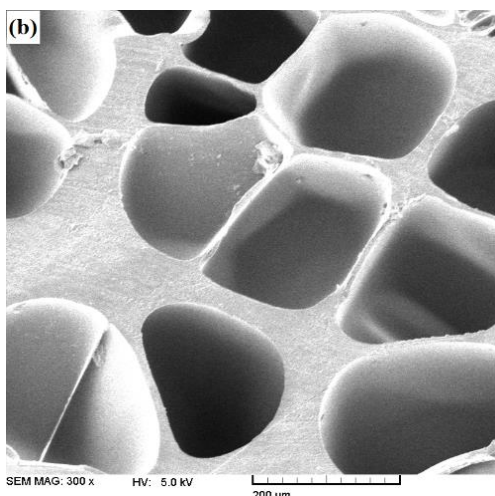
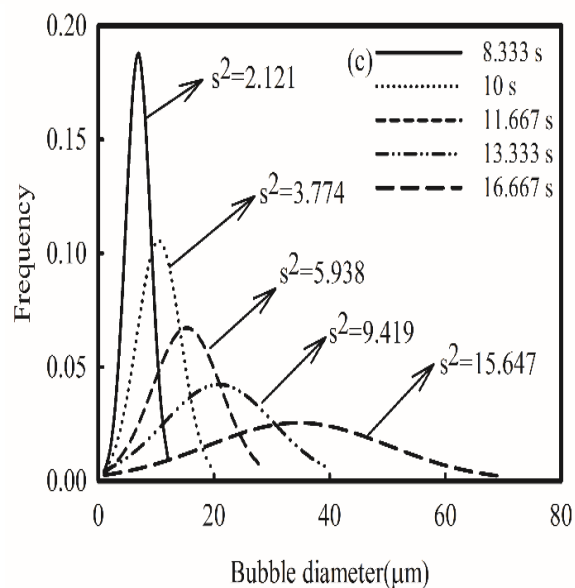


Fig. 11 Comparison of the cell size distribution at different foaming intervals for samples containing 5%wt. n-pentane and foaming temperature of 120 °C; (a): PS, (b): nPSA0.5, (c): nPSA1, (d): nPSB1

شکل 11 مقایسه‌ی توزیع اندازه‌ی سلولی نمونه‌ها در زمان‌های مختلف فوم شدن برای نمونه‌های حاوی 5% wt نرمال پنتان و دمای فوم شدن 120 °C؛ (a): PS، (b): nPSA0.5، (c): nPSA1، (d): nPSB1

افزایش یافته و نرخ رشد کاهش یافته است؛ در نتیجه، توزیع اندازه‌ی سلولی باریک‌تری ایجاد گردیده است. با افزایش نانوسیلیکا در نمونه‌ها، نرخ هسته-گذاری افزایش یافته و نرخ رشد کاهش پیدا کرده است. همچنین، در درصد وزنی یکسان نانوذرات در نمونه‌ها، نانوسیلیکای کوچک‌تر تعداد مکان‌های هسته‌گذاری بیشتری ایجاد کرده است و در پی آن، نرخ رشد حبابها کمتر شده است. افزایش میزان گاز نرمال پنتان به 5 درصد وزنی، علاوه بر این که هسته‌گذاری همگن را افزایش داده، باعث افزایش هسته‌گذاری ناهمگن در نمونه‌های نانوکامپوزیتی گردیده است. مطالعه ریزساختار نهایی فوم‌ها با تصاویر SEM در حلالیت 5 درصد وزنی نرمال پنتان، مؤید این موضوع است که با افزایش نانوسیلیکا و همچنین کوچک‌تر شدن اندازه‌ی آن، اندازه‌ی نهایی سلول‌ها یکنواخت‌تر و هم‌اندازه‌تر شده و فوم نسبتاً مناسبی در مقایسه با پلی استایرن تهیه گردیده است.



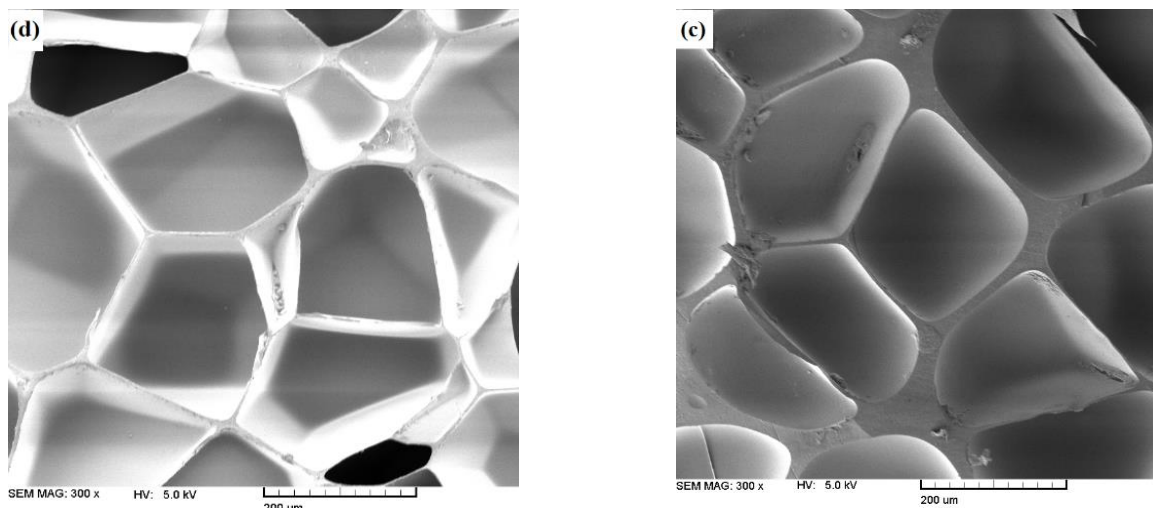


Fig. 12 SEM images of the final foam samples containing 5 wt. n-pentane at foaming temperature of 120 °C: (a): PS, (b): nPSA0.5, (c): nPSA1, (d): nPSB1 (magnification: 300X)

شکل 12 تصاویر SEM نمونه‌های نهایی فوم حاوی 5% نرمال پنتان در دمای فوم شدن 120 °C : (a): PS ، (b): nPSA0.5 ، (c): nPSA1 و (d) : (بزرگنمایی: 300 برابر)

[12] 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" *Journal of Composites Science and Technology*, Vol. 71, No. 8, pp. 1039-1045, 2011.

[13] Doroudiani, S. and Kortschot, M. T., "Polystyrene Foams. I. Processing-Structure Relationships" *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90, No. 5, PP. 1412-1420, 2003.

[14] Pop-Iliev, R. Dong, N. Xu, D. and Park, C. B., "Visualization of the Foaming Mechanism of Polyethylene Blown by Chemical Blowing Agents under Ambient Pressure" *Advances in Polymer Technology*, Vol. 26, No. 4, PP. 213-222, 2007.

[15] Mohebbi, A. Mehrabani-Zeinabad, A. and Famili, M. H. N., "Dynamic Behavior of Nucleation in Supercritical N2 Foaming of Polystyrene-Aluminum Oxide Nanocomposite" *Journal of Polymer Science A*, Vol. 53, No. 11, pp. 1076-1085, 2011.

[16] Gendron, R., "Thermoplastic Foam Processing: Principles and Development" CRC Press, 2004.

[17] 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" *Journal of Chemical Engineering Science*, Vol. 66, No. 16, pp. 3675-3686, 2011.

[18] Azimi, H. R. Rezaei M. and Abbasi, F., "The Effect of Expansion Conditions on the Batch Foaming Dynamics of St-MMA Copolymer" *Journal of Cellular Plastics*, Vol. 48, No. 2, pp. 125-140, 2011.

[19] Taki, K. Yanagimoto, T. Funami, E. Okamoto, M. and Ohshima, M., "Visual Observation of CO2 Foaming of Polypropylene-Clay Nanocomposites" *Polymer Engineering and Science*, Vol. 44, No. 6, pp. 1004-1011, 2007.

[20] Azimi, H. R. Rezaei, M. and Salehi, M., "The Effect of Copolymer Composition on the Batch Foaming Dynamics of Styrene/Methylmethacrylate Copolymers" *Journal of Polymer Thermolastic Composite Materials*, Vol. 30, No. 1, pp. 47-66, 2015.

[21] Emami, M. Thompson, M. R. and Vlachopoulos, J., "Experimental and Numerical Studies on Bubble Dynamics in Nonpressurized Foaming Systems" *Journal of Polymer Engineering and Science*, Vol. 54, No. 8, pp. 1948-1952, 2014.

[22] Salehi, M. Hosseini, M. S. and Rezaei, M., "Modeling of bubble growth behavior in the PS/CO2 batch foaming system using finite element method" *Modares Mechanical*

[1] Lee, S. T. and Ramesh, N. S., "Polymeric Foams: Mechanisms and Materials" CRC Press, 2004.

[2] Shen, J. Zeng, C. and Lee, L. J., "Synthesis of Polystyrene-Carbon Nanofibers Nanocomposite Foams" *Journal of polymer*, Vol. 46, No. 14, pp. 5218-5224, 2005.

[3] Leung, S. N. Park, C. B. and Li, H., "Effects of Nucleating Agents' Shapes and Interfacial Properties on Cell Nucleation" *Journal of Cellular Plastics*, Vol. 46, No. 5, pp. 441-460, 2010.

[4] Bao, J. B. Liu, T. Zhao, L. Hu, G. H. Miao, X. and Li, X., "Oriented Foaming of Polystyrene with Supercritical Carbon dioxide for Toughening" *Journal of Polymer*, Vol. 53, No. 25, pp. 5982-5993, 2012.

[5] 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" *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, In Persian, Vol. 25, No. 3, pp. 231-240, 2012.

[6] Chen, L. Rende, D. Schadler, L. S. and Ozisikb, R., "Polymer nanocomposite foams" *Journal of Mater Chemistry A*, Vol. 1, No. 12, pp. 3837-3850, 2013.

[7] Zakiyan, S. E. Famili, M. H. N. and Ako, M., "Controlling Foam Morphology of Polystyrene via Surface Chemistry, Size and Concentration of Nanosilica Particles" *Journal of Mater Science*, Vol. 49, No. 18, pp. 6225-6239, 2014.

[8] Liao, R. Yu, W. and Zhou, C., "Rheological Control in Foaming Polymeric Materials: I. Amorphous Polymers" *Journal of Polymer*, Vol. 51, No. 2, pp. 568-580, 2010.

[9] Ershad-Langroudi, A. and Akkaf, M. H., "Improvement in the Mechanical Properties of Polyester Nanocomposite with Nano-silica Prepared by Sol-gel Method" *Journal of Science and Technology of Composites*, In Persian, Vol. 3, No. 4, pp. 419-428, 2017.

[10] Zhai, W. Yu, J. Wu, L. Ma, W. and He, J., "Heterogeneous Nucleation Uniformizing Cell Size Distribution in Microcellular Nanocomposites Foams" *Journal of Polymer*, Vol. 47, No. 21, pp. 7580-7589, 2006.

[11] Vaziri, H. S. Omaraei, I. A. Abadyan, M. R. Mortezaei, M. and Yousefi, N., "Thermophysical and Rheological Behavior of Polystyrene/silica Nanocomposites: Investigation of Nanoparticle Content" *Journal of Materials and Design*, Vol. 32, No. 8, pp. 4537-4542, 2011.

5- مراجع

- Engineering, Vol. 16, No. 5, pp. 321-328, 2016. (in Persian فارسی)
- [23] Taki, K. Tabata, K. Kihara, S. I. and Ohshima, M., "Bubble Coalescence in Foaming Process of Polymers" Journal of Polymer Engineering and Science, Vol. 46, No. 5, pp. 680-690, 2006.
- [24] Enayati, M. S. Famili, M. H. N. and Janani, H., "Open-celled microcellular foaming and the formation of cellular structure by a theoretical pattern in polystyrene" Iranian Polymer Journal, Vol. 22, No. 5, pp. 417-428, 2013.
- [25] Tsivintzelis, I. Angelopoulou, A. G. and Panayiotou, C., "Foaming of polymers with supercritical CO₂: An experimental and theoretical study" Journal of Polymer, Vol. 48, No. 20, pp. 5928-5939, 2007.
- [26] Salejova, G. and Kosek, J., "Dynamics of Foaming of Polystyrene Particles" Macromolecular Symposia, Vol. 243, No. 1, pp. 233-246, 2006.
- [27] Famili, M. H. N. Janani, H. and Enayati, M. S., "Foaming of a Polymer-Nanoparticle System: Effect of the Particle Properties" Journal of Applied Polymer Science, Vol. 119, No. 5, pp. 2847-2856, 2010.
- [28] Salehi, M. Rezaei, M. and Hosseini, M. S., "Experimental and theoretical investigation on polystyrene/n-pentane foaming process" International Journal of Material Forming, Vol. 10, No. 3, pp. 421-434, 2016.
- [29] Park, S. J. and Jin, J. S., "Effect of corona discharge treatment on the dyeability of low-density polyethylene film" Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 236, No. 1, pp. 155-160, 2001.
- [30] Zakiyan, S. E. Famili, M. H. N. and Ako, M., "Controlling foam morphology of polystyrene via surface chemistry, size and concentration of nanosilica particles" Journal of Material Science, Vol. 49, pp. 6225-6239, 2014.