#### Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian), Vol. 28, No. 6, 505-515 February-March 2016 ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883

## Effect of Stabilization on the Morphology of Polystyrene and Supercritical Carbon Dioxide Thermoplastic Foam

Mozafar Mokhtari Motameni Shirvan and Mohammad Hossein Navid Famili\*

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

Received: 22 August 2015, accepted: 15 June 2015

# **ABSTRACT**

icrocellular thermoplastic foams can be usually produced in a one-step batch system using a physical foaming agent which is dissolved in a polymer system under specific pressure and temperature, higher than the critical condition of solvent and the glass transition temperature of polymer and solvent mixture. By application of a sudden pressure drop the foam structure is formed through stages of nucleation, growth and coalescence. After pressure drop, if the foam temperature is reduced below the glass transition of the gas-polymer mixture, the cells stop growing which results in a foam with stabilized morphology. This stabilization stage has not been thoroughly focused in previous studies. In this work, polystyrene as a polymer system and supercritical carbon dioxide as a solvent were used at 18.5 MPa pressure and different temperatures. The stabilization process took place within milliseconds and helped to a better understanding of cellular structure in thermoplastic foams. In this mechanism, the nucleation takes place in the phase transition of solvent molecules at supercritical state to the gas state and the formation of very small nuclei containing gas molecules between polymer chains. The energy originated from the nuclei growth is in competition with the elastic energy of polymer chains, and the predominance of one type of energy over another determines the final cell size. The results showed that the effect of stabilization process on the structure of the foam depended on the foaming temperature. Stabilization at 110°C resulted in a 50% cell size reduction and a 60% cell density promotion, while at lower temperatures, the stabilization led to greater cell size and reduced cell density.

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

### Keywords:

thermoplastic microcellular foam, stabilization, temperature, foam morphology, nucleation

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیست و هشتم، شماره ۶، صفحه ۵۱۵–۵۰۵. ۱۳۹۴ ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883

اثر پایدارسازی بر شکلشناسی اسفنج گرمانرم پلیاستیرن و کربن دیاکسید ابربحرانی

مظفر مختاري مؤتمني شيروان، محمد حسين نويد فاميلي\*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۷۶–۱٤۱۱

دریافت: ۱۳۹٤/۳/۲۵، پذیرش: ۱۳۹٤/٥/۳۱

چکيده

برای تولید اسفنج میکروسلولی گرمانرم در سامانه ناپیوسته، عامل اسفنجساز فیزیکی در فشار و دمای بیش از شرایط بحرانی آن در پلیمر تا حدی حل می شود و در اثر کاهش فشار سریع در مخلوط، طی سه مرحله هستهگذاری، رشد و به همیپوستگی، ساختار اسفنج شکل میگیرد. اگر پس از کاهش فشار، دمای اسفنج شدن به کمتر از دمای انتقال شیشهای مخلوط پلیمر و گاز کاهش یابد، سلولها نمیتوانند رشد کنند. این مرحله پایدارسازی نامیده می شود که تاکنون در سامانههای توليد اسفنج ناييوسته تکمرحلهاي توجهي به آن نشده است. در اين پژوهش، از پلياستيرن به همراه گاز ابربحرانی کربن دیاکسید به عنوان جلال در فشار ۱۸/۵ MPa و دماهای مختلف استفاده شده است. عملیات پایدارسازی با دقت زمانی میلی ثانیه انجام شده که باعث شناخت جدیدی از سازوکار شکلگیری ساختار سلول در اسفنجهای گرمانرم شده است. در این سازوکار، هستهگذاری ناشی از انتقال فاز مولکولهای حلال از حالت بحرانی به حالت گاز و شکلگیری هستههای بسیار کوچک حاوی مولکولهای گاز در میان زنجیرهای پلیمر است. در ادامه، انرژی ناشی از تمایل رشد هستهها در برابر انرژی کشسانی زنجیرهای پلیمر قرار گرفته و غلبه هریک از این انرژیها معینکننده اندازه سلول است. با توجه به نتایج این پژوهش، نحوه اثرگذاری مرحله پایدارسازی روی ساختار اسفنج به دمای اسفنجشدن بستگی دارد. در دمای C°۱۱۰ عملیات پایدارسازی سبب کاهش ٪۵۰ اندازه سلول و افزایش ٪۶۰ چگالی سلول شده است. در حالی که در دماهای کمتر، عمليات پايدارسازي سبب افزايش اندازه سلول و كاهش چگالي سلول شده است.

واژههای کلیدی

اسفنج میکروسلولی گرمانرم، پایدارسازی، دما، شکلشناسی اسفنج، هستهگذاری

\* مسئول مكاتبات، پيامنگار: nfamili@modares.ac.ir

مقدمه

اسفنجهای پلیمری میکروسلولی به علت هزینه به ازای حجم کمتر نسبت به قطعههای پلیمری و نیز کاربرد در زمینههایی همچون عایق گرما و صدا، جاذب رادار و صنایع بستهبندی مورد توجه قرار دارند [٥-١]. با وجود این، خواص مکانیکی اسفنجهای پلیمری نسبت به قطعههای پلیمری کمتر است که محدوده کاربرد آنها را کاهش می دهد. اسفنجهای میکروسلولی دارای اندازه سلولی کمتر از ۳μ ۱۰ و چگالی سلول بیش رایج دارند. از این رو در اسفنجهای میکروسلولی، کنترل ساختار و آشنایی با سازوکار شکل گیری ساختار آنها مورد توجه قرار دارد. در مطالعات بسیاری برای ساخت اسفنج میکروسلولی از گاز ابربحرانی کربن دی اکسید به علت خواصی همچون سمی نبودن، ارزان و در دسترس بودن استفاده شده است [۰]-۲].

به طور کلی برای تولید اسفنج، آبتدا عامل اسفنج ساز فیزیکی (معمولاً گاز) در فشار و دمای بیش از شرایط بحرانی آن در پلیمر تا حدی حل می شود و دمای انتقال شیشهای آن را کاهش می دهد. سپس، در اثر ناپایداری ترمودینامیکی ناشی از کاهش فشار یا افزایش دمای ناگهانی، هسته گذاری رخ می دهد. اگر دما بیش از دمای انتقال شیشهای مخلوط گاز و پلیمر باشد، مولکولهای گاز به درون هسته ها نفوذ کرده و آنها را رشد می دهند که موجب تشکیل حبابها می شوند. با استمرار مرحله رشد، حبابها به هم پیوسته و حفرهها با اندازه بزرگتر را شکل می دهند. با توقف رشد حبابها، ساختار نهایی شکل می گیرد [۱۳–۱۰]. مراحل شکل گیری ساختار اسفنج بسیار سریع رخ می دهد و برای بررسی سازوکار آن باید روند شکل گیری آن را در مراحل اولیه و مختلف متوقف کرد.

دو روش کلی پیوسته و ناپیوسته برای تولید اسفنج با استفاده از گاز کربن دیاکسید در منابع مختلف گزارش شده که در روش ناپیوسته دو حالت دومر حلهای و تکمر حلهای وجود دارد [۲۰–۱۶، ۹].

در حالت دومرحلهای، گاز ابربحرانی کربن دی اکسید در دمایی کمتر از دمای انتقال شیشه ای مخلوط گاز و پلیمر در پلیمر حل شده و پس از کاهش فشار سریع هسته گذاری اتفاق می افتد. با انتقال نمونه ها به ظرف حاوی سیال گرم با دمای زیاد و افزایش دمای نمونه ها به دمایی بیش از دمای انتقال شیشه ای مخلوط گاز و پلیمر، سلول ها رشد می کنند. سپس، برای توقف رشد سلول ها دوباره دمای آنها به دمای کمتر از دمای انتقال شیشه ای مخلوط گاز و پلیمر کاهش داده می شود [۱۸–۱۶].

در حالت تکمرحلهای، عامل اسفنجساز فیزیکی در فشار و دمایی بیش از شرایط بحرانی گاز و دمای انتقال شیشهای مخلوط گاز و

پليمر تا حدى در پليمر حل شده و در اثر كاهش سريع فشار، ساختار اسفنج شكل مي گيرد [۲٦–١٩].

در هر دو حالت، رشد سلولها در صورت بیشتربودن دما از دمای انتقال شیشهای مخلوط گاز و پلیمر رخ می دهد. بدیهی است، برای توقف رشد سلولها باید دمای نمونه را به کمتر از دمای انتقال شیشهای آن کاهش داد که به این مرحله پایدارسازی (stabilization) گفته می شود. این مرحله که اهمیت زیادی در کنترل ساختار دارد، در اغلب مطالعاتی که اسفنج در هر حالت دومر حلهای تولید شده، انجام شده است [۲۱–۱۹،۲]. در حالی که در روش تک مر حلهای انجام نشده و تا کنون اثر آن نیز بررسی نشده است [۲۲–۱۹].

در ادامه به بعضى از مطالعاتي اشاره مي شود كه در حالت دومر حلهاي همراه با پایدارسازی انجام شدهاند. در مطالعهای اسفنج پلیکربنات و نانوکامپوزیت آن با دمای انتقال شیشهای حدود C°۱٤۵۰ در حالت دومرحلهای با استفاده از گاز کربن دیاکسید ساخته شده است. دمای اشباع آن C°۸۰ بوده که پس از کاهش ناگهانی فشار در این دما و هستهگذاری، نمونهها در حمام روغن با دماهای C°۸۰ تا ۲٤۰°C بهمدت s ۳۰ قرار داده شدهاند تا رشد سلولها رخ دهد. سپس، در مخلوط اتانول و آب با دمای حدود دمای محیط پایدارسازی شدهاند. در این مطالعه، به علت پایدارسازی و زمان اسفنج شدن در تمام نمونهها بودن اثر پایدارسازی بررسی نشده و اثر دمای اسفنجسازی روی ساختار بررسی شده است [۱۵]. در مطالعه دیگری، اسفنج هوموپلیمر استیرن و آکریلونیتریل و نانوکامپوزیت آن در حالتهای تک و دومرحلهای با استفاده از گاز کربن دیاکسید ساخته شده است. در حالت دومرحلهای دمای اشباع آن ٤٠°C بوده که پیش از کاهش فشار دمای آن به C°۰ کاهش یافته است. پس از کاهش ناگهانی فشار در این دما و هستهگذاری، نمونهها در حمام روغن با دمای C°۱۰۰ در زمانهای مختلف s ۱۵ تا min و قرار داده شدهاند تا رشد سلولها رخ دهد. سپس، در مخلوط آب و یخ پایدارسازی شدهاند. تغییر زمان اسفنج شدن یا به عبارتی پایدارسازی در زمان های مختلف باعث تغییر ساختار اسفنج شده که حاکی از مؤثر بودن عملیات پایدارسازی در ساختار اسفنج است. همچنین، دو نمونه در شرایط کاملاً یکسان با حالتهای تک و دومرحلهای (با پایدارسازی) تولید شدند. نمونه تولید شده در حالت دومرحلهای چگالی سلول بیشتری داشته که حاکی از مؤثربودن عملیات پایدارسازی بر ساختار اسفنج است [۹]. در این پژوهش، بخش پایدارسازی سریع و زیر فشار با دقت

میلی ثانیه به سامانه ناپیوسته تکمر حلهای تولید اسفنج افزوده شده است. بخش افزوده شده به فرایند تولید اسفنج به روش ناپیوسته تکمر حلهای کاملاً نو بوده و تاکنون انجام نشده است. تفاوت آن

با بخش پایدارسازی در حالت دومرحلهای آن بوده که بسیار سریع، قابل کنترل و تکرارپذیر است و قابلیت توقف روند شکل گیری ساختار اسفنج را در مراحل اولیه آن دارد. در حالی که پایدارسازی در حالت دومرحلهای (انتقال نمونه از ظرف حاوی سیال گرم به ظرف حاوی سیال خنک کننده) همراه با خطا و کند بوده، مقیاس زمانی انجام آن قابل کنترل نبوده و قابلیت توقف روند شکل گیری ساختار اسفنج را در مراحل اولیه آن برای بررسی سازوکار شکل گیری ندارد.

هدف از این پژوهش، بررسی مؤثربودن مرحله پایدارسازی در سامانه ناپیوسته تکمرحلهای و نیز توقف روند شکل گیری ساختار اسفنج در مراحل اولیه آن برای بررسی و شناخت سازوکار آن است. در این سامانه اسفنج پلیاستیرن در حالت تکمرحلهای به همراه مرحله پایدارسازی و با استفاده از گاز کربن دیاکسید ساخته شده است. در بخش پایدارسازی مخلوط آب و اتیلن گلیکول با دمای OP07- زیر فشار MPa در زمانهای ms ۱۵ تا sm ۰۰۰۰ پس از آغاز کاهش فشار وارد مخزن حاوی نمونه می شود، آن را در بر می گیرد و پایدارسازی رخ می دهد. نمونههای تولیدی با استفاده از آزمون میکروسکوپی الکترونی بررسی شدهاند.

### تجربى

#### مواد

در این مطالعه، از پلی استیرن GPPS پتروشیمی تبریز با وزن مولکولی وزنی ۱۵۲۰۰۰ g/mol و دمای انتقال شیشه ای ۵۰۰۹ استفاده شد. نمونه ها به شکل استوانه هایی با ضخامت و قطر به ترتیب ۰/۰ و ۱۳ mm با استفاده از پرس گرم در دمای ۵۳۰۸ تهیه شدند. همچنین، از گاز کربن دی اکسید با خلوص ٪۹۹ تهیه شده از صنایع داخلی، به عنوان عامل اسفنج ساز فیزیکی استفاده شد.

#### دستگاهها و روشها

#### سامانه ناپيوسته تكمرحلهاي

این سامانه شامل بخش های مخزن اصلی و متعلقات آن، HMI) (HMI برای کنترل الکترونیکی سامانه و بخش پایدارسازی است. مخزن اصلی که نمونه درون آن قرار میگیرد، دارای حجمی معادل ۲۰۰ دm3 بلیت تحمل فشار ۹۹۸ ٤ و دمای ۲۰۰۵ و شامل متعلقات مختلف است. متعلقات این دستگاه عبارت از لولههای ورود و خروج سیال و اتصالات آنها، دو عدد شیر الکترونیکی-بادی با تحمل فشار ۹۳۵ که و دمای ۲۰۰۰، دو

عدد شیر سوزنی با تحمل فشار ۵۳۹ ٤ و دمای ۲۰۰۰، فشارسنج، گرمکن الکتریکی، دماسنج الکترونیکی و سامانه جمع آوری سیال خنککن است. دو عدد شیر الکترونیکی-بادی برای کاهش فشار و ورود مایع خنککننده در مرحله پایدارسازی و دو عدد شیر سوزنی برای کنترل سرعت کاهش فشار و تنظیم فشار مخزن روی مخزن اصلی متصل شدهاند.

مظفر مختاری، محمدحسین نوید فامیلی

در این سامانه از دستگاه HMI برای خواندن و ثبت اطلاعات با سرعت ۱ kHz استفاده شده است. از این دستگاه برای مشاهده و ثبت اطلاعات دما و فشار حین مراحل اشباع نمونه و کاهش فشار، کنترل دما و باز و بستهکردن شیرهای الکترونیکی استفاده می شود.

در مرحله پایدارسازی برای ورود سیال خنک به مخزن اصلی در آغاز کاهش فشار، نیاز به فشرده کردن آن برای غلبه بر فشار گاز درون مخزن است. بنابراین، بخش پایدارسازی شامل یخچال، مخزن فرعی با تحمل فشار MPa ۲۰، پمپ و فشارافزای گاز است. در این فرایند ابتدا سیال در یخچال تا دمای ۲۰°۲۰ – سرد شده و با استفاده از پمپ وارد مخزن فرعی می شود. مقداری مشخص از حجم سیال موجود در فشارافزاو کپسول گاز، سیال خنک کننده در مخزن سرد به فشار هشار فشارافزاو کپسول گاز، سیال خنک کننده در مخزن سرد به فشار فشار فشارافزاو که مخزن با دقت میلی ثانیه پس از آغاز کاهش فشار که روی دستگاه HMI تنظیم شدنی است، سیال خنک کننده از شیر الکترونیکی به مخزن اصلی وارد می شود، نمونه را دربرمی گیرد و دمای آن را کاهش می دهد.

در این پژوهش، فاصله زمانی میان بازشدن شیر الکترونیکی کاهش فشار و شیر الکترونیکی ورود سیال خنککننده، زمان اسفنجشدن نامیده می شود. به عبارتی، زمان اسفنج شدن معادل زمان ورود سیال خنککننده به مخزن پس از آغاز کاهش فشار بوده و بر حسب میلی ثانیه است. در این زمان اسفنج فرصت داشته تا مراحل شکل گیری را طی کند و پس از آن سیال خنککننده وارد مخزن اصلی می شود، نمونه را دربرمی گیرد و دمای آن را کاهش می دهد. طرح کلی سامانه تولید اسفنج در شکل ۱ نشان داده است.

### شرايط توليد اسفنج

برای بررسی اثر دما بر ساختار اسفنج، نمونهها در فشار MPa ۱۸/۵ و دماهای ۵۰، ۲۰، ۷۰، ۹۰ و ۲۰۱۲ بهمدت ۸ ۸ اشباع شده و پایدارسازی در آنها انجام نشده است. برای بررسی اثر پایدارسازی روی ساختار اسفنج، نمونهها در فشار MPa ۱۸/۵ و دماهای ۷۰، ۹۰ و ۲۰۰۲ بهمدت ۸ ۸ اشباع شدهاند. پس از آغاز کاهش فشار، پایدارسازی برای هر نمونه در زمانهای اسفنج شدن ۱۵، ۱۰۰،

#### مظفر مختاری، محمدحسین نوید فامیلی





شکل ۱- تصویر کلی سامانه ناپیوسته تک مرحلهای تولید اسفنج. ۲۰۰۰ و ۵۰۰۰ انجام شده است. از نمونه های بدون پایدارسازی به عنوان نمونه شاهد برای بررسی اثر عملیات پایدارسازی نیز استفاده شده است. هر نمونه سه مرتبه تولید و تکوارپذیری آن بررسی شده است.

#### بررسي ساختار اسفنج

برای بررسی ساختار اسفنجها، از میکروسکوپ الکترونی پویشی دانشگاه تربیت مدرس استفاده شده که نمونهها پیش از انجام آزمون با فلز طلا پوشش دهی شدهاند. برای جلوگیری از تغییر ساختار اسفنجها در اثر شکست، نمونه ها پیش از شکست به مدت ۲ ما داخل نیتروژن مایع غوطهور شدند. پس از اطمینان از شکننده شدن آنها، از وسط به دو نیم تقسیم شده و مقطع شکست آنها با میکروسکوپ الکترونی پویشی بررسی شده است. برای محاسبه متوسط اندازه سلولها و توزیع اندازه آن به ترتیب از نرمافزارهای رایانهای مدانها مول بر SPSS استفاده و برای محاسبه چگالی سلول بر حسب تعداد سلول بر سانتی متر مکعب از معادله (۱) استفاده شده است [۱۵،۲۷،۲۸]:

- ۱ مخزن اصلی، ۲ شیر الکترونیکی–بادی خروج گاز ,CO،
- ۳ شیر الکترونیکی-بادی ورود سیال خنککننده یرفشار،
  - HMI (رابط کاربر و سامانه)،
- میر سوزنی تعیین سرعت کاهش
  فشار مخزن اصلی،
- ۲ شیر سوزنی تنظیم فشار مخزن اصلی،
  - ۷ فشارسنج مخزن اصلی،
  - ۸ فشارسنج مخزن فرعی،

۹ هدایت کننده سیال خنک کننده
 خروجی از مخزن به مخزن یخچال،
 ۱۰ فشارافزا برای افزایش فشار کپسول
 CO<sub>2</sub>
 ۱۱ کپسول <sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
 ۲۱ یخچال برای سردکردن سیال

- ۲۰ یحپان برای سردیری سیر خنککننده، ۱۳ مخزن فرعی،
- ۱٤ پمپ (۰/۵ hp) برای چرخش سیال خنککننده بین یخچال و مخزن
- $N=10^{12} \times \frac{6 \times \left[1 \frac{\rho_{f}}{\rho_{p}}\right]}{\pi d^{3}}$ (1)

فرعي.

ASTM D792 براساس استاندارد ASTM D792، براساس استاندارد ASTM D792، ρ<sub>f</sub> چگالی پلیمر (g/cm<sup>3</sup>) و b متوسط اندازه سلول (μm) است. شایان ذکر است، از این معادله در اکثر مقالات جدید در حوزه اسفنج استفاده شده و از نظر مقدار محاسبه شده با فرمول های پیشین تفاوت چندانی ندارد و محاسبه با آن راحت تر است.

# نتايج و بحث

#### اثر دما

در جدول ۱ و شکل ۲، نتایج اسفنجهای تولید شده در دماهای مختلف، فشار MPa و ۱۸/۵ MP و بدون پایدارسازی آمده است. با افزایش دما از 2°۰۰ تا ۲°۰۱ اندازه سلول از mm ۹۷۰ nm افزایش،

جذب <sub>2</sub> (/.wt)	چگالی اسفنج (g/cm <sup>3</sup> )	چگالی سلولی (cell/cm <sup>3</sup> )	انحراف معيار اندازه سلول	اندازه سلول (µm)	دما (C°)	نمونه
V/A	•/٣×1•''	١	•/YV	•/٩٧	0 *	١
٧	•/٨٤	٩/٩×١٠ <sup>٩</sup>	•/0٨	٣/٣٣	٦٠	٢
٧/٣	•/\/٩	٤/٩×١٠٩	•/\\٦	٤/٨٤	٧.	٣
V/٦	•/٢	۲×۱۰۹	۲/٤٥	10/9	٩٠	٤
٩/٢	•/•0	۸×۱۰٦	٤٤/١٥	١٦٩	11.	٥

#### جدول۱- اثر دما بر ساختار اسفنجهای پلیاستیرن در شرایط بدون پایدارسازی و فشار MPa.



شکل۲- تصاویر SEM و توزیع اندازه سلول نمونههای اسفنج پلیاستیرن در شرایط بدون پایدارسازی و فشار MPa MPa در دماهای: (الف) ۲۰۰۵، (ب) ۲۰۰۲، (ج) ۲۰۰۷، (د) ۲۰۰۳ و (ه) ۲۰۰۲.

چگالی سلول از cell/cm<sup>3</sup> ۱/۳×۱۰<sup>۱۱</sup> تا ۸×۱۰<sup>۲</sup> cell/cm<sup>3</sup> کاهش و چگالی اسفنج از ۹۲ ۹/۹۲ تا g/cm<sup>3 ۲</sup>۰/۰۰ کاهش یافتهاند. مقدار جذب کربن دیاکسید تقریباً ثابت بوده است. در دمای C°۱۱۰ حجم اسفنج افزایش چشم گیری یافته که سبب کاهش چگالی آن شده است. دمای اسفنج شدن، از مهمترین عوامل معینکننده ساختار آن است. دما معین کننده مقدار کربن دیاکسید حل شده در پلیمر، مقدار کاهش دمای انتقال شیشهای آن و مدت زمان موجود برای رشد سلولها پیش از کاهش دمای پلیمر به کمتر از دمای انتقال شیشهای آن است. طبق نتایج پژوهشگران، دمای انتقال شیشهای مخلوط دیاکسید کربن و پلیاستیرن در فشار MPa /۱۸/۵ حدود ۲۰°۲ است [۲۹]. افزایش دمای اسفنج شدن سبب افزایش فاصله آن با دمای انتقال شیشهای مخلوط پلیمر و گاز شده و مدت زمان رشد سلولها افزایش می یابد. همچنین، با کاهش دما چگالی گاز کربن دیاکسید افزایش یافته که هنگام هستهگذاری آن در اثر انتقال فاز، هستههای بسیار بیشتری تولید شد و چگالی سلولی افزایش مییابد. افزایش دما سبب کاهش کشسانی زنجیرهای پلیمر شده و سلولها با مقاومت کمتری برای رشد مواجه مي شوند.

همانطور که از تصاویر SEM مشخص است، تا دمای C°۰۷ ساختار سلولی بسته بوده و شکل سلولها کاملاً کروی هستند. با افزایش دما شکل سلولها به سمت چندضلعی تغییر کرده و ساختار سلولی باز می گردد.

انحراف معیار اندازه سلولی معیاری از توزیع آن است که با ازدیاد دما افزایش یافته و بیانگر پهنشدن توزیع اندازه سلولی است. در دمای کم به علت کشسانی بیشتر زنجیرهای پلیمر، سلولها پیش از آنکه به یکدیگر برسند، دمای اسفنج کاهش یافته و ساختار آن ثابت میشود. بنابراین توزیع اندازه سلولی باریکتر است. در دمای زیاد سرعت رشد سلولها سریعتر بوده و پیش از توقف آن، سلولها بههم می پیوندند که سبب پهنشدن توزیع اندازه سلولی می شود [۳۰].

#### اثر پایدارسازی

پس از کاهش فشار و آغاز شکل گیری ساختار سلولی، تا زمانی که زنجیرهای پلیمر قابلیت تحرک داشته باشند، رشد سلولها ادامه مییابد. برای جلوگیری از رشد سلولها باید دمای اسفنج را به کمتر از دمای انتقال شیشهای آن کاهش داد که این عملیات پایدارسازی ساختار نامیده میشود. تا کنون در سامانههای ناپیوسته تکمرحلهای توجهی به آن نشده است. در این پژوهش، سامانه تولید اسفنج طوری طراحی شد که اهمیت و کارایی این پارامتر بررسی شود. زمان

مظفر مختاری، محمدحسین نوید فامیلی

ر پایدارسازی بر شکلشناسی اسفنج گرمانرم پلیاستیرن و کربن دیاکسید ابربحرانی

یا به عبارتی دیگر بیانگر مدت زمان در اختیار سلولها برای رشد است. پس از طیشدن این زمان سیال خنککننده با فشار وارد مخزن حاوی اسفنج شده، نمونه را در برگرفته و دمای آن را به کمتر از دمای انتقال شیشهای کاهش میدهد.

اشباع نمونه ها با کربن دی اکسید سبب کاهش دمای انتقال شیشه ای پلیمر می شود. طبق نتایج پژوه شگران، دمای انتقال شیشه ای مخلوط کربن دی اکسید و پلی استیرن در فشار MPa ۱۸/۵ حدود ۲°۰۰ است [۲۹]. دماه ای انتخابی اشباع و اسفنج شدن برای بررسی اثر پایدارسازی در این مطالعه ۷۰، ۹۰ و ۲°۱۱۰ بود. بنابراین هنگام کاهش فشار، دمای نمونه حداقل ۲°۳۰ بیشتر از دمای انتقال شیشه ای مخلوط گاز و پلیمر بوده و عملیات پایدارسازی، برای جلوگیری از رشد سلول ها و کنترل ساختار اسفنج نیاز است.

با توجه به سازو کارهای مطرح شده در زمینه اسفنج گرمانرم، عملیات پایدارسازی با محدودکردن رشد سلولها باید سبب کاهش اندازه سلول و افزایش چگالی سلول اسفنج شود. در حالی که مطابق نتایج جدولهای ۲ و ۳، از مقایسه نتایج نمونههای بدون پایدارسازی و با آن در دماهای ۷۰ و ۲۰۹۰، عملیات پایدارسازی در زمانهای اسفنج شدن ۲۰ ماه ۲ و ۲۰۰۳، عملیات پایدارسازی در زمانهای اسفنج شدن این دماها شده است. اما، در جدول ٤ برای دمای ۲۰۵۲، پایدارسازی اثر مورد انتظار را دارد و سبب کاهش اندازه سلول و افزایش چگالی آن شده است. همان طور که مشخص است، نحوه اثرگذاری عملیات پایدارسازی به دما وابسته است. این رفتار متفاوت در دماهای مختلف می تواند گویای حاکم بودن سازو کار دیگر و متفاوت با آنچه تاکنون

جدول ۲- خواص اسفنجهای پلیاستیرن در فشار MPa ،۱۸/۵ زمانهای یایدارسازی مختلف و دمای ۲۰°۲.

چگالی اسفنج (g/cm <sup>3</sup> )	چگالی سلول (cell/cm <sup>3</sup> )	اندازه سلول (μm)	زمان اسفنج <i>شد</i> ن (ms)	نمونه
۰/V٥	۲×۱۰۹	٦/٩	10	١
•/٦٧	1×1*°	٩/٨	1	۲
• /٧٣	۱/۲×۱۰ <sup>۸</sup>	10/7	0 • •	٣
۰/٧٤	٤×۱۰۹	0/77	7	٤
•/٦٨	۲×۱۰۹	٧/٩٦	0 • • •	٥
•/\4	٤×١٠٩	٤/٨٤	بدون پايدارسازي	٦

11/0	MPa	فشار	در	پلىاستيرن	اسفنجهای	خواص	جدول ۳-
				دمای C°۹۰	مختلف و	يدارسازى	زمانھای پا

چگالی اسفنج (g/cm <sup>3</sup> )	چگالی سلولی (cell/cm <sup>3</sup> )	اندازه سلول (μm)	زمان اسفنج شدن (ms)	نمونه
•/01	۲ • ۱×۸	71/18	10	١
•/0•	۲×۱۰ <sup>۷</sup>	१९/٣٢	1	۲
• /٣٦	٧×١٠ <sup>v</sup>	٣٧/١٥	0 * *	٣
• /٣٦	$r \times 1 \cdot r$	0 • /V	7 • • •	٤
• / ٤	۲×۱۰ <sup>۷</sup>	07/77	0 • • •	٥
٠/٢	۲×۱۰۹	10/91	بدون تثبيت	٦

مطرح بوده بر روند شکل گیری ساختار اسفنج باشد.

در ادامه نگاهی عمیق تر بر نتایج جدولهای ۲ تا ۶ و بررسی آنها، اطلاعات بیشتری را برای شناخت سازوکار حاکم بر شکل گیری ساختار اسفنج فراهم میکند. در دمای ۲۰۰۵ با افزایش زمان اسفنج شدن از ۱۵ ms تا ۵۰۰ اندازه سلول افزایش و چگالی آن کاهش یافته است. در ادامه، با افزایش زمان اسفنج شدن از من کاهش یافته است. در ادامه، با افزایش زمان اسفنج شدن از است. در نهایت، برای نمونه بدون پایدارسازی دوباره اندازه سلول کاهش و چگالی آن افزایش پیدا کرده و در دمای ۲۰۰۶ روند تغییر ساختار تغییر کرده است. با افزایش زمان اسفنج شدن از

جدول ٤- خواص اسفنجهای پلی استیرن در فشار MPa، ۱۸/۵ KP زمانهای پایدارسازی مختلف و دمای ۲°۱۱۰.

چگالی اسفنج (g/cm <sup>3</sup> )	چگالی سلول (cell/cm <sup>3</sup> )	اندازه سلول (μm)	زمان اسفنج <i>شدن</i> (ms)	نمونه
•/77	۷×۱۰٦	٩٧/٥	10	١
•/7٨	٩×١٠ <sup>٦</sup>	۸۲/۱۸	۱۰۰	۲
•/\A	$1 \times 1 \cdot^{\vee}$	٨٩	0 * *	٣
•/10	۲×۱۰ <sup>۷</sup>	٨٥/٣٤	7	٤
•/10	$1 \times 1 \cdot^{\vee}$	97/1	0 * * *	٥
•/•0	۸×۱۰٦	١٦٩	بدون پايدارسازي	٦

Image: definition of the set of t



شکل ۳- تصاویر SEM نمونه های اسفنج پلی استیرن در فشار MPa ۱۸/۵ مای ۲°۹۰ و زمان های اسفنج شدن مختلف: (الف) no ms (ب) ۱۰ ms (ج) ه ۲۰۰ ms (د) می ms (ج)

ms اندازه سلول کاهش و چگالی آن افزایش یافته است. در ادامه با افزایش زمان اسفنج شدن از ns ۵۰۰ تا ns ۱۰۰ اندازه سلول افزایش و چگالی آن کاهش یافته و پس از آن بدون تغییر باقی مانده که در شکل ۳ نشان داده شده است. در نهایت، برای نمونه بدون پایدارسازی اندازه سلول افزایش و چگالی آن کاهش یافته است. در دمای ۲۰۰۲ عملیات پایدارسازی در هر زمان اسفنج شدن سبب کاهش اندازه سلول و افزایش توزیع اندازه آن شده است. در ادامه، نتایج مطالعاتی که در آنها اثر زمان اسفنج شدن در حالت دومر حلهای روی ساختار اسفنج بررسی شده ارزیابی شده است.

بر شکل شناسی اسفنج گرمانرم پلیاستیرن و کربن دیاکسید ابر

در مطالعهای اسفنج کوپلیمر استیرن-آکریلونیتریل به روش ناپیوسته دومرحلهای با استفاده از گاز کربن دی اکسید به همراه پایدارسازی در مخلوط آب و یخ انجام شده است. با افزایش زمان اسفنج شدن از s ۱۰ تا min ۵ چگالی سلول افزایش یافته است. علت این پدیده، ادامهداشتن هسته گذاری سلولهای جدید با گذشت زمان اسفنج شدن بیان شده است [۹]. علت بیان شده به نظر منطقی و درست می رسد، چون هسته گذاری رخ داده، سرعت آن از سرعت رشد سلولها بیشتر بوده و چگالی سلول افزایش یافته است.

در مطالعه دیگری، اسفنج پلیکربنات به روش ناپیوسته دومرحلهای

با استفاده از گاز کربن دی اکسید به همراه پایدارسازی انجام شده است. با افزایش زمان اسفنج شدن از ۳۶ تا min ۲ چگالی سلول بدون تغییر باقی مانده است. علت این پدیده، کامل شدن مرحله هسته گذاری در زمان اسفنج شدن ۳۶ بیان شده است [۳۱]. علت بیان شده به نظر صحیح نیست، چون با اینکه مرحله هسته گذاری به پایان رسیده، اما رشد سلولها با افزایش زمان اسفنج شدن ادامه داشته است و چگالی سلول باید کاهش می یافت. بنابراین، صحیح تر آن است که چون مرحله هسته گذاری به پایان نرسیده و مراحل هسته گذاری و رشد با سرعت یکسان در حال رخ دادن بوده است، اثر یکدیگر را خنثی کرده و چگالی سلول ثابت مانده است.

نظریه رایج برای مدلسازی و بررسی ساختار اسفنجهای گرمانرم نظریه کلاسیک هسته گذاری است. در این نظریه، انرژی سطحی میان مولکولهای حلال و پلیمر در تقابل با تفاوت انرژی حجمی میان داخل و بیرون هسته بوده و برتری هر یک از این انرژیها معین کننده آغاز شکل گیری هسته است. همچنین، هیچ یک از انرژیها وابسته به زمان نیست و هسته گذاری آنی اتفاق افتاده و به پایان می رسد [۱۰،۱۱]. پس این نظریه قابلیت توجیه پدیدهای مشاهده شده در این مطالعه و سایر مطالعات بیان شده را ندارد.

#### مظفر مختاری، محمدحسین نوید فامیلی

با توجه به نتایج بهدست آمده در این مطالعه و مطالعات بیان شده، با افزایش زمان اسفنجشدن، هسته گذاری و رشد ادامه یافته و سرعت این مراحل در رقابت با یکدیگرند [۹،۳۱]. با غلبه سرعت هسته گذاری، هسته های جدید شکل گرفته و اندازه سلول کاهش و چگالی آن افزایش می یابد و برعکس. البته نتایج این مطالعه نشان داد، سرعت پیشرفت این مراحل وابسته به دماست. در دماهای کم این دو مرحله با یکدیگر در رقابت اند، ولی در دماهای زیاد سرعت مرحله رشد پیشی می گیرد.

حرکت زنجیرهای پلیمر با زمان و دما تغییر می کند. در نتایج این پژوهش نیز تغییر ساختار اسفنج با زمان و دما مشاهده شده است. بنابراین، شاید سازوکار دیگری که وابسته به کشسانی زنجیر پلیمر در دمای کم و گرانروی آن در دمای زیاد است، حاکم بر روند شکل گیری ساختار اسفنج باشد. بنابراین، سازوکار جدیدی در این مطالعه بیان می شود.

در این سازوکار، با آغاز کاهش فشار، در اثر انتقال فاز حلال از فاز شبهمایع بحرانی با چگالی بیشتر به فاز گاز با چگالی کمتر با سازوکار هستهگذاری و رشد، هستههای بسیار زیادی در مقیاس نانو در میان حجم آزاد زنجیرهای پلیمر شکل می گیرند. در ادامه، انرژی ناشی از مقاومت زنجیرها در برابر حرکت (کشسانی) با انرژی درون هستهها ناشی از تمایل برای رشد، در تقابل قرار می گیرند. در حالت غلبه انرژی کشسانی زنجیرها، هسته رشد نکرده و اگر عکس این حالت باشد، هسته رشد می کند. در ادامه، نتایج مشاهده شده در این مطالعه با توجه به این دیدگاه شرح داده می شوند.

در دمای ۲۰٬۰۷ کشسانی زنجیرهای پلیمر زیاد و زمان آسایش آنها طولانی است. بنابراین، برای تحرک و امکان رشد دادن به سلولها به زمان نیاز دارند. زنجیرهای پلیمر دارای طیف زمان آسایش هستند [۳۲،۳۳]. با افزایش زمان اسفنج شدن از ۱۰ ms تا ۵۰۰ هستههای موجود به رشد ادامه داده و اندازه سلول افزایش و چگالی آن کاهش یافته است. با افزایش زمان اسفنج شدن از ۳۰۰ تا ۲۰۰۰ تا کاهش یافته است. بخشهای مختلف زنجیرها رسیده، زنجیرها تحرک یافته و هستههایی که بسیار کوچک و قبلاً هسته گذاری شده بودند، امکان رشد می یابند. بنابراین، با اینکه زمان اسفنج شدن افزایش یافته یا حتی پایدارسازی رخ نداده است، انتظار می رود، اندازه سلولها افزایش یابند. اما به دلیل رشد سلولهای جدید با گذشت زمان و مصرف گاز موجود برای رشد آنها، اندازه سلولها کاهش و چگالی سلول افزایش یافته است.

در دمای C<sup>•</sup>۹۰° نیز همان روند بیان شده در بالا حاکم است. کاملاً مشخص است که فرایند پایدارسازی مانع از رشد سلولهای جدید با افزایش زمان اسفنج شدن شده است. به دلیل رشد سلولهای جدید

با گذشت زمان و مصرف گاز موجود برای رشد آنها در نمونه بدون

ج گرمانرم پلیاستیرن و کربن دیاکسید ابربحرانی

پایدارسازی، اندازه سلول کاهش و چگالی آن افزایش یافته است. در دمای C°۱۱، مقاومت در برابر حرکت زنجیرهای پلیمر (گرانروی) کم و زمان آسایش آنها کوتاه است. پس از هسته گذاری، آسایش تمام زنجیرها تقریباً با یکدیگر رخ داده و هستهها رشد میکنند. بنابراین، اگر عملیات پایدارسازی مانع از رشد سلولها نشود، رشد آنها بسیار سریع می شود، اندازه آنها افزایش می یابد و بههم می پیوندند.

بنابراین، عملیات پایدارسازی در دمای زیاد برای جلوگیری از رشد سلولها و کاهش چگالی سلول بسیار لازم و ضروری است. این موضوع در فرایندهای تولید پیوسته اسفنج (اکستروژن) اهمیت مییابد که دما زیاد است.

## نتيجه گيري

در این پژوهش، اسفنج پلیاستیرن به همراه گاز ابربحرانی کربن دىاكسيد در فرايند ناييوسته تكمر حلهاي توليد شده و اثر دما و عمليات پایدارسازی با دقت زمانی میلیثانیه بر ساختار اسفنج بررسی شده است. توقف روند شکل گیری ساختار اسفنج، سبب بررسی سازوکار شکل گیری ساختار سلول در اسفنجهای گرمانرم شده است. بهطور کلی، با افزایش دمای اسفنجشدن از C°۰۰ تا C°۱۱ در نمونههای بدون پايدارسازي، اندازه سلول افزايش، چگالي سلول و اسفنج كاهش و توزیع اندازه سلول افزایش یافتهاند. اثر عملیات پایدارسازی بر ساختار اسفنج وابسته به دماست، بهطوری که در دماهای ۷۰ و C°۹۰، افزایش زمان اسفنج شدن سبب کاهش اندازه سلول و افزایش چگالی آن شده است و نمونه های بدون پایدارسازی کمترین اندازه سلول و بیشترین چگالی آن را داشتهاند. در دمای C°۱۱۰، عملیات پایدارسازی در هر زمان اسفنج شدن، سبب کاهش اندازه سلول و افزایش چگالی آن نسبت به نمونه بدون پايدارسازي شده است. با توجه به نتايج مشاهده شده سازوکار جدیدی بر مبنای کشسانی زنجیرهای پلیمر بیان شد. در این سازوکار، با آغاز کاهش فشار، در اثر انتقال فاز حلال از فاز شبهمایع بحرانی با چگالی بیشتر به فاز گاز با چگالی کمتر با سازوکار هسته گذاری و رشد، هستههای بسیار زیادی در مقیاس نانو در میان حجم آزاد زنجیرهای پلیمر شکل میگیرند. در ادامه انرژی کشسانی زنجیرها با انرژی تمایل به رشد هستهها در تقابل هستند. اگر انرژی کشسانی زنجیر بر این انرژی غلبه کند، هسته رشد نمیکند و اگر عكس اين حالت باشد، هسته رشد مي كند.

www.SID.ir

مراجع

- Ioannis T., Anastasia G., and Costas P., Foaming of Polymers with Supercritical CO<sub>2</sub>: An Experimental and Theoretical Study, *Polymer*, 48, 5928-5939, 2007.
- Reverchon E. and Cardea S., Production of Controlled Polymeric Foams by Supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Supercrit. Fluid.*, **40**, 144-152, 2007.
- Enayati M.S., Famili M.H.N., and Janani H., Production of Polystyrene Open-celled Microcellular Foam in Batch Process by Supercritical CO<sub>2</sub>, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (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. (Persian)*, 22, 209-215, 2009.
- Zakian S.E., Famili M.H.N., and Ako M., Hetrogeneous Nucleation in Batch Foaming of Polystyrene in Presence of Nanosilica as a Nucleating Agent, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 25, 232-241, 2012.
- Riahinezhad M., Ghasemi I., Karrabi M., and Azizi H., An Investigation on the Correlation Between Rheology and Morphology of Nanocomposite Foams Based on Low-Density Polyethylene and Ethylene Vinyl Acetate Blends, *Polym. Compos.*, 31, 1808-1816, 2010.
- Ghasemi I., Farsheh A.T., and Masoomi Z., Effects of Multiwalled Carbon Nanotube Functionalization on the Morphological and Mechanical Properties of Nanocomposite Foams Based on Poly(vinyl chloride)/(Wood Flour)/(Multi-walled Carbon Nanotubes)., J. Vinyl. Add. Tech., 18, 161-167, 2012.
- 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, *Polym. J.*, 44, 433-438, 2012.
- Urbanczyk L., Calberg C., and Detrembleur C., Batch Foaming of SAN/Clay Nanocomposites with SCCO<sub>2</sub>: A Very Tunable Way of Controlling the Cellular Morphology, *Polymer*, **51**, 3520-3531, 2010.
- Colton J.S. and Suh N.P., Nucleation of Microcellular Foam: Theory and Practice, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 500-503, 1987.
- 11. Colton J.S. and Suh N.P., The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additives. Part II. Experimental Results

and Discussion, Polym. Eng. Sci., 27, 493-499, 1987.

- 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.
- 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.
- Jose A.R.R., Jean M., Matthieu P., and Michel D., Two-step Microcellular Foaming of Amorphous Polymers in Supercritical CO<sub>2</sub>, J. Supercrit. Fluid., 57, 87-94, 2011.
- Yasuhito I., Masatoshi Y., and Masami O., Foam Processing and Cellular Structure of Polycarbonate-Based Nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.*, 291, 773-783, 2015.
- Chris B., Vipin K., and Brian F., Impact Strength of High Density Solid-State Microcellular Polycarbonate Foams, *J. Eng. Mater. Tech.*, **123**, 229-233, 2001.
- 17. Gabriel G., Marcelo A., and José I.V., Polycarbonate Foams with Tailor-made Cellular Structures by Controlling the Dissolution Temperature in a Two-step Supercritical Carbon Dioxide Foaming Process, *J. Supercrit. Fluid.*, **88**, 66-73, 2014.
- Gabriel G. and Marcelo A., Effects of Graphene Nanoplatelets on the Morphology of Polycarbonate-graphene Composite Foams Prepared by Supercritical Carbon Dioxide Two-step Foaming, J. Supercrit. Fluid., 100, 167-174, 2015.
- Ruiz J.A.R., Pedros M., and Tallon J.M., Micro and Nano Cellular Amorphous Polymers (PMMA, PS) in Supercritical CO<sub>2</sub> Assisted by Nanostructured CO<sub>2</sub>-Philic Block Copolymers One Step Foaming Process, J. Supercrit. Fluid., 58, 168-176, 2011.
- 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.*, **10**, 1558-1570, 2010.
- Guanghui Y., Juanjuan S., Jian G., and Xin H., Fabrication of Well-Controlled Porous Foams of Graphene Oxide Modified Poly(propylene-carbonate) Using Supercritical Carbon Dioxide and Its Potential Tissue Engineering Applications, *J. Supercrit. Fluid.*, **73**, 1-9, 2013.

- Larissa Z., Martin J., and Helmut M., Foaming of Thin Films of a Fluorinated Ethylene Propylene Copolymer Using Supercritical Carbon Dioxide, *J. Supercrit. Fluid.*, 49, 103-110, 2009.
- Victoria N., Paul H., and Xia L., Polymer–CO<sub>2</sub> Systems Exhibiting Retrograde Behavior and Formation of Nanofoams, *Polym. Int.*, 56, 67-73, 2007.
- Kelyn A., Alan J., and Thomas J., Preparation and Characterization of Microcellular Polystyrene Foams Processed in Supercritical Carbon Dioxide, *Macromolecules*, **31**, 4614-4620, 1998.
- Zhe X., Guozhong W., and Shirong H., Preparation of Microcellular Cross-Linked Polyethylene Foams by a Radiation and Supercritical Carbon Dioxide Approach, *J. Supercrit. Fluid.*, 47, 281-289, 2008.
- Jintao Y., Minjie W., Feng C., and Zhengdong F., Preparation, Characterization, and Supercritical Carbon Dioxide Foaming of Polystyrene/Graphene Oxide Composites, *J. Supercrit. Fluid.*, 56, 201-207, 2011.
- 27. Corre Y.M., Maazouz A., and Duchet J., Batch Foaming of Chain Extended PLA with Supercritical CO<sub>2</sub>: Influence of the Rheological Properties and the Process Parameters on the Cellular Structure, *J. Supercrit. Fluid.*, **57**, 177-188, 2011.

- Salerno A., Di Maio E., and Iannace S., Solid-state Supercritical CO<sub>2</sub> Foaming of PCL and PCL-HA Nano-composite: Effect of Composition, Thermal History and Foaming Process on Foam Pore Structure, *J. Supercrit. Fluid.*, 58, 158-167, 2011.
- Wang W.V., Edward J., and Kramer H., Effects of High-pressure CO<sub>2</sub> on the Glass Transition Temperature and Mechanical Properties of Polystyrene, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 20, 1371-1384, 1982.
- Jacobs L.J.M., Danen K.C.H., Kemmere M.F., and Keurentjes J.T.F., A Parametric Study into the Morphology of Polystyrene-*co*-Methyl Methacrylate Foams Using Supercritical Carbon Dioxide as a Blowing Agent, *Polymer*, 48, 3771-3780, 2007.
- Zhai W., Yu J., and Wu L., Heterogeneous Nucleation Uniformizing Cell Size Distribution in Microcellular Nanocomposites Foams, *Polymer*, 47, 7580-7589, 2007.
- 32. West G.H., Relaxation Times of Polystyrene, *Polymer*, **10**, 751-758, 1969.
- 33. Hiki Y. and Kogure Y., Relaxations in Polystyrene Below the Glass Transition Studied by Viscosity Measurement, J. Non-

Cryst. Solid, 315, 63-69, 2003.