

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

Microcellular 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.

Keywords:

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

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

اثر پایدارسازی بر شکل‌شناسی اسفنج گرمانرم پلی‌استیرن و کربن دی‌اکسید ابربحرانی

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

مظفر مختاری مؤتمنی شیروان، محمد حسین نوید فامیلی*

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

دریافت: ۱۳۹۴/۳/۲۵، پذیرش: ۱۳۹۴/۵/۳۱

چکیده

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 می‌شود و در اثر کاهش فشار سریع در مخلوط، طی سه مرحله هسته‌گذاری، رشد و به هم پیوستگی، ساختار اسفنج شکل می‌گیرد. اگر پس از کاهش فشار، دمای اسفنج‌شدن به کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای مخلوط پلیمر و گاز کاهش یابد، سلول‌ها نمی‌توانند رشد کنند. این مرحله پایدارسازی نامیده می‌شود که تاکنون در سامانه‌های تولید اسفنج ناپیوسته تک‌مرحله‌ای توجهی به آن نشده است. در این پژوهش، از پلی‌استیرن به همراه گاز ابربحرانی کربن دی‌اکسید به عنوان حلال در فشار ۱۸/۵ MPa و دماهای مختلف استفاده شده است. عملیات پایدارسازی با دقت زمانی میلی‌ثانیه 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 110°C عملیات پایدارسازی سبب کاهش ۵۰٪ اندازه سلول و افزایش ۶۰٪ چگالی سلول شده است. در حالی که در دماهای کمتر، عملیات پایدارسازی سبب افزایش اندازه سلول و کاهش چگالی سلول شده است.

واژه‌های کلیدی

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

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 [۵-۱]. با وجود این، خواص مکانیکی اسفنج‌های پلیمری نسبت به قطعه‌های پلیمری کمتر است که محدوده کاربرد آنها را کاهش می‌دهد. اسفنج‌های میکروسلولی دارای اندازه سلولی کمتر از $10 \mu\text{m}$ و چگالی سلول بیش از 10^6 cell/cm^3 هستند که خواص مکانیکی بهتری نسبت به اسفنج‌های رایج دارند. از این رو در اسفنج‌های میکروسلولی، کنترل ساختار و آشنایی با سازوکار شکل‌گیری ساختار آنها مورد توجه قرار دارد. در مطالعات بسیاری برای ساخت اسفنج میکروسلولی از گاز ابربحرانی کربن دی‌اکسید به علت خواصی همچون سمی نبودن، ارزان و در دسترس بودن استفاده شده است [۱۰-۶].

به‌طور کلی برای تولید اسفنج، ابتدا عامل اسفنج‌ساز فیزیکی (معمولاً گاز) در فشار و دمای بیش از شرایط بحرانی آن در پلیمر تا حدی حل می‌شود و دمای انتقال شیشه‌ای آن را کاهش می‌دهد. سپس، در اثر ناپایداری ترمودینامیکی ناشی از کاهش فشار یا افزایش دمای ناگهانی، هسته‌گذاری رخ می‌دهد. اگر دما بیش از دمای انتقال شیشه‌ای مخلوط گاز و پلیمر باشد، مولکول‌های گاز به درون هسته‌ها نفوذ کرده و آنها را رشد می‌دهند که موجب تشکیل حباب‌ها می‌شوند. با استمرار مرحله رشد، حباب‌ها به هم پیوسته و حفره‌ها با اندازه بزرگ‌تر را شکل می‌دهند. با توقف رشد حباب‌ها، ساختار نهایی شکل می‌گیرد [۱۳-۱۰]. مراحل شکل‌گیری ساختار اسفنج بسیار سریع رخ می‌دهد و برای بررسی سازوکار آن باید روند شکل‌گیری 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 دومرحله‌ای و تک‌مرحله‌ای وجود دارد [۲۰-۹، ۱۴].

در حالت دومرحله‌ای، گاز ابربحرانی کربن دی‌اکسید در دمایی کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای مخلوط گاز و پلیمر در پلیمر حل شده و پس از کاهش فشار سریع هسته‌گذاری اتفاق می‌افتد. با انتقال نمونه‌ها به ظرف حاوی سیال گرم با دمای زیاد و افزایش دمای نمونه‌ها به دمایی بیش از دمای انتقال شیشه‌ای مخلوط گاز و پلیمر، سلول‌ها رشد می‌کنند. سپس، برای توقف رشد سلول‌ها دوباره دمای آنها به دمای کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای مخلوط گاز و پلیمر کاهش داده می‌شود [۱۸-۹، ۱۴].

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

پلیمر تا حدی در پلیمر حل شده و در اثر کاهش سریع فشار، ساختار اسفنج شکل می‌گیرد [۲۶-۱۹].

در هر دو حالت، رشد سلول‌ها در صورت بیشتر بودن دما از دمای انتقال شیشه‌ای مخلوط گاز و پلیمر رخ می‌دهد. 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 می‌شود. این مرحله که اهمیت زیادی در کنترل ساختار دارد، در اغلب مطالعاتی که اسفنج در هر حالت دومرحله‌ای تولید شده، انجام شده است [۱۶-۹، ۱۴]. در حالی که در روش تک‌مرحله‌ای انجام نشده و تا کنون اثر آن نیز بررسی نشده است [۲۶-۱۹].

در ادامه به بعضی از مطالعاتی اشاره می‌شود که در حالت دومرحله‌ای همراه با پایدارسازی انجام شده‌اند. در مطالعه‌ای اسفنج پلی‌کربنات و نانوکامپوزیت آن با دمای انتقال شیشه‌ای حدود 145°C در حالت دومرحله‌ای با استفاده از گاز کربن دی‌اکسید ساخته شده است. دمای اشباع آن 80°C بوده که پس از کاهش ناگهانی فشار در این دما و هسته‌گذاری، نمونه‌ها در حمام روغن با دماهای 80°C تا 240°C به مدت ۳۰ s 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 اسفنج‌شدن 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 40°C بوده که پیش از کاهش فشار دمای آن به 0°C کاهش یافته است. پس از کاهش ناگهانی فشار در این دما و هسته‌گذاری، نمونه‌ها در حمام روغن با دمای 100°C در زمان‌های مختلف ۱۵ s تا ۵ min قرار داده شده‌اند تا رشد سلول‌ها رخ دهد. سپس، در مخلوط آب و یخ پایدارسازی شده‌اند. تغییر زمان اسفنج‌شدن یا به عبارتی پایدارسازی در زمان‌های 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 مؤثر بودن عملیات پایدارسازی بر ساختار اسفنج است [۹]. در این پژوهش، بخش پایدارسازی سریع و زیر فشار با دقت میلی‌ثانیه به سامانه ناپیوسته تک‌مرحله‌ای تولید اسفنج افزوده شده است. بخش افزوده شده به فرایند تولید اسفنج به روش ناپیوسته تک‌مرحله‌ای کاملاً نو بوده و تاکنون انجام نشده است. تفاوت آن

عدد شیر سوزنی با تحمل فشار 40 MPa و دمای 200°C ، فشارسنج، گرم‌کن الکتریکی، دماسنج الکترونیکی و سامانه جمع‌آوری سیال خنک‌کن است. دو عدد شیر الکترونیکی-بادی برای کاهش فشار و ورود مایع خنک‌کننده در مرحله پایداری و دو عدد شیر سوزنی برای کنترل سرعت کاهش فشار و تنظیم فشار مخزن روی مخزن اصلی متصل شده‌اند.

در این سامانه از دستگاه HMI برای خواندن و ثبت اطلاعات با سرعت 1 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 می‌شود.

در مرحله پایداری برای ورود سیال خنک به مخزن اصلی در آغاز کاهش فشار، نیاز به فشرده‌کردن آن برای غلبه بر فشار گاز درون مخزن است. بنابراین، بخش پایداری شامل یخچال، مخزن فرعی با تحمل فشار 20 MPa ، پمپ و فشارافزای گاز است. در این فرایند ابتدا سیال در یخچال تا دمای 35°C سرد شده و با استفاده از پمپ وارد مخزن فرعی می‌شود. مقداری مشخص از حجم سیال موجود در مخزن فرعی تخلیه و به مخزن یخچال بازگردانده می‌شود. سپس با فشارافزا و کپسول گاز، سیال خنک‌کننده در مخزن سرد به فشار 13 MPa می‌رسد. در هر زمان با دقت میلی‌ثانیه پس از آغاز کاهش فشار که روی دستگاه HMI تنظیم‌شدنی است، سیال خنک‌کننده از شیر الکترونیکی به مخزن اصلی وارد می‌شود، نمونه را دربرمی‌گیرد و دمای آن را کاهش می‌دهد.

در این پژوهش، فاصله زمانی میان بازشدن شیر الکترونیکی کاهش فشار و شیر الکترونیکی ورود سیال خنک‌کننده، زمان اسفنج‌شدن نامیده می‌شود. به عبارتی، زمان اسفنج‌شدن معادل زمان ورود سیال خنک‌کننده به مخزن پس از آغاز کاهش فشار بوده و برحسب میلی‌ثانیه است. در این زمان اسفنج فرصت داشته تا مراحل شکل‌گیری را طی کند و پس از آن سیال خنک‌کننده وارد مخزن اصلی می‌شود، نمونه را دربرمی‌گیرد و دمای آن را کاهش می‌دهد. طرح کلی سامانه تولید اسفنج در شکل ۱ نشان داده است.

شرایط تولید اسفنج

برای بررسی اثر دما بر ساختار اسفنج، نمونه‌ها در فشار $18/5 \text{ MPa}$ و دماهای 50 ، 60 ، 70 ، 90 و 110°C به مدت 8 h اشباع شده و پایداری در آنها انجام نشده است. برای بررسی اثر پایداری روی ساختار اسفنج، نمونه‌ها در فشار $18/5 \text{ MPa}$ و دماهای 70 ، 90 و 110°C به مدت 8 h اشباع شده‌اند. پس از آغاز کاهش فشار، پایداری برای هر نمونه در زمان‌های اسفنج شدن 15 ، 100 ، 500

با بخش پایداری در حالت دومرحله‌ای آن بوده که بسیار سریع، قابل‌کنترل و تکرارپذیر است و قابلیت توقف روند شکل‌گیری ساختار اسفنج را در مراحل اولیه آن دارد. در حالی که پایداری در حالت دومرحله‌ای (انتقال نمونه از ظرف حاوی سیال گرم به ظرف حاوی سیال خنک‌کننده) همراه با خطا و کند بوده، مقیاس زمانی انجام آن قابل‌کنترل نبوده و قابلیت توقف روند شکل‌گیری ساختار اسفنج را در مراحل اولیه آن برای بررسی سازوکار شکل‌گیری ندارد. هدف از این پژوهش، بررسی مؤثر بودن مرحله پایداری در سامانه ناپیوسته تک‌مرحله‌ای و نیز توقف روند شکل‌گیری ساختار اسفنج در مراحل اولیه آن برای بررسی و شناخت سازوکار آن است. در این سامانه اسفنج پلی‌استیرن در حالت تک‌مرحله‌ای به همراه مرحله پایداری و با استفاده از گاز کربن دی‌اکسید ساخته شده است. در بخش پایداری مخلوط آب و اتیلن‌گلیکول با دمای 35°C زیر فشار 13 MPa در زمان‌های 15 ms تا 5000 ms پس از آغاز کاهش فشار وارد مخزن حاوی نمونه می‌شود، آن را در بر می‌گیرد و پایداری رخ می‌دهد. نمونه‌های تولیدی با استفاده از آزمون میکروسکوپی الکترونیکی بررسی شده‌اند.

تجربی

مواد

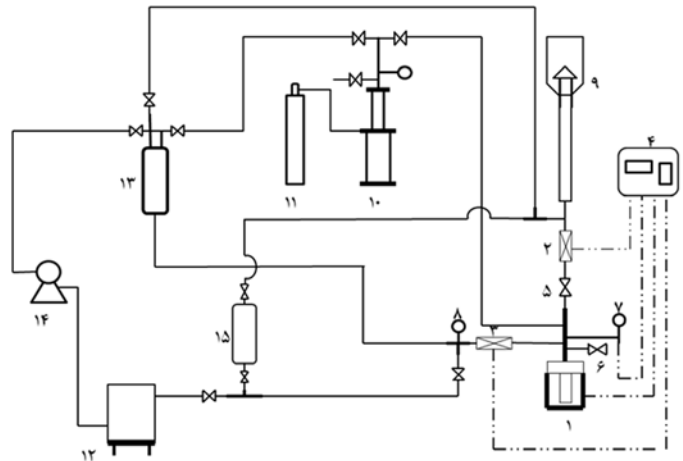
در این مطالعه، از پلی‌استیرن GPPS پتروشیمی تبریز با وزن مولکولی وزنی 154000 g/mol و دمای انتقال شیشه‌ای 90°C استفاده شد. نمونه‌ها به شکل استوانه‌هایی با ضخامت و قطر به ترتیب $0/5$ و 13 mm با استفاده از پرس گرم در دمای 180°C تهیه شدند. همچنین، از گاز کربن دی‌اکسید با خلوص 99% تهیه شده از صنایع داخلی، به‌عنوان عامل اسفنج‌ساز فیزیکی استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

سامانه ناپیوسته تک‌مرحله‌ای

این سامانه شامل بخش‌های مخزن اصلی و متعلقات آن، HMI (Human Machine Interface) برای کنترل الکترونیکی سامانه و بخش پایداری است. مخزن اصلی که نمونه درون آن قرار می‌گیرد، دارای حجمی معادل 200 cm^3 ، قابلیت تحمل فشار 40 MPa و دمای 250°C 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 40 MPa و دمای 200°C ، دو

- ۱ مخزن اصلی،
- ۲ شیر الکترونیکی-بادی خروج گاز
- ۳ شیر الکترونیکی-بادی ورود سیال
- ۴ HMI (رابط کاربر و سامانه)،
- ۵ شیر سوزنی تعیین سرعت کاهش
- ۶ 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
- ۱۱ کپسول CO₂
- ۱۲ یخچال برای سردکردن سیال
- خنک کننده،
- ۱۳ مخزن فرعی،
- ۱۴ پمپ (۰/۵ hp) برای چرخش سیال
- خنک کننده بین یخچال و مخزن فرعی.



شکل ۱- تصویر کلی سامانه ناپیوسته تک مرحله ای تولید اسفنج.

۲۰۰۰ و ۵۰۰۰ ms 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 تکرارپذیری آن بررسی شده است.

بررسی ساختار اسفنج

برای بررسی ساختار اسفنج ها، از میکروسکوپ الکترونی پویشی دانشگاه تربیت مدرس استفاده شده که نمونه ها پیش از انجام آزمون با فلز طلا پوشش دهی شده اند. برای جلوگیری از تغییر ساختار اسفنج ها در اثر شکست، نمونه ها پیش از شکست به مدت ۴ h داخل نیتروژن مایع غوطه ور شدند. پس از اطمینان از شکسته شدن آنها، از وسط به دو نیم تقسیم شده و مقطع شکست آنها با میکروسکوپ الکترونی پویشی بررسی شده است. برای محاسبه متوسط اندازه سلول ها و توزیع اندازه آن به ترتیب از نرم افزارهای رایانه ای Axiovision و SPSS استفاده و برای محاسبه چگالی سلول برحسب تعداد سلول بر سانتی متر مکعب از معادله (۱) استفاده شده است [۱۵، ۲۷، ۲۸]:

$$N = 10^{12} \times \frac{6 \times \left[1 - \frac{\rho_f}{\rho_p} \right]}{\pi d^3} \quad (1)$$

ρ_f چگالی اسفنج (g/cm^3) براساس استاندارد ASTM D792، ρ_p چگالی پلیمر (g/cm^3) و d 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.

نتایج و بحث

اثر دما

در جدول ۱ و شکل ۲، نتایج اسفنج های تولید شده در دماهای مختلف، فشار ۱۸/۵ MPa و بدون پایدارسازی آمده است. با افزایش دما از ۵۰°C تا ۱۱۰°C اندازه سلول از ۹۷۰ nm تا ۱۶۹ μm افزایش،

جدول ۱- اثر دما بر ساختار اسفنج های پلی استیرن در شرایط بدون پایدارسازی و فشار ۱۸/۵ MPa.

نمونه	دما (°C)	اندازه سلول (μm)	انحراف معیار اندازه سلول	چگالی سلولی (cell/cm^3)	چگالی اسفنج (g/cm^3)	جذب CO ₂ (%wt)
۱	۵۰	۰/۹۷	۰/۲۷	۱	۰/۳×۱۰ ^{۱۱}	۷/۸
۲	۶۰	۳/۳۳	۰/۵۸	۹/۹×۱۰ ^۹	۰/۸۴	۷
۳	۷۰	۴/۸۴	۰/۷۶	۴/۹×۱۰ ^۹	۰/۷۹	۷/۳
۴	۹۰	۱۵/۹	۲/۴۵	۲×۱۰ ^۹	۰/۲	۷/۶
۵	۱۱۰	۱۶۹	۴۴/۱۵	۸×۱۰ ^۶	۰/۰۵	۹/۲

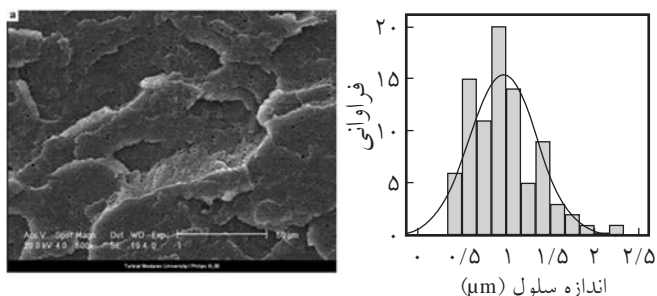
چگالی سلول از $1/3 \times 10^{11}$ cell/cm³ تا 8×10^6 cell/cm³ کاهش و چگالی اسفنج از $0/94$ g/cm³ تا $0/05$ g/cm³ کاهش یافته‌اند. مقدار جذب کربن دی‌اکسید تقریباً ثابت بوده است. در دمای ۱۱۰°C حجم اسفنج افزایش چشم‌گیری یافته که سبب کاهش چگالی آن شده است. دمای اسفنج شدن، از مهم‌ترین عوامل معین‌کننده ساختار آن است. دما معین‌کننده 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 $1/5$ MPa حدود ۴۰°C 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 می‌یابد. 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 می‌شوند.

همان‌طور که از تصاویر SEM مشخص است، تا دمای ۷۰°C ساختار سلولی بسته بوده و شکل سلول‌ها کاملاً کروی هستند. با افزایش دما شکل سلول‌ها به سمت چندضلعی تغییر کرده و ساختار سلولی باز می‌گردد.

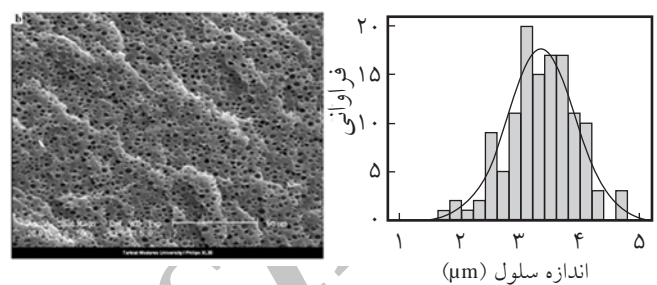
انحراف معیار اندازه سلولی معیاری از توزیع آن است که با ازدیاد دما افزایش یافته و بیانگر پهن شدن توزیع اندازه سلولی است. در دمای کم به علت کشسانی بیشتر زنجیرهای پلیمر، سلول‌ها پیش از آنکه به یکدیگر برسند، دمای اسفنج کاهش یافته و ساختار آن ثابت می‌شود. بنابراین توزیع اندازه سلولی باریک‌تر است. در دمای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

اثر پایداری

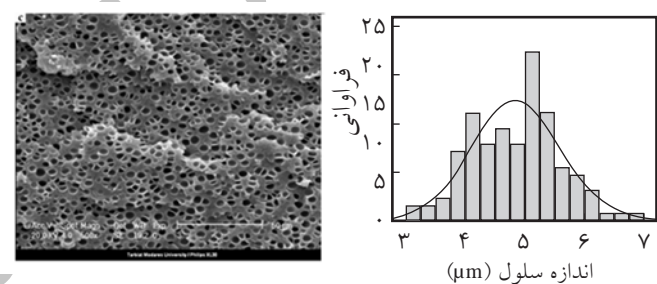
پس از کاهش فشار و آغاز شکل‌گیری ساختار سلولی، تا زمانی که زنجیرهای پلیمر قابلیت تحرک داشته باشند، رشد سلول‌ها ادامه می‌یابد. برای جلوگیری از رشد سلول‌ها باید دمای اسفنج را به کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای آن کاهش داد که این عملیات پایداری ساختار نامیده می‌شود. تا کنون در سامانه‌های ناپیوسته تک‌مرحله‌ای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



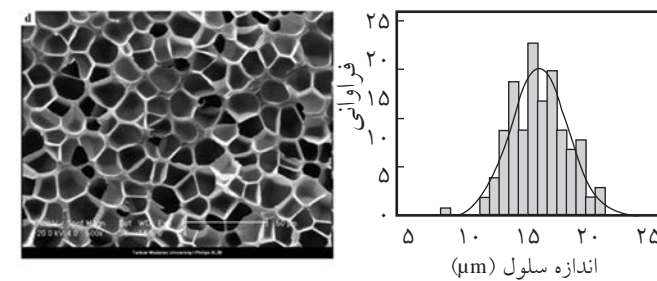
(الف)



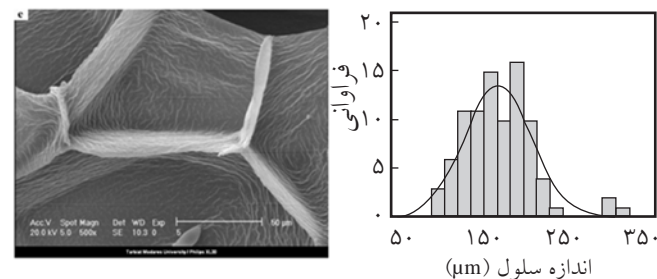
(ب)



(ج)



(د)



(ه)

شکل ۲- تصاویر SEM و توزیع اندازه سلول نمونه‌های اسفنج پلی‌استیرن در شرایط بدون پایداری و فشار $1/5$ MPa در دماهای: (الف) ۵۰°C، (ب) ۶۰°C، (ج) ۷۰°C، (د) ۹۰°C و (ه) ۱۱۰°C.

جدول ۳- خواص اسفنج‌های پلی استیرن در فشار ۱۸/۵ MPa، زمان‌های پایداری سازی مختلف و دمای ۹۰°C.

چگالی اسفنج (g/cm ³)	چگالی سلولی (cell/cm ³)	اندازه سلول (μm)	زمان اسفنج شدن (ms)	نمونه
۰/۵۱	۸×۱۰ ^۶	۶۱/۱۳	۱۵	۱
۰/۵۰	۲×۱۰ ^۷	۴۹/۳۲	۱۰۰	۲
۰/۳۶	۷×۱۰ ^۷	۳۷/۱۵	۵۰۰	۳
۰/۳۶	۳×۱۰ ^۷	۵۰/۷	۲۰۰۰	۴
۰/۴	۲×۱۰ ^۷	۵۲/۸۶	۵۰۰۰	۵
۰/۲	۲×۱۰ ^۹	۱۵/۹۱	بدون تثبیت	۶

مطرح بوده بر روند شکل گیری ساختار اسفنج باشد. در ادامه نگاهی عمیق‌تر بر نتایج جدول‌های ۲ تا ۴ و بررسی آنها، اطلاعات بیشتری را برای شناخت سازوکار حاکم بر شکل گیری ساختار اسفنج فراهم می‌کند. در دمای ۷۰°C، با افزایش زمان اسفنج شدن از ۱۵ ms تا ۵۰۰ ms اندازه سلول افزایش و چگالی آن کاهش یافته است. در ادامه، با افزایش زمان اسفنج شدن از ۵۰۰ ms تا ۲۰۰۰ ms اندازه سلول کاهش و چگالی آن افزایش یافته است. در نهایت، برای نمونه بدون پایداری سازی دوباره اندازه سلول کاهش و چگالی آن افزایش پیدا کرده و در دمای ۹۰°C روند تغییر ساختار تغییر کرده است. با افزایش زمان اسفنج شدن از ۱۵ ms تا

جدول ۴- خواص اسفنج‌های پلی استیرن در فشار ۱۸/۵ MPa، زمان‌های پایداری سازی مختلف و دمای ۱۱۰°C.

چگالی اسفنج (g/cm ³)	چگالی سلول (cell/cm ³)	اندازه سلول (μm)	زمان اسفنج شدن (ms)	نمونه
۰/۲۲	۷×۱۰ ^۶	۹۷/۵	۱۵	۱
۰/۲۸	۹×۱۰ ^۶	۸۲/۱۸	۱۰۰	۲
۰/۱۸	۱×۱۰ ^۷	۸۹	۵۰۰	۳
۰/۱۵	۲×۱۰ ^۷	۸۵/۳۴	۲۰۰۰	۴
۰/۱۵	۱×۱۰ ^۷	۹۲/۸	۵۰۰۰	۵
۰/۰۵	۸×۱۰ ^۶	۱۶۹	بدون پایداری سازی	۶

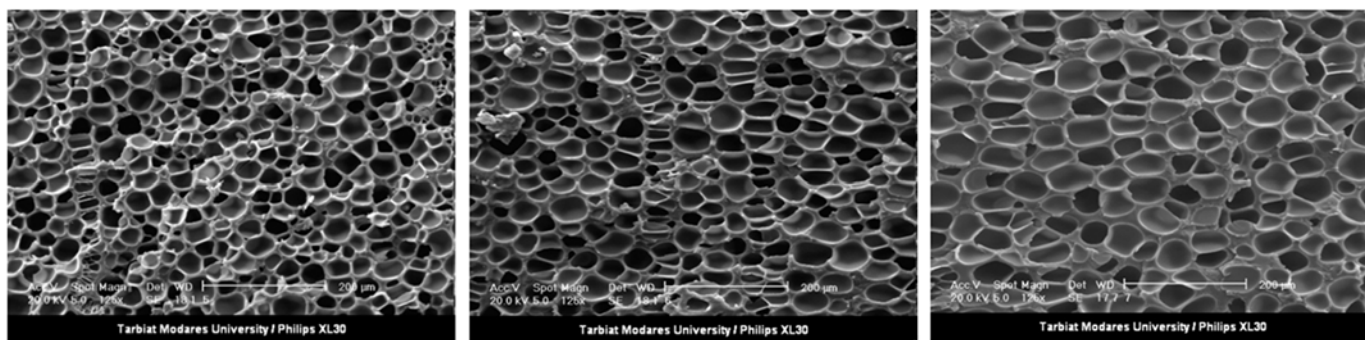
یا به عبارتی دیگر بیانگر مدت زمان در اختیار سلول‌ها برای رشد است. پس از طی شدن این زمان سیال خنک‌کننده با فشار وارد مخزن حاوی اسفنج شده، نمونه را در برگرفته و دمای آن را به کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای کاهش می‌دهد.

اشباع نمونه‌ها با کربن دی اکسید سبب کاهش دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر می‌شود. طبق نتایج پژوهشگران، دمای انتقال شیشه‌ای مخلوط کربن دی اکسید و پلی استیرن در فشار ۱۸/۵ MPa حدود ۴۰°C است [۲۹]. دماهای انتخابی اشباع و اسفنج شدن برای بررسی اثر پایداری سازی در این مطالعه ۷۰، ۹۰ و ۱۱۰°C بود. بنابراین هنگام کاهش فشار، دمای نمونه حداقل ۳۰°C بیشتر از دمای انتقال شیشه‌ای مخلوط گاز و پلیمر بوده و عملیات پایداری سازی، برای جلوگیری از رشد سلول‌ها و کنترل ساختار اسفنج نیاز است.

با توجه به سازوکارهای مطرح شده در زمینه اسفنج گرمانرم، عملیات پایداری سازی با محدود کردن 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 پایداری سازی و با آن در دماهای ۷۰ و ۹۰°C، عملیات پایداری سازی در زمان‌های اسفنج شدن ۱۵ ms تا ۵۰۰۰ ms سبب افزایش اندازه سلول و کاهش چگالی آن در این دماها شده است. اما، در **جدول ۴** برای دمای ۱۱۰°C، پایداری سازی اثر مورد انتظار را دارد و سبب کاهش اندازه سلول و افزایش چگالی آن شده است. همان‌طور که مشخص است، نحوه اثرگذاری عملیات پایداری سازی به دما وابسته است. این رفتار متفاوت در دماهای مختلف می‌تواند گویای حاکم بودن سازوکار دیگر و متفاوت با آنچه تاکنون

جدول ۲- خواص اسفنج‌های پلی استیرن در فشار ۱۸/۵ MPa، زمان‌های پایداری سازی مختلف و دمای ۷۰°C.

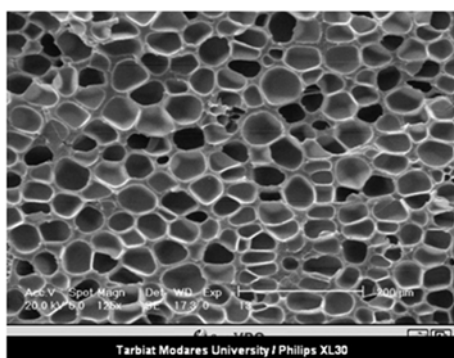
چگالی اسفنج (g/cm ³)	چگالی سلول (cell/cm ³)	اندازه سلول (μm)	زمان اسفنج شدن (ms)	نمونه
۰/۷۵	۲×۱۰ ^۹	۶/۹	۱۵	۱
۰/۶۷	۱×۱۰ ^۹	۹/۸	۱۰۰	۲
۰/۷۳	۱/۲×۱۰ ^۸	۱۵/۶	۵۰۰	۳
۰/۷۴	۴×۱۰ ^۹	۵/۶۶	۲۰۰۰	۴
۰/۶۸	۲×۱۰ ^۹	۷/۹۶	۵۰۰۰	۵
۰/۷۹	۴×۱۰ ^۹	۴/۸۴	بدون پایداری سازی	۶



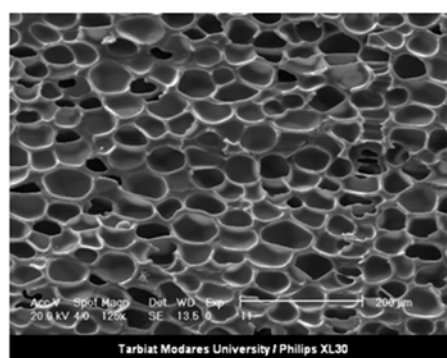
(ج)

(ب)

(الف)



(د)



(ه)

شکل ۳- تصاویر SEM نمونه‌های اسفنج پلی‌استیرن در فشار $1.8/5 \text{ MPa}$ ، دمای 90°C و زمان‌های اسفنج‌شدن مختلف: (الف) 15 ms ، (ب) 10 ms ، (ج) 500 ms ، (د) 1000 ms و (ه) 5000 ms .

با استفاده از گاز کربن دی‌اکسید به همراه پایداری انجام شده است. با افزایش زمان اسفنج‌شدن از 3 s تا 2 min چگالی سلول بدون تغییر باقی‌مانده است. علت این پدیده، کامل شدن مرحله هسته‌گذاری در زمان اسفنج‌شدن 3 s بیان شده است [۳۱]. علت بیان شده به نظر صحیح نیست، چون با اینکه مرحله هسته‌گذاری به پایان رسیده، اما رشد سلول‌ها با افزایش زمان اسفنج‌شدن ادامه داشته است و چگالی سلول باید کاهش می‌یافت. بنابراین، صحیح‌تر آن است که چون مرحله هسته‌گذاری به پایان نرسیده و مراحل هسته‌گذاری 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 هسته‌گذاری 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 معین‌کننده آغاز شکل‌گیری هسته است. همچنین، هیچ یک از انرژی‌ها وابسته به زمان نیست و هسته‌گذاری آنی اتفاق افتاده و به پایان می‌رسد [۱۱، ۱۰]. پس این نظریه قابلیت توجیه پدیده‌های مشاهده شده در این مطالعه و سایر مطالعات بیان شده را ندارد.

500 ms اندازه سلول کاهش و چگالی آن افزایش یافته است. در ادامه با افزایش زمان اسفنج‌شدن از 500 ms تا 1000 ms اندازه سلول افزایش و چگالی آن کاهش یافته و پس از آن بدون تغییر باقی‌مانده که در شکل ۳ نشان داده شده است. در نهایت، برای نمونه بدون پایداری اندازه سلول افزایش و چگالی آن کاهش یافته است. در دمای 110°C عملیات پایداری در هر زمان اسفنج‌شدن سبب کاهش اندازه سلول و افزایش توزیع اندازه آن شده است. در ادامه، نتایج مطالعاتی که در آنها اثر زمان اسفنج‌شدن در حالت دومرحله‌ای روی ساختار اسفنج بررسی شده ارزیابی شده است.

در مطالعه‌ای اسفنج کوپلیمر استیرن-آکریلونیتریل به روش ناپیوسته دومرحله‌ای با استفاده از گاز کربن دی‌اکسید به همراه پایداری در مخلوط آب و یخ انجام شده است. با افزایش زمان اسفنج‌شدن از 15 s تا 5 min چگالی سلول افزایش یافته است. علت این پدیده، ادامه داشتن هسته‌گذاری سلول‌های جدید با گذشت زمان اسفنج‌شدن بیان شده است [۹]. علت بیان شده به نظر منطقی و درست می‌رسد، چون هسته‌گذاری 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 گذشت زمان و مصرف گاز موجود برای رشد آنها در نمونه بدون پایداری سازی، اندازه سلول کاهش و چگالی آن افزایش یافته است. در دمای 110°C ، مقاومت در برابر حرکت زنجیره‌های پلیمر (گرانروی) کم و زمان آسایش آنها کوتاه است. پس از هسته گذاری، آسایش تمام زنجیره‌ها تقریباً با یکدیگر رخ داده و هسته‌ها رشد می‌کنند. بنابراین، اگر عملیات پایداری سازی مانع از رشد سلول‌ها نشود، رشد آنها بسیار سریع می‌شود، اندازه آنها افزایش می‌یابد و به هم می‌پیوندند.

بنابراین، عملیات پایداری سازی 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.

نتیجه گیری

در این پژوهش، اسفنج پلی استیرن به همراه گاز ابربحرانی کربن دی اکسید در فرایند ناپیوسته تک مرحله‌ای تولید شده و اثر دما و عملیات پایداری سازی با دقت زمانی میلی ثانیه بر ساختار اسفنج بررسی شده است. توقف روند شکل گیری ساختار اسفنج، سبب بررسی سازوکار شکل گیری ساختار سلول در اسفنج‌های گرمانرم شده است. به طور کلی، با افزایش دمای اسفنج شدن از 50°C تا 110°C در نمونه‌های بدون پایداری سازی، اندازه سلول افزایش، چگالی سلول و اسفنج کاهش و توزیع اندازه سلول افزایش یافته‌اند. اثر عملیات پایداری سازی بر ساختار اسفنج وابسته به دماست، به طوری که در دماهای 70°C و 90°C ، افزایش زمان اسفنج شدن سبب کاهش اندازه سلول و افزایش چگالی آن شده است و نمونه‌های بدون پایداری سازی کمترین اندازه سلول و بیشترین چگالی آن را داشته‌اند. در دمای 110°C ، عملیات پایداری سازی در هر زمان اسفنج شدن، سبب کاهش اندازه سلول و افزایش چگالی آن نسبت به نمونه بدون پایداری سازی شده است. با توجه به نتایج مشاهده شده سازوکار جدیدی بر مبنای کشسانی زنجیره‌های پلیمر بیان شد. در این سازوکار، با آغاز کاهش فشار، در اثر انتقال فاز حلال از فاز شبه مایع 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 زنجیره‌های پلیمر شکل می‌گیرند. در ادامه انرژی کشسانی زنجیره‌ها با انرژی تمایل به رشد هسته‌ها در تقابل هستند. اگر انرژی کشسانی زنجیر بر این انرژی غلبه کند، هسته رشد نمی‌کند و اگر عکس این حالت باشد، هسته رشد می‌کند.

با توجه به نتایج به دست آمده در این مطالعه و مطالعات بیان شده، با افزایش زمان اسفنج شدن، هسته گذاری و رشد ادامه یافته و سرعت این مراحل در رقابت با یکدیگرند [۹،۳۱]. با غلبه سرعت هسته گذاری، هسته‌های جدید شکل گرفته و اندازه سلول کاهش و چگالی آن افزایش می‌یابد و برعکس. البته نتایج این مطالعه نشان داد، سرعت پیشرفت این مراحل وابسته به دماست. در دماهای کم این دو مرحله با یکدیگر در رقابت‌اند، ولی در دماهای زیاد سرعت مرحله رشد پیشی می‌گیرد.

حرکت زنجیره‌های پلیمر با زمان و دما تغییر می‌کند. 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 می‌شود.

در این سازوکار، با آغاز کاهش فشار، در اثر انتقال فاز حلال از فاز شبه مایع 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 زنجیره‌های پلیمر شکل می‌گیرند. در ادامه، انرژی ناشی از مقاومت زنجیره‌ها در برابر حرکت (کشسانی) با انرژی درون هسته‌ها ناشی از تمایل برای رشد، در تقابل قرار می‌گیرند. در حالت غلبه انرژی کشسانی زنجیره‌ها، هسته رشد نکرده و اگر عکس این حالت باشد، هسته رشد می‌کند. در ادامه، نتایج مشاهده شده در این مطالعه با توجه به این دیدگاه شرح داده می‌شوند.

در دمای 70°C ، کشسانی زنجیره‌های پلیمر زیاد و زمان آسایش آنها طولانی است. بنابراین، برای تحرک و امکان رشد دادن به سلول‌ها به زمان نیاز دارند. زنجیره‌های پلیمر دارای طیف زمان آسایش هستند [۳۲،۳۳]. با افزایش زمان اسفنج شدن از 15 ms تا 500 ms هسته‌های موجود به رشد ادامه داده و اندازه سلول افزایش و چگالی آن کاهش یافته است. با افزایش زمان اسفنج شدن از 500 ms تا 2000 ms زمان آسایش بخش‌های مختلف زنجیره‌ها رسیده، زنجیره‌ها تحرک یافته و هسته‌هایی که بسیار کوچک و قبلاً هسته گذاری شده بودند، امکان رشد می‌یابند. بنابراین، با اینکه زمان اسفنج شدن افزایش یافته یا حتی پایداری سازی رخ نداده است، انتظار می‌رود، 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 90°C نیز همان روند بیان شده در بالا حاکم است. کاملاً مشخص است که فرایند پایداری سازی مانع از رشد سلول‌های جدید با افزایش زمان اسفنج شدن شده است. به دلیل رشد سلول‌های جدید

مراجع

- Ioannis T., Anastasia G., and Costas P., Foaming of Polymers with Supercritical CO₂: An Experimental and Theoretical Study, *Polymer*, **48**, 5928-5939, 2007.
- Reverchon E. and Cardea S., Production of Controlled Polymeric Foams by Supercritical CO₂, *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 CO₂, *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., Heterogeneous Nucleation in Batch Foaming of Polystyrene in Presence of Nanosilica as a Nucleating Agent, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 232-241, 2012.
- Riahezhad 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 Multi-walled 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 SCCO₂: 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.
- 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 CO₂, *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.
- 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 CO₂ Assisted by Nanostructured CO₂-Phylic 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.
- Guanghai 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.

22. 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.
23. Victoria N., Paul H., and Xia L., Polymer-CO₂ Systems Exhibiting Retrograde Behavior and Formation of Nanofoams, *Polym. Int.*, **56**, 67-73, 2007.
24. Kelyn A., Alan J., and Thomas J., Preparation and Characterization of Microcellular Polystyrene Foams Processed in Supercritical Carbon Dioxide, *Macromolecules*, **31**, 4614-4620, 1998.
25. 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.
26. 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 CO₂: Influence of the Rheological Properties and the Process Parameters on the Cellular Structure, *J. Supercrit. Fluid.*, **57**, 177-188, 2011.
28. Salerno A., Di Maio E., and Iannace S., Solid-state Supercritical CO₂ 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.
29. Wang W.V., Edward J., and Kramer H., Effects of High-pressure CO₂ on the Glass Transition Temperature and Mechanical Properties of Polystyrene, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1371-1384, 1982.
30. 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.
31. 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.