

Effect of Nucleating Agent Characteristics on Cellular Structure and Mechanical Properties of Polyethylene Foams

Polymerization

Quarterly, 2023

Volume 12, Number 4

Pages 43-56

ISSN: 2252-0449

Seyyed Mohammad Hosseini, Mahmoud Razavizadeh*, Mohammad Reza Pourhosseini, and Mohammad Khabiri

Department of Materials Science and Manufacturing Technology, Malek Ashtar

University of Technology, P.O. Box 15875-1774, Tehran, Iran

Received: 27 November 2021, Accepted: 26 February 2022

Abstract

Due to their unique properties such as proper strength to weight ratio, excellent thermal insulation, sound insulation and good mechanical properties polyethylene foams have received special attention from the scientific and industrial communities. One of the goals of modern research in the field of polyethylene foams is to increase the cell density and reduce the cell size of these materials to achieve the desired properties. Today, it is a well-known fact that the use of nucleating agents is absolutely necessary to control cell morphology (i.e., cell density, cell size and distribution) in polyethylene foams. In the present study, first, two theories of nucleation and the characteristics of the nucleating agent have been fully discussed from the point of view of classical nucleation and self-consistent field theories, which are the most important and practical theories of nucleation in polymer foams. Then, the necessary characteristics for the selection of nucleating agent in polyethylene foams were introduced and examined. Based on the investigations carried out in this regard, it has been determined that the optimal concentration, volumetric free energy density, and especially surface tension of the nucleating agent, are the most important criteria and characteristics for the selection of a nucleating agent compared to other parameters such as geometry ($F < 1$, the lowest effect compared to the other two factors) particle size, and dispersibility.

Key Words

polyethylene foam,
cellular nucleation,
nucleating agent,
cell density,
cell size

(*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: razavi@mut.ac.ir

اثر مشخصه‌های عامل هسته‌زا بر ساختار سلولی و خواص مکانیکی بر اسفنج‌های پلی اتیلن

سید محمد حسینی، محمود رضوی زاده*، محمدرضا پورحسینی، محمد خبیری
تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت،
صندوق پستی ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵

دریافت: ۱۴۰۰/۹/۶، پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۷

اسفنج‌های پلی اتیلن به دلیل خواص منحصر به فردی چون نسبت استحکام به وزن مناسب، عایق گرمایی بسیار عالی، عایق صوتی و خواص مکانیکی خوب، مورد توجه ویژه جوامع علمی و صنعتی قرار گرفته‌اند. یکی از اهداف پژوهش‌های روز دنیا در زمینه اسفنج‌های پلی اتیلن، افزایش تراکم سلولی و کاهش اندازه سلول این مواد برای رسیدن به خواص مطلوب است. امروزه، این واقعیت کاملاً مشهود بوده که استفاده از عامل‌های هسته‌زا برای کنترل شکل‌شناسی سلول (یعنی تراکم سلول‌ها، اندازه سلول و توزیع آن) در اسفنج‌های پلی اتیلن کاملاً ضروری است. در مطالعه حاضر، ابتدا دو نظریه هسته‌زایی و مشخصه‌های عامل هسته‌زا از نگاه نظریه‌های هسته‌زایی کلاسیک و میدان خودسازگار به‌طور کامل بحث شده‌اند که مهم‌ترین و کاربردی‌ترین نظریه‌های هسته‌زایی در اسفنج‌های پلیمری هستند. در ادامه، مشخصه‌های لازم برای انتخاب عامل هسته‌زا در اسفنج‌های پلی اتیلن معرفی و بررسی شد. براساس بررسی‌های انجام‌گرفته در این باره مشخص شده است، غلظت بهینه، چگالی انرژی آزاد حجمی و به‌ویژه کشش سطحی، مهم‌ترین معیار و مشخصه‌های انتخاب عامل هسته‌زا در مقایسه با سایر پارامترها مانند هندسه ($F < 1$)، کمترین میزان تأثیر نسبت به دو عامل دیگر، اندازه ذرات، قابلیت پراکندگی و غیره هستند.

بسپارش
فصلنامه علمی
سال دوازدهم، شماره ۴،
صفحه ۵۶-۴۳، ۱۴۰۱
ISSN: 2252-0449

چکیده



سید محمد حسینی



محمود رضوی زاده



محمدرضا پورحسینی



محمد خبیری

واژگان کلیدی

اسفنج پلی اتیلن،
هسته‌زایی سلولی،
عامل هسته‌زا،
چگالی سلولی،
اندازه سلول

پلی اتیلن یکی از ارزانترین و پرمصرفترین پلیمرهای مصرفی در صنایع مختلف بوده که دارای مقاومت گرمایی خوب، انعطاف پذیری مناسب در دمای کم، مقاومت در برابر روغن‌ها و غیره است. اسفنج‌های پلی اتیلن به دلیل دارابودن ویژگی‌هایی نظیر فراوانی و در دسترس بودن مواد اولیه، قیمت مناسب، خواص مکانیکی خوب، عایق گرمایی بسیار عالی و غیره دارای کاربردهای فراوانی در صنایعی نظیر صنایع دریایی و شناورها، خودروسازی، بسته‌بندی و ساختمان هستند. با توجه به کاربرد فراوان اسفنج پلی اتیلن در زندگی بشر و تغییر دائمی نیازها، پیوسته این مسئله را ضروری ساخته که سامانه‌های تهیه و تولید اسفنج‌های پلی اتیلن روزبه‌روز کارتر و جامع‌تر شود. اسفنج پلیمری، اساساً مخلوطی از پلیمر-گاز بوده که دارای ساختار سلولی است. اسفنج‌های پلیمری بسته به نوع سلول، باز یا بسته، انعطاف پذیر یا صلب هستند [۱]. اگر منافذ گاز به وسیله ماتریس پلیمری کاملاً از یکدیگر جدا شده باشند، ساختار سلول بسته نامیده می‌شود. اما اگر منافذ به حدی با یکدیگر مرتبط باشند که گاز از طریق سلول‌ها جریان یابد، ساختار سلول باز نامیده می‌شود.

اسفنج‌های سلول باز برای کاربردهایی مانند عایق‌های صوتی، مبلمان و غیره مناسب‌اند، در حالی که اسفنج‌های سلول بسته برای عایق‌های گرمایی مناسب هستند. به‌طور کلی به دلیل نسبت وزن به استحکام کم، مواد مناسبی برای صنایع خودروسازی و هوافضا هستند [۲،۳]. چگالی و اندازه سلولی، دو خاصیت مهمی است که برای بررسی کیفیت ساختار سلولی اسفنج‌های پلیمری استفاده می‌شود. این دو خاصیت مجزا از هم نیستند و در حجم ثابت پلیمر با یکدیگر نسبت عکس دارند. طبق تعریف چگالی سلولی، تعداد سلول‌های موجود در 1 cm^3 از اسفنج‌های پلیمری است [۲]. توسعه اسفنج‌های پلی اولفینی در دهه ۱۹۳۰ میلادی با اسفنج‌های مرسوم پلی استیرن با اندازه‌های سلولی بیش از $100 \mu\text{m}$ شروع شد [۴]. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های متعددی در زمینه اسفنج‌های پلی اتیلن به‌ویژه در محدوده‌های نانوسلولی (کمتر از $1 \mu\text{m}$) و میکروسلولی ($1 \mu\text{m}$ تا $10 \mu\text{m}$) انجام گرفته است. خواص مختلف به‌ویژه خواص مکانیکی اسفنج‌های پلی اتیلن به هر دو خواص زمینه پلیمری و ساختار سلولی بستگی دارد.

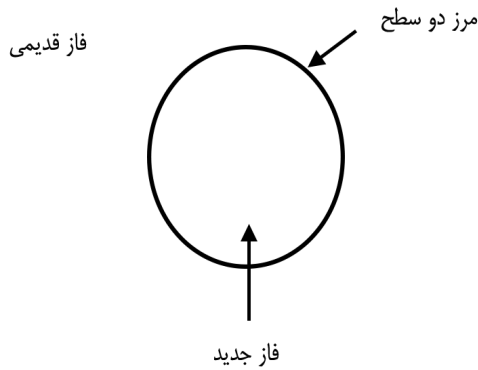
دو راهبرد کارا، افزایش همگنی ساختار سلولی (داشتن توزیع اندازه سلولی بسیار باریک) و کاهش اندازه سلولی اسفنج را می‌توان برای بهبود خواص مختلف در پیشینه پژوهش‌ها یافت [۱]. از جمله مزایای کاهش اندازه سلول تا یک اندازه بهینه، بهبود

خواص مکانیکی است [۵]. بنابراین، برای دستیابی به خواص برتر اسفنج‌های پلی اتیلن مانند خواص عایق گرمایی و مکانیکی نیاز است که اندازه‌های سلول کاهش یابد و اسفنج‌های پلی اتیلن میکروسلولی و نانوسلولی حاصل شود. امروزه کاملاً مشهود است که استفاده از عامل‌های هسته‌زا برای کنترل شکل‌شناسی سلول (یعنی تعداد سلول‌ها، اندازه سلول و توزیع آن‌ها) در اسفنج‌های پلی اتیلن کاملاً ضروری است. بدون عامل هسته‌زا، تعداد سلول‌ها بسیار کم و اندازه سلول‌ها برای تولید اسفنج‌های با زمینه پلی اتیلن و چگالی کم، بسیار زیاد است. از سوی دیگر، متأسفانه هیچ رهنمود نظری وجود ندارد که کدام نوع عامل هسته‌زا را برای ترکیب مشخصی از پلی اتیلن و عامل پف‌زا باید استفاده کرد. به‌طور واضح مسئله موجود بسیار پیچیده است، زیرا شامل هسته‌زایی ناهمگن از مخلوط پلیمر مذاب و مایع فرار در دما و فشار زیاد است. شواهد نشان می‌دهد، مشخصه‌های یک عامل هسته‌زا در کنترل کیفیت اسفنج و در فرایند اسفنج‌سازی از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است.

در مطالعه حاضر، ابتدا دو نظریه هسته‌زایی و مشخصه‌های عامل هسته‌زا از نگاه نظریه‌های هسته‌زایی کلاسیک و میدان خودسازگار که مهم‌ترین و پرکاربردترین نظریه‌های هسته‌زایی در اسفنج‌های پلیمری هستند، به‌طور کامل بحث و در ادامه مشخصه‌های انتخاب عامل هسته‌زا در اسفنج‌های پلی اتیلن معرفی و بررسی می‌شود.

هسته‌زایی سلولی

فرایند اسفنج‌سازی با حل‌شدن مقدار مشخصی گاز درون پلیمر آغاز و پس از تشکیل مخلوط تک‌فاز پلیمر-گاز در اثر ناپایداری ترمودینامیکی، هسته‌زایی سلولی اتفاق می‌افتد. هر چه بتوان سرعت هسته‌زایی یا به عبارتی چگالی سلولی را افزایش داد، می‌توان به اندازه‌های سلول کوچک‌تری دست یافت و اسفنج‌های پلیمری میکرو یا نانوسلولی تولید کرد. تاکنون مدل‌های مختلفی برای بررسی مرحله هسته‌زایی در تولید اسفنج‌های پلی اتیلن ارائه شده‌اند. از دیدگاه فرض‌هایی که در این مدل‌ها انجام می‌گیرد، می‌توان مدل‌های هسته‌زایی را به چهار دسته مدل‌های هسته‌زایی کلاسیک (CNT)، واقعی، نظریه میدان خودسازگار (self-consistent field theory, SCFT) و نظریه چگالی تقسیم کرد. در مدل هسته‌زایی کلاسیک، فرض بر این است که هسته‌ها خودبه‌خود تشکیل می‌شوند، در حالی که در مدل واقعی، تشکیل سلول‌ها مبتنی بر وجود حفره‌های اولیه است که سلول‌ها در اثر جوانه‌زنی روی این حفره‌های قبلی تشکیل می‌شوند. از دیدگاه عامل‌های هسته‌زا، مدل‌های هسته‌زایی به دو



شکل ۱- نمای فازهای جدید و قدیمی در هسته‌زایی کلاسیک [۷].

سرعت هسته‌زایی می‌شود. به بیانی دیگر در هسته‌زایی کلاسیک همگن، فرض بر این است که پس از افت فشار، مخلوط حاصل از مولکول‌های حلال به حالت گاز درمی‌آید که به‌عنوان فاز قدیمی به وسیله یک لایه پلیمری احاطه می‌شود. در حالی که در هسته‌زایی کلاسیک ناهمگن با افزودن عامل هسته‌زا (پودر تالک، سدیم بنزوات، کلسیم کربنات، نانوالیاف سلولوز و غیره) هسته‌زایی رخ می‌دهد که فاز جدید را ایجاد می‌کند [۷]. در نظریه‌های کلاسیک همگن و ناهمگن میزان هسته‌زایی، اندازه و چگالی سلولی متناسب با عامل‌هایی چون شعاع بحرانی و میزان کار بحرانی برای رسیدن به شعاع بحرانی، تعیین می‌شوند. از لحاظ ترمودینامیکی مفهوم شعاع بحرانی (معادله‌های (۲) و (۴)) بدین صورت است: اگر شعاع سلول به مقدار شعاع بحرانی برسد، به عبارتی مقدار کار بحرانی (معادله‌های (۱) و (۳)) برای رسیدن به شعاع بحرانی را دریافت کند، می‌تواند رشد خودبه‌خود داشته باشد، در غیر این صورت سلول نابود می‌شود [۸]:

کلاسیک همگن [۱]:

$$\Delta W_{cr} = \frac{16\pi\gamma l g^2}{3(p_{bub} - p_{local})^2} \quad (1)$$

$$R_{cr} = \frac{2\gamma l g}{p_{bub} - p_{local}} \quad (2)$$

کلاسیک ناهمگن [۱]:

$$\Delta W_{het} = \frac{16\pi\gamma l g^3}{3(p_{bub} - p_{local})^2} \times F = \Delta W_{het} \times F \quad (3)$$

$$R_{cr} = \frac{2\gamma l g}{p_{bub} - p_{local}} \quad (4)$$

دسته مدل‌های همگن و ناهمگن تقسیم می‌شوند. در مدل همگن، فرض بر این است که احتمال وقوع هسته‌زایی در سراسر مخلوط پلیمر گاز یکسان است. در حالی که در مدل ناهمگن به دلیل وجود عامل‌های هسته‌زا که به‌عنوان نقاط بحرانی برای هسته‌زایی عمل می‌کنند، احتمال هسته‌زایی در سراسر مخلوط پلیمر-گاز یکسان نیست [۱]. در ادامه به بررسی مدل‌های هسته‌زایی کلاسیک و مدل میدان خودسازگاری پرداخته می‌شود که مهم‌ترین نظریه‌های هسته‌زایی در اسفنج‌های گرمانرم محسوب می‌شوند.

نظریه‌های هسته‌زایی

هسته‌زایی کلاسیک

درباره مدل هسته‌زایی کلاسیک، سه فرض اساسی وجود دارد. اولین فرض، عدم وابستگی کشش سطحی به شعاع حباب است، در حالی که در حالت واقعی، کشش سطحی با تغییر شعاع حباب به دلیل تغییر طول تماس تغییر می‌کند [۱]. دومین فرض در مدل هسته‌زایی کلاسیک، فرض تغییر ناگهانی چگالی در فصل مشترک حباب و پلیمر است، در حالی که در حالت واقعی، فصل مشترک سلول و پلیمر مرز مشخصی ندارد و این مرز حالتی ابرمانند دارد [۶]. سومین فرضی که در مدل هسته‌زایی کلاسیک در نظر گرفته می‌شود، نظریه عدم وجود حفره قبلی است. در این مدل فرض می‌شود، سلول‌ها از فضای تهی به‌طور ناگهانی تشکیل می‌شوند. این فرض می‌تواند خطاهایی را ایجاد کند و در حالت واقعی صحیح نیست. در حالت واقعی، سلول‌های ایجادشده از حفره‌هایی تشکیل می‌شوند که قبلاً وجود داشته‌اند. این حفره‌ها یا می‌توانند از پیش موجود باشند یا به‌طور موقت به‌وسیله جریان مذاب داخل تجهیزات فراوری به‌وجود آیند [۶].

در نظریه هسته‌زایی کلاسیک، فاز جدید به‌عنوان مکان هسته‌زایی با اندازه بحرانی فرض می‌شود که به‌عنوان فاز تقسیم‌شده از فاز قبلی جدا می‌شود. به‌عبارت دیگر، سامانه قرار است شبیه یک مدل ایده‌آل متشکل از دو فاز قدیمی، جدید و یک سطح تقسیم فرضی در مرز بین دو فاز (شکل ۱) باشد. ویژگی‌های ترمودینامیکی این سامانه، نتیجه خواص ترمودینامیکی دو فاز و سطح تقسیم‌کننده است. افزون بر این، انرژی آزاد سامانه شامل یک قسمت حجمی (دو فاز همگن) و یک سطح (سطح تقسیم‌کننده) است [۷].

این نظریه شامل هسته‌زایی همگن و ناهمگن است. هسته‌زایی همگن در مخلوط تک‌فاز اولیه و ناهمگن نیز با وجود فاز دوم مانند مواد افزودنی اتفاق می‌افتد. فاز دوم، نقش مکان‌های هسته‌زایی را بازی می‌کند که باعث کاهش سد انرژی فعال‌سازی و افزایش

میدان خودسازگار (SCFT)

نظریه میدان خودسازگار، کاربردی‌ترین نظریه میدانی با فرضیات اساسی و قابل اعتماد است که معمولاً برای مطالعه ترکیبات پلیمری، جذب پلیمر در سطوح، جداسازی میکروفاز در کopolymerهای دسته‌ای و جداسازی فاز در ترکیب‌ها و محلول‌های پلیمری استفاده می‌شود. در نظریه SCFT، تغییر انرژی آزاد در برابر کسر وزنی اجزای مخلوط محاسبه می‌شود. افزایش ساختار مولکول‌های پلیمر (آتروپی تقویت‌شده) و کاهش انرژی داخلی باعث کاهش کشش سطحی و انرژی هسته‌زایی می‌شود [۱۰]. این نظریه براساس مکانیک آماری تعادلی ایجاد شده که در آن هیچ اشاره‌ای به زمان نشده است. در واقع، این نظریه بیانگر تغییرات انرژی آزاد محلول‌های پلیمری با تغییرات ترکیب است که با نظریه عملکردی چگالی برای محاسبه انرژی هسته‌زایی در اسفنج‌های پلیمری مطابقت دارد. افزون بر این، نتایج این نظریه معمولاً با داده‌های تجربی قابل مقایسه نیستند و فقط می‌توانند برای تجزیه و تحلیل کیفی و ارزیابی روند پارامترهای مؤثر استفاده شوند. درحقیقت، SCFT حد بالای تراکم سلول را تخمین می‌زند که پس از آزمایش انتظار می‌رود تا مقادیر کمتری از تراکم سلول ایجاد شود.

با توجه به اینکه نظریه SCFT براساس مکانیک آماری تعادل است و هیچ اطلاعاتی درباره سینتیک هسته ارائه نمی‌کند. بنابراین، روش مناسبی برای پیش‌بینی نتایج نظری و مقایسه آن‌ها با داده‌های تجربی نیست. این نظریه فقط می‌تواند شرایط را برای توسعه اسفنج با ساختار ایده‌آل از نظر نظری و کیفی ارزیابی کند [۷]. طبق این مدل، میزان تغییرات انرژی آزاد لازم برای هسته‌زایی براساس مدل هسته‌زایی میدان خودسازگار طبق معادله (۷) با توجه به معادله حالت تراکم‌ناپذیر، معادله (۶)، به دست می‌آید [۱۰]:

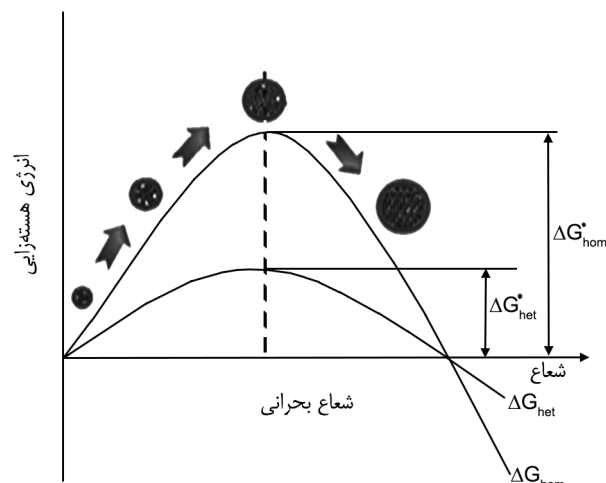
$$\phi_s + \phi_p = 1 \quad (6)$$

که در آن، ϕ_p کسر حجمی پلیمر و ϕ_s کسر حجمی هسته‌زا هستند.

(۷)

$$F = \frac{NF}{\rho_s K_B T V} = -(\phi_s - \phi_s^0) \ln \left(\frac{\phi_p}{V(1-\phi_s)} \right) - \frac{\phi_s}{\alpha} \ln \left(\frac{\phi_s}{V\phi_s^0} \right) + \frac{1}{V} \int dr (x^N \phi_p(r) \phi_s(r) - w_s(r) \phi_s(r) - w_p(r) \phi_p(r))$$

در این معادله $\phi_s^0, \phi_p^0, V, F, T, N, x, \alpha, \rho_0, K_B$ به ترتیب ثابت بولتزمن، چگالی یک بخش و قطعه، نسبت حجم یک مولکول هسته‌زا به یک مولکول پلیمر، تفکیک میان مولکول‌های حلال و

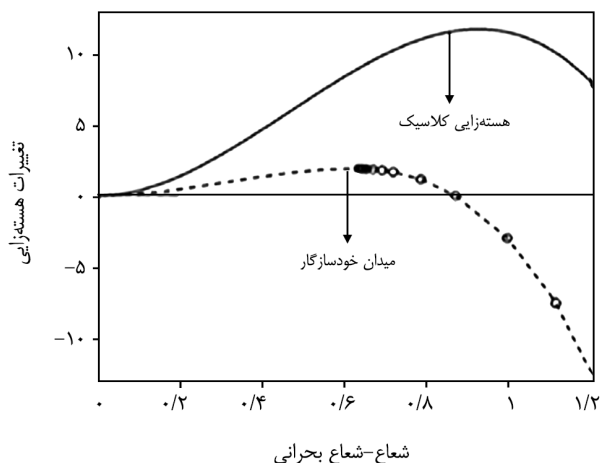


شکل ۲- انرژی مورد نیاز برای هسته‌سازی از نظر عامل هسته‌زا در هسته‌زایی همگن و ناهمگن [۴].

در معادله‌های (۱) تا (۴)، P_{bub} فشار حباب، P_{local} فشار موضعی، γ_{lg} مقدار کشش سطحی میان حباب و پلیمر مذاب، F عامل وابسته به هندسه، R_{cr} شعاع بحرانی، Δw_{het} و Δw_{cr} کار بحرانی است. همواره در حالت هسته‌زایی کلاسیک ناهمگن (با وجود عامل‌های هسته‌زا) میزان انرژی لازم برای رساندن حباب به شعاع بحرانی کمتر از حالت هسته‌زایی کلاسیک همگن است (شکل ۲) [۱]. در واقع، اگر عامل‌های هسته‌زا به فرایند اضافه شوند، سطح انرژی مورد نیاز برای رساندن حباب‌ها به شعاع بحرانی کاهش می‌یابد که لازمه رشد خودبه‌خود سلول‌هاست. در این حالت، تعداد سلول‌های بیشتری می‌توانند شرایط رشد را به دست آورند و بر این اساس چگالی سلولی افزایش و متعاقباً اندازه سلولی کاهش می‌یابد [۹]. انرژی فعال‌سازی (معادله (۵)) مورد نیاز برای هسته‌زایی به صورت یک اصل و مبنا برای پیش‌بینی تراکم و رشد سلول‌ها در هسته‌زایی کلاسیک در نظر گرفته شده است. طبق این اصل هر چه انرژی فعال‌سازی کمتر، تعداد سلول‌های بیشتری می‌توانند شرایط رشد را به دست آورند و بر این اساس چگالی سلولی افزایش و در پی آن اندازه سلولی کاهش می‌یابد [۶،۷]:

$$\Delta G(R) = 4\pi R^2 \gamma - \frac{4\pi}{3} R^3 \Delta F_v \quad (5)$$

که در آن، ΔF_v چگالی انرژی آزاد حجمی، R شعاع حباب و ΔG انرژی فعال‌سازی است. همچنین هندسه، کشش سطحی، چگالی انرژی آزاد حجمی به عنوان مهم‌ترین پارامترها در انتخاب و عملکرد عامل هسته‌زا در نظریه هسته‌زایی کلاسیک ناهمگن مطرح شده‌اند.



شکل ۳- میزان انرژی هسته‌زایی و نسبت شعاع به شعاع بحرانی در دو نظریه کلاسیک و میدان خودسازگار [۱۱].

مشخصه‌های مهم عامل هسته‌زا

با توجه به معادله‌های (۳)، (۵)، (۹) و (۱۱) در هسته‌زایی کلاسیک ناهمگن و نظریه میدان خودسازگار در هنگام انتخاب عامل هسته‌زا باید به پارامترهایی چون هندسه سطح، اندازه ذرات، چگالی انرژی آزاد حجمی، انرژی سطحی، غلظت بهینه و نوع عامل هسته‌زا توجه کرد که در ادامه به بررسی هر یک از آن‌ها پرداخته می‌شود.

غلظت عامل هسته‌زا

افزایش تراکم سلولی و کاهش اندازه سلولی، یکی از اهداف پژوهش‌های روز دنیا در زمینه اسفنج‌های پلی‌اتیلن برای دستیابی به خواص مطلوب است. امروزه مشهود است که استفاده از عامل‌های هسته‌زا برای کنترل ساختار سلول (یعنی تراکم سلول‌ها، اندازه سلول‌ها و توزیع آن) در اسفنج‌های پلی‌اتیلن کاملاً ضروری است. مبنا و اساس کلی برای اثر غلظت عامل هسته‌زا وجود دارد که با افزایش غلظت عامل هسته‌زا در آمیزه اسفنج، اندازه سلول کاهش و تراکم سلول افزایش می‌یابد. اما افزایش غلظت عامل هسته‌زا نیز مقدار بهینه‌ای دارد و پس از آن، اندازه سلول افزایش و تراکم سلولی کاهش می‌یابد.

در سال ۲۰۱۲، Saiz-Arroyo و همکاران [۱۲] در مطالعه‌ای اسفنج‌های نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن-سیلیکا (AEROSIL® 972) را با دو فرایند مختلف و استفاده از دو عامل پف‌زای مختلف شیمیایی (آزودی‌کربن‌آمید) و فیزیکی تولید کرده و خواص ساختاری (شکل ۴) و مکانیکی اسفنج را متناسب با غلظت نانوسیلیکا (۱ wt٪ تا ۷ wt٪) بررسی کرده‌اند. آن‌ها دریافتند، ذرات نانوسیلیکا به‌عنوان

بخش‌های پلیمری، درجه پلیمرشدن، دما، انرژی آزاد سامانه، حجم میانگین تک‌حباب، توابع مولکولی پلیمر و توابع مولکولی هسته‌زا هستند [۷، ۱۱]. با حل معادله (۷) و جاگذاری مساحت، حجم حباب‌ها و غیره، میزان انرژی مورد نیاز، شعاع حباب به ترتیب برای این مدل مطابق با معادله‌های (۸) و (۹) به دست می‌آید [۷]:

$$\Delta F = \left(\frac{A}{R_g^*}\right) \gamma_{lg} - \left(\frac{V_i}{R_g^*}\right) \Delta F_V \quad (8)$$

$$\frac{R}{R_g} = \frac{\gamma_{lg}}{\Delta F_V} \quad (9)$$

در دو معادله (۸) و (۹)، A ، R_g^* و V_i به ترتیب مساحت سطح حباب، شعاع زیراسیون، حجم حباب و چگالی آزاد انرژی سطحی هستند [۷، ۱۱]. با توجه به معادله‌های (۸) و (۹) می‌توان دریافت، در نظریه میدان خودسازگار هم کشش سطحی و چگالی انرژی آزاد حجمی به‌عنوان مهم‌ترین پارامترها در انتخاب و عملکرد عامل هسته‌زا مطرح هستند.

در مقایسه نظریه‌های میدان خودسازگار و هسته‌زایی کلاسیک ناهمگن چند نکته زیر قابل اهمیت است:

- هسته‌زایی کلاسیک برخلاف نظریه میدان خودسازگار فقط می‌تواند تراکم سلول را در شعاع بحرانی پیش‌بینی کند. این نظریه هیچ اطلاعاتی درباره تراکم سلول در شعاعی که نسبت سطح حباب به حجم را به حداکثر می‌رساند یا در شعاعی که اندازه حباب در آن به حداقل می‌رسد، در اختیار ما قرار نمی‌دهد [۱۱].

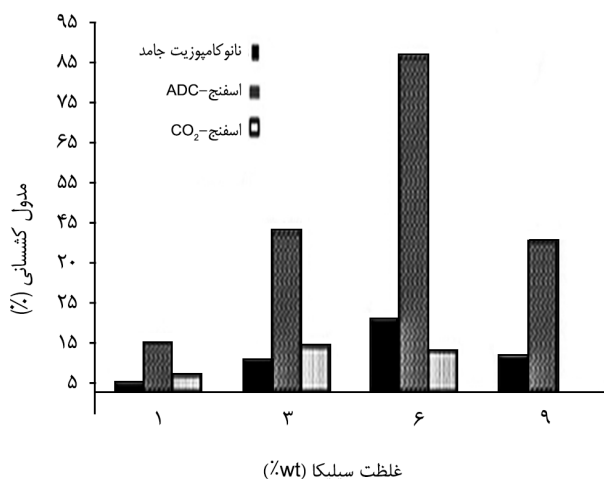
- در مدل هسته‌زایی کلاسیک، انرژی مورد نیاز برای هسته‌زایی (رسیدن به شعاع بحرانی) و شعاع بحرانی بسیار بیشتر از نظریه میدان خودسازگار است (شکل ۳) [۷].

- در نظریه میدان خودسازگار برخلاف هسته‌زایی کلاسیک، هیچ سد انرژی هسته‌زایی یا سرعت هسته‌زایی (تعداد سلول تشکیل شده در واحد زمان) محاسبه نمی‌شود [۱۱]. معادله‌های (۱۰) و (۱۱)، به ترتیب سرعت هسته‌زایی (j_{het}) و سد انرژی فعال‌سازی ($\Delta G(R)$) را در هسته‌زایی کلاسیک نشان می‌دهد [۷، ۸]:

$$j_{het} = f_1 c_1 e^{-\frac{\Delta G_{het}}{kt}} \quad (10)$$

$$\Delta G(R) = \frac{4}{3} \pi R^2 \gamma_{lg} - \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta F_V \quad (11)$$

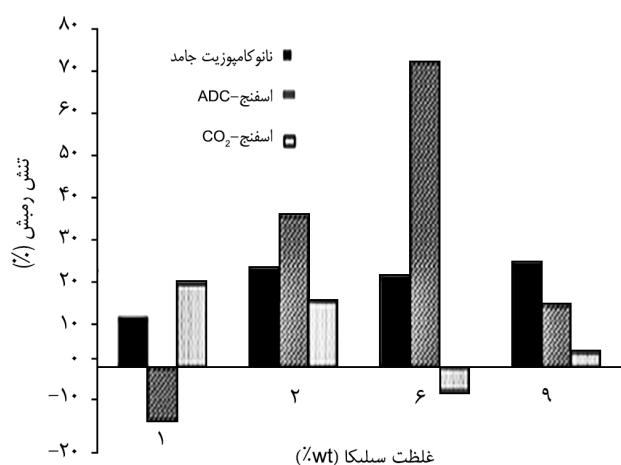
در معادله (۱۰)، F_1 و C_1 به ترتیب ضریب بسامد و غلظت حلال هستند.



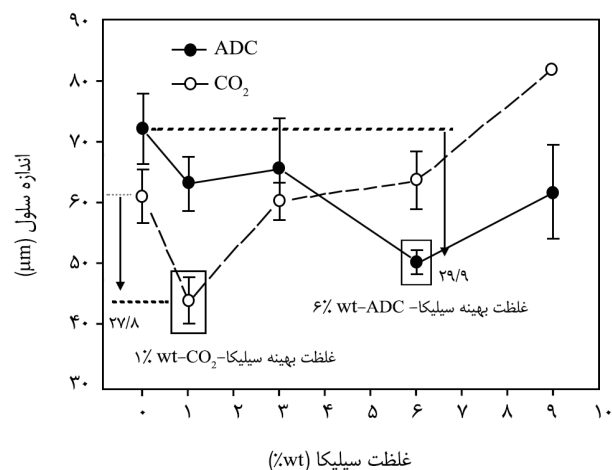
شکل ۵- اثر غلظت سیلیکا بر مدول کشسانی در اسفنج‌های پلی اتیلن با عامل‌های پف‌زای فیزیکی و شیمیایی و کامپوزیت پلی اتیلن سیلیکا [۱۲].

سلولی پس از افزودن عامل هسته‌زای تالک یکنواخت‌تر شده است. به‌طور کلی، اسفنج پلی اتیلن به‌دست آمده در این مطالعه، نه تنها دارای ویژگی‌های قابل کنترل است، بلکه دارای خواص مکانیکی بیشتر و ساختار سلولی یکنواخت‌تری است.

در پژوهش دیگری Jo و همکاران [۱۴] در سال ۲۰۰۷، آثار نانورس (غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۲٪ wt) را بر ساختار سلولی و خواص مکانیکی اسفنج‌های نانوکامپوزیتی پلی اتیلن پرچگالی (HDPE) با استفاده از فرایند اسفنج‌سازی پیوسته با استفاده از عامل پف‌زای فیزیکی CO₂ بررسی کردند. آزمون‌های کشش تک‌محوری با



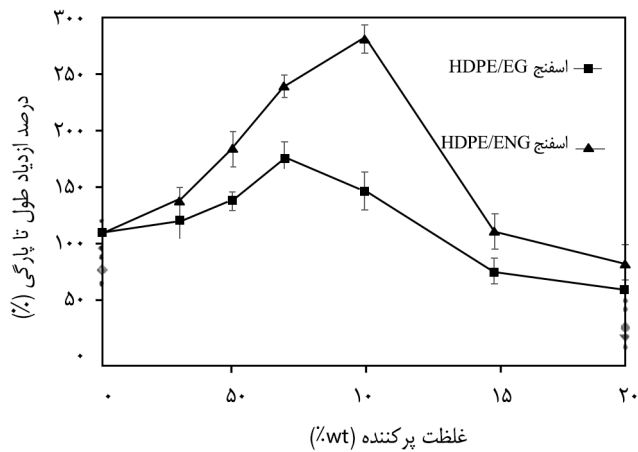
شکل ۶- اثر غلظت سیلیکا بر تنش رمبش در اسفنج‌های پلی اتیلن با عامل‌های پف‌زای فیزیکی و شیمیایی و کامپوزیت پلی اتیلن-سیلیکا [۱۲].



شکل ۴- اثر غلظت نانوسیلیکا بر اندازه سلول اسفنج پلی اتیلن با عامل‌های پف‌زای شیمیایی و فیزیکی [۱۲].

عامل‌های هسته‌ای مؤثر عمل می‌کنند. با افزایش مقدار نانوسیلیکا، نه تنها اندازه سلول را کاهش و تراکم سلول را افزایش می‌دهند، بلکه ساختارهای سلولی همگن بیشتری را ایجاد می‌کنند. با این حال، مقدار بهینه ذرات به شدت به مسیر اسفنج‌سازی بستگی دارد. در اسفنج با عامل پف‌زای فیزیکی (کربن دی‌اکسید) مقدار بهینه ۱٪ wt است. در حالی که در اسفنج با عامل پف‌زای شیمیایی برای رسیدن به خواص مطلوب ساختاری و مکانیکی، مقدار بهینه سیلیکا ۶٪ wt به‌دست آمد. همچنین، تجزیه و تحلیل خواص مکانیکی در این مطالعه نشان داده است که بهبود ساختار سلولی به دلیل وجود ذرات سیلیس، به افزایش پاسخ مکانیکی (افزایش مدول کشسان و تنش رمبش) در نمونه‌های با عامل پف‌زای فیزیکی کربن دی‌اکسید کمک نمی‌کند، اما در نمونه‌های با عامل پف‌زای شیمیایی آزودی کربن آمید مؤثر است (شکل‌های ۵ و ۶).

افزون بر این، نمونه‌های تولیدشده با استفاده از روش قالب‌گیری فشاری پاسخ مکانیکی ضعیف‌تری را نشان می‌دهند که عمدتاً دلیل آن دو اثر، یعنی ساختارهای سلولی باز ایجاد شده و وجود بقایای آزودی کربن آمید در ماتریس پلیمری شامل دیواره‌های سلولی است. Bihua و همکاران در سال ۲۰۱۹ [۱۳]، به بررسی اسفنج پلی اتیلن شبکه‌ای شده در چهار گروه مختلف از نظر فرمول‌بندی پرداختند. سپس چگالی، نسبت انبساط، ساختار سلولی، مقدار ژل و مقاومت فشاری اسفنج پلی اتیلن شبکه‌ای شده با تغییر مقدار روی استتارات و خواص مکانیکی پس از افزودن عامل هسته‌زای تالک بررسی شد. در این مطالعه مشخص شد، استحکام فشاری با افزودن فقط ۳٪ wt تالک، از ۱۰ MPa به ۱۰۰ MPa افزایش می‌یابد. همچنین، ساختار

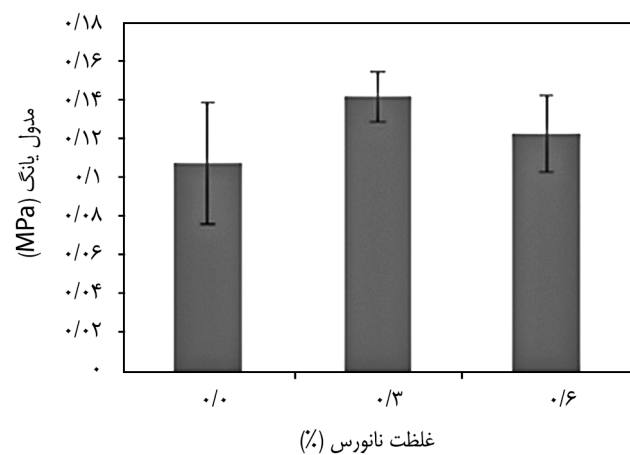


شکل ۸- اثر نانورق گرافیت و گرافیت منبسط شده بر تغییرات ازدیاد طول تا پارگی اسفنج پلی اتیلن [۱۵].

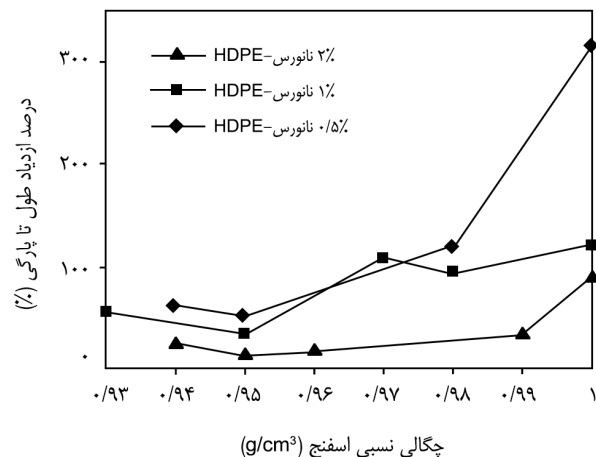
بر رسانندگی گرمایی، بازدارندگی شعله، شکل شناسی و خواص مکانیکی این اسفنج‌ها بررسی کردند. مشخص شد، به دلیل وجود نانورس (۰/۶ و ۰/۳) در اسفنج و کاهش کار هسته‌زایی سلولی در اطراف نانورس‌ها، تراکم سلول افزایش یافته و متوسط قطر سلول کاهش می‌یابد.

دستیابی به پراکندگی مناسب مونت‌موریلونیت آلی دوست (OMMT) در اسفنج‌ها، به تولید اسفنج‌هایی با ریزساختار همگن و بهبود خواص گرمایی و مکانیکی آن‌ها منجر می‌شود. در نهایت نتایج این مطالعه نشان داد، اسفنج‌های نانوکامپوزیت LDPE با ۰/۳ wt نانورس DK1 دارای بهترین خواص مکانیکی (شکل ۹) با توزیع اندازه باریک سلول و ریزساختار همگن هستند.

در مطالعه دیگری Yongsı Yan و همکاران [۱۷] در سال ۲۰۲۰، به منظور به دست آوردن اسفنج پلی اتیلن LDPE با رسانندگی الکتریکی



شکل ۹- اثر غلظت نانورس بر مدول یانگ اسفنج پلی اتیلن [۱۶].



شکل ۷- اثر چگالی نسبی اسفنج در غلظت‌های مختلف نانورس بر ازدیاد طول تا پارگی در اسفنج‌های پلی اتیلن [۱۴].

نانوکامپوزیت‌ها و اسفنج‌های آن انجام شد. همچنین مشخص شد، با افزودن ۰/۵ wt نانورس (Cloisite 20A) در پلی اتیلن پرچگالی، خواص مکانیکی نظیر ازدیاد طول تا پارگی (شکل ۷) و استحکام کششی تا تسلیم بیشترین مقدار را پیدا می‌کنند.

افزون بر این با افزودن نانورس، مدول کشسان اسفنج‌های پلی اتیلن دارای نانورس در مقایسه با اسفنج‌های پلی اتیلن خالص، افزایش می‌یابد. باسقی و همکاران [۱۵] در سال ۲۰۱۵، نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن پرچگالی (HDPE) را با استفاده از نانولوله‌های گرافیتی (GNS) و گرافیت منبسط شده (EG) تهیه و به دنبال آن با استفاده از عامل پف‌زای فیزیکی CO₂ اسفنج پلی اتیلن را تهیه کردند. آن‌ها آثار GNS و EG را بر رسانندگی الکتریکی، خواص مکانیکی اسفنج پلی اتیلن نانوکامپوزیتی ریزسلولی تهیه شده بررسی کردند. در این مطالعه مشخص شد، نانوپرکننده چه GNS و چه EG باشد، اختلاط آن به ایجاد سلول‌های کوچک یکنواخت منجر می‌شود. در نتیجه، باعث افزایش درخورتوجه شکل‌پذیری بدون از بین بردن استحکام می‌شود. اسفنج نانوکامپوزیت‌های HDPE با EG یا GNS باعث ایجاد اسفنج‌های ریزسلولی سخت و سبک می‌شود که قابلیت بالقوه برای استفاده از آن‌ها در سامانه‌های نانوکامپوزیتی سبک‌وزن کارا نشان می‌دهند. همچنین از دیگر نتایج این مطالعه آن است که اسفنج‌های GNS/HDPE خواص مکانیکی (ازدیاد طول تا پارگی) بهتری نسبت به اسفنج EG/HDPE و نانوکامپوزیت‌های EG/HDPE و GNS/HDPE نشان می‌دهند (شکل ۸).

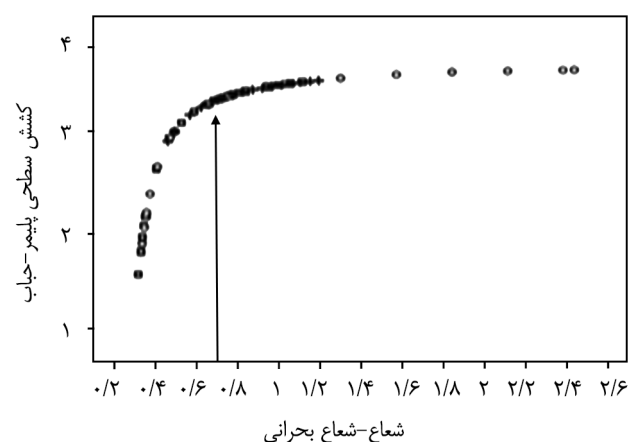
زندى و همکاران [۱۶] در سال ۲۰۱۱، به بررسی نوعی اسفنج‌های پلی اتیلن کم چگالی (LDPE) شبکه‌ای نشده با فرایند اکستروژن کردن پرداختند. آنان در این مطالعه، آثار نانورس مونت‌موریلونیت را

فرایند مجاز باشد، ماده پرکننده ریز انتخاب بهتری است. زیرا سطح زیاد تولید گاز به ذرات کوچک اجازه تشکیل سلول می‌دهد. با این حال، اگر تولید گاز به سطوح کم محدود شود، پرکننده‌های درشت برای ایجاد سلول‌های بیشتر مناسب‌تر هستند [۱۸].

انرژی سطحی

اجزای سازنده یک ماده از لحاظ انرژی در بخش درونی و سطح و نزدیک به سطح تفاوت دارند. به عبارتی، هر جزء در بخش درونی تحت تأثیر براینده نیروهای یکنواخت است [۱۹]. وقتی سطحی ایجاد می‌شود، انرژی کل سامانه مقدار ثابت جدیدی بیش از پیش دارد. این انرژی اضافی، انرژی آزاد سطح یا به طور دقیق‌تر، انرژی آزاد اضافی سطح است که با γ نشان داده می‌شود. وقتی عبارت انرژی آزاد اضافی ویژه سطح به کار برده می‌شود، نشانگر انرژی بر واحد سطح است که معمولاً برحسب 2 mJ/m بوده و جهت این نیرو را نیز می‌توان به سادگی تشخیص داد [۲۰].

با توجه به نظریه‌های هسته‌زایی بیان شده و معادله‌های (۲)، (۳)، (۹) و (۱۱)، با کاهش کشش سطحی پلیمر و حباب می‌توان به طور هم‌زمان سد انرژی فعال‌سازی یا تغییرات انرژی آزاد و شعاع بحرانی (شکل ۱۰) را کاهش داد. هر چه مقدار شعاع بحرانی و انرژی بحرانی کمتر باشد، تعداد سلول‌های بیشتری می‌توانند به مرز بحرانی (مرز رسیدن به شرایط رشد خودبه‌خود) برسند و تعداد سلول‌ها بیشتر و چگالی سلولی افزایش می‌یابد. افزایش چگالی سلولی، به نوبه خود موجب کاهش اندازه سلول می‌شود. طبق معادله (۱۲) [۲۱]، کشش سطحی پلیمر و حباب (γ_{lg}) وابسته به کشش سطحی عامل هسته‌زا و حباب (γ_{sg})، کشش سطحی بین



شکل ۱۰- اثر میزان کشش سطحی پلیمر-حباب بر شعاع هسته‌زایی در کسر حجمی‌های مختلف عامل هسته‌زا $x^N = 160$ [۱۱].

زیاد و خواص مکانیکی مناسب، دو نوع اسفنج CB/LDPE و CB/LDPE/SWCNT را با استفاده از دوده، نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره (SWCNT) با روش قالب‌گیری فشاری با موفقیت تهیه کردند. آنان رسانندگی الکتریکی، خواص مکانیکی، ریزساختار، چگالی و بلورینگی اسفنج را تحت تأثیر دوده ($0.07\% \text{ wt}$ تا $26\% \text{ wt}$) و نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره ($0.07\% \text{ wt}$ تا $0.07\% \text{ wt}$) را بررسی کردند. در این بررسی مشخص شد، وقتی مقدار دوده بیش از $26\% \text{ wt}$ یا مقدار SWCNT بیش از $2\% \text{ wt}$ باشد، از LDPE نمی‌توان اسفنج تهیه کرد. همچنین نتایج نشان داد، با افزایش دوده از $0\% \text{ wt}$ تا $19\% \text{ wt}$ افزون بر آنکه اندازه سلول از $159 \mu\text{m}$ به $76 \mu\text{m}$ کاهش می‌یابد، استحکام تسلیم از 0.2 MPa به $1/4 \text{ MPa}$ افزایش پیدا می‌کند. درباره اثر نانولوله‌های کربن هم مشخص شد، با افزایش SWCNT از $0.1\% \text{ wt}$ تا $0.07\% \text{ wt}$ اندازه سلول تغییر نمی‌کند و استحکام تسلیم از 0.8 MPa به 0.7 MPa کاهش می‌یابد.

اندازه عامل هسته‌زا

به خوبی معلوم شده است، چگالی سلول طی فرایندهای اسفنج‌سازی به شدت تحت تأثیر پرکننده‌ها (عامل‌های هسته‌زا) قرار می‌گیرد. همچنین مشخص شد، با افزودن مقدار بیشتری ماده پرکننده، تراکم سلول بیشتر می‌شود. به طور کلی، ذرات پرکننده به ایجاد سلول کمک می‌کنند. توجه بدین نکته مهم است که تراکم سلول به شدت تحت تأثیر اندازه پرکننده است. پرکننده‌ها از نظر اندازه به ترتیب به سه دسته ریز، متوسط و درشت تقسیم‌بندی می‌شوند. پرکننده ریز حاوی بیشترین تعداد ذرات با قطر حدود $0.2 \mu\text{m}$ یا کوچک‌تر است. پرکننده متوسط بیشترین تعداد ذرات با قطر $0.2 \mu\text{m}$ تا $2 \mu\text{m}$ و پرکننده درشت حدود $2 \mu\text{m}$ یا بیشتر را دارند. هنگامی که فشار اشباع گاز زیاد است، مقدار گاز آلی در رابط پلیمر-پرکننده امکان تشکیل سلول در اطراف ذرات کوچک پرکننده را فراهم می‌کند. در این حالت، اسفنج‌های دارای پرکننده ریز تراکم سلول بیشتری را نشان می‌دهند، زیرا پرکننده ریز حاوی تعداد بیشتری ذرات کوچک است. با این حال، هنگامی که فشار اشباع گاز کم است، تنها ذرات پرکننده نسبتاً بزرگ به دلیل مقدار کمی گاز آلی در فصل مشترک پلیمر-پرکننده، سلول ایجاد می‌کنند. تراکم سلول در اسفنج‌های دارای پرکننده درشت با تعداد ذرات بزرگ بیشتر، افزون‌تر است. در مقدار معینی از فشار اشباع، تراکم سلول با هر دو ماده پرکننده مشابه است. به بیانی دیگر، اگر سطح تولید زیاد گاز (مقدار گاز تولیدی ناشی از تجزیه عامل پف‌زا، سطح تولید گاز است) در

جدول ۱- انرژی سطحی پلاستیک‌های متداول.

مرجع	انرژی سطحی (mJ.m ⁻²)	مواد
۲۱ و ۲۲	۳۰-۳۶	پلی اتیلن
۲۱	۳۰	پلی پروپیلن
۲۱	۳۳-۴۲	پلی استیرن
۲۱	۳۹-۴۲	پلی وینیل کلرید
۲۱	۴۱-۴۵	پلی اتیلن ترفتالات

عامل هسته‌زا و مذاب پلیمر (γ_{lg}) است:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta_c \quad (12)$$

با کاهش γ_{sg} یا افزایش γ_{sl} می‌توان γ_{lg} را کاهش داد. γ_{sl} طبق معادله (۱۳) برابر است با [۲۳]:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s \gamma_l} \quad (13)$$

در معادله (۱۳)، γ_s و γ_l به ترتیب کشش سطحی عامل هسته‌زا (جدول ۲) و کشش سطحی مذاب پلیمر (جدول ۱) هستند. معادله (۱۳) نشان می‌دهد، هر چه اختلاف کشش سطحی عامل هسته‌زا و پلیمر بیشتر باشد، γ_{sl} افزایش می‌یابد، در نتیجه γ_{lg} متناسب با افزایش کشش سطحی پلیمر-هسته‌زا، کاهش می‌یابد.

تراکم انرژی آزاد عامل هسته‌زا

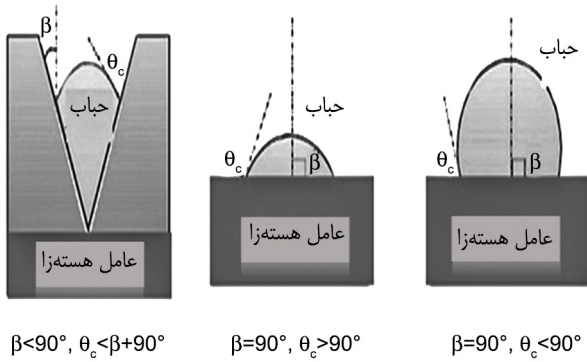
این تراکم به مقدار انرژی ذخیره شده در واحد حجم اطلاق شده که به طور کلی در واحد سطح یا حجم عامل هسته‌زا، بررسی می‌شود. چگالی انرژی آزاد حجمی را با ΔF_v نشان می‌دهند که معمولاً برحسب 3 J/m است. با توجه به نظریه‌های هسته‌زایی بیان شده و معادله‌های (۵)، (۸) و (۱۱) با افزایش چگالی انرژی آزاد حجمی می‌توان به طور هم‌زمان سد انرژی فعال‌سازی یا تغییرات انرژی آزاد و شعاع بحرانی را کاهش داد. هر چه مقدار شعاع بحرانی و انرژی بحرانی کمتر باشد، تعداد سلول‌های بیشتری می‌توانند به مرز بحرانی (مرز رسیدن به شرایط رشد خودبه‌خود) برسند. همچنین، تعداد سلول‌ها بیشتر و چگالی سلول افزایش می‌یابد که این افزایش به نوبه خود موجب کاهش اندازه سلول می‌شود.

در پژوهشی Kim و همکاران در سال ۲۰۱۱ [۱۰]، اثر افزایش

جدول ۲- انرژی سطحی تعدادی از عامل‌های هسته‌زا.

مرجع	انرژی سطحی (mJ.m ⁻²)	مواد
۲۴	۲۳۰	کلسیم کربنات
۲۴	۱۲۴۰	سیلیکون
۲۴	۱۲۰۰	منیزیم اکسید
۲۴	۴۵۰	کلسیم فلوئورید
۲۲	۵۰۰-۶۰۰	کائولن
۲۲	۳۵-۶۸	تالک
۱۹	۱۲۳	سیلیکای آبدار
۱۹	۷۸	سیلیکای بی‌آب
۳	۴۶۲	سیلیکا
۲۵	۲۶/۷	AEROSIL® 972
۲۶ و ۲۷	۱/۱۸-۶/۱۴-۷/۱۳	AEROSIL® 974
۲۶	۲۶-۷/۵۱	AEROSIL® 200
۲۸ و ۲۹	۱/۷-۸/۶۴-۴۳/۶۲	گرافن اکسید
۲۹	۶/۴۷-۷/۲۹	گرافن
۲۷ و ۳۰	۳۵-۳۳۰	گرافیت
۳۱ و ۳۲	۵۴/۸-۵۰/۷۱	گرافیت طبیعی
۳۲	۵۰/۸	گرافیت سنتزی
۳۳ و ۳۴	۳۵-۴۸/۳۵	Cloisite® 30B
۳۳	۴۲/۰۸	Cloisite® 20A
۲۶	۳۱/۲	نانولوله کربن چنددیواره
۲۲	۲۰۰-۳۰۰	سلولوز

چگالی انرژی آزاد حجمی را در مقایسه با کاهش کشش سطحی در دو نظریه هسته‌زایی کلاسیک و میدان خودسازگار بررسی کردند. آن‌ها دریافتند، هر دو نظریه SCFT و CNT تراکم سلول بیشتر را برای اشباع گاز بیشتر پیش‌بینی می‌کنند. به عبارت دیگر، هر دو نظریه چگالی سلول بیشتری را با ΔF_v بزرگ‌تر پیش‌بینی می‌کنند. همچنین مشخص شد، کشش سطحی (γ_{lg}) برای پیش‌بینی شرایط سازگار با اسفنج‌های پلیمری دارای چگالی سلول زیاد یا دستیابی به کوچک‌ترین اندازه حباب ممکن، عامل مهم و مستقلاً نیست. در مقابل، تراکم انرژی آزاد حجمی که اغلب به عنوان اختلاف فشار برچسب‌گذاری می‌شود، عامل غالبی برای تراکم سلول و اندازه آن



$$\beta < 90^\circ, \theta_c < \beta + 90^\circ$$

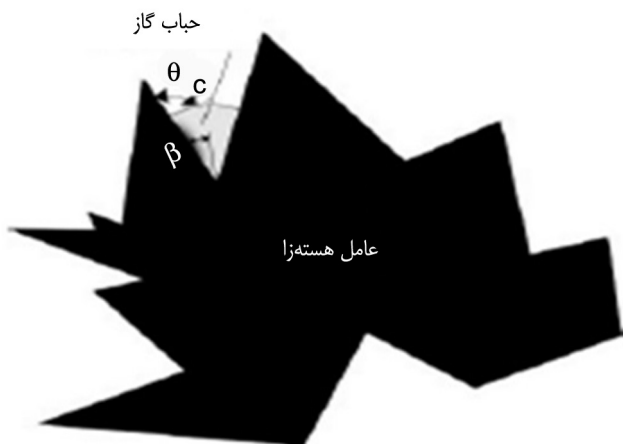
$$\beta = 90^\circ, \theta_c > 90^\circ$$

$$\beta = 90^\circ, \theta_c < 90^\circ$$

شکل ۱۱- انواع هندسه ممکن عامل هسته‌زا، θ_c و β در حالت‌های مختلف [۱].

تراکم سلول زیاد، اندازه سلول کوچک‌تر و توزیع اندازه سلول باریک‌تر منجر می‌شوند [۳۵]. همچنین مشخص شده است، بهترین مقدار β در $\theta = 85/7$ برای تولید اسفنج‌های پلی‌اتیلن با کیفیت بیشتر و تراکم سلول زیاد، اندازه سلول کوچک‌تر و توزیع اندازه سلول باریک‌تر، $2/15^\circ$ است [۳۵].

هندسه سطح، اندازه یکسان و پراکندگی مناسب عامل هسته‌زا، سایر نکات مهم درباره هندسه سطح عامل هسته‌زا هستند [۳۶]. در پژوهشی دیگر Leung و همکاران در سال ۲۰۱۰ [۳۷]، هندسه سطح و عامل‌های سطحی را در هسته‌زایی کلاسیک در اسفنج‌های پلی‌اولفینی بررسی کردند. آن‌ها دریافتند، به‌ازای β ‌های مختلف، با افزایش θ_c سد انرژی فعال‌سازی برای هسته‌زایی کاهش می‌یابد. با در نظر گرفتن سطح مشترک پلیمر گاز و معادله (۷)، γ_{lg} تغییرناپذیر خواهد بود. بنابراین هر گونه تغییر θ_c می‌تواند ناشی از تغییرات γ_{sg} و



شکل ۱۲- هندسه سطح یک هسته‌زای ایده‌آل و زاویه‌های تماس و نیمه‌مخروطی [۳۵].

است. به بیانی دیگر، از دو نظریه SCFT و CNT می‌توان دریافت، افزایش اندازه ΔF_v بهترین روش برای ایجاد اسفنجی با تراکم سلول زیاد در مقایسه با تلاش برای کاهش کشش سطحی است.

هندسه سطح عامل هسته‌زا

طبق نظریه هسته‌زایی کلاسیک ناهمگن، سرعت هسته‌زایی j_{het} به صورت زیر است [۳۵]:

$$j_{het} = N \frac{\gamma}{m} Q \sqrt{\frac{\gamma_{lg}}{\pi m f}} e^{-\frac{\gamma_{lg} f}{k_b T_{sys} (p_{bub,cr} - p_{sys})^2}} \quad (14)$$

که در آن، N تعداد مولکول‌های گاز در واحد حجم، m جرم مولکولی مولکول‌های گاز محلول، k_b ثابت بولتزمن، T_{sys} دمای فراوری، فشار حباب بحرانی، $p_{bub,cr}$ فشار سامانه، f نسبت حجم حباب هسته ناهمگن در محل هسته‌زایی به حجم حباب کروی با شعاع یکسان و Q نسبت مساحت سطح رابط مایع و گاز حباب هسته ناهمگن به سطح حباب کروی با شعاع یکسان است.

$$F(\theta_c, \beta) = \frac{1}{4} (2 - 2 \sin(\theta_c - \beta) + \frac{\cos \theta_c \cos(\theta_c - \beta)}{\sin \beta})^2 \quad (15)$$

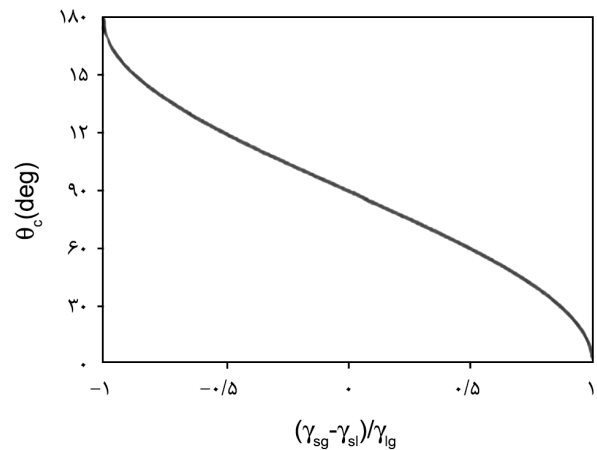
θ_c و β به ترتیب زاویه‌های خط عمود و خط مماس بر حباب با سطح عامل هسته‌زا هستند.

$$Q(\theta_c, \beta) = \frac{1 - \sin(\theta_c - \beta)}{2} \quad (16)$$

با کاهش f و افزایش Q با توجه به معادله‌های (۳)، (۵)، (۸)، (۱۱)، (۱۳) و (۱۵) سد انرژی فعال‌سازی در هسته‌زایی کلاسیک ناهمگن، تغییرات انرژی آزاد در نظریه میدان خودسازگار کاهش و سرعت هسته‌زایی افزایش می‌یابد. بر این اساس، چگالی سلولی افزایش و در پی آن اندازه سلولی کاهش می‌یابد.

مشاهدات هندسی نشان می‌دهند، در تمام حالات ممکن از جمله حالت‌های آمده در شکل ۱۱، مقدار F همواره کمتر از یک است [۱]. F در معادله (۱۵) و Q در معادله (۱۶) به هندسه سطح عامل‌های هسته‌زا بستگی دارند. هندسه سطح یک هسته‌زا، عامل مهم حاکم بر سد انرژی آزاد برای هسته‌سازی یک حباب ناهمگن و عامل مهم در کنترل قدرت هسته‌زایی است. عامل‌های هسته‌زا با هندسه سطحی دارای شکاف‌های مخروطی با زاویه‌های نیم‌دایره‌ای کوچک (شکل ۱۲) به تولید اسفنج‌های پلی‌اتیلن با کیفیت، دارای

کم، بسیار زیاد است. از سوی دیگر، متأسفانه هیچ رهنمود نظری وجود ندارد که کدام نوع عامل هسته‌زا را برای ترکیب مشخصی از رزین و عامل پفزا باید استفاده کرد. به طور واضح، مسئله موجود بسیار پیچیده است، زیرا شامل هسته‌زایی ناهمگن از مخلوط پلیمر مذاب و مایع فرار در دما و فشار زیاد است. شواهد نشان می‌دهند، مشخصه‌های یک عامل هسته‌زا در کنترل کیفیت اسفنج در فرایند اسفنج‌سازی از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. در مقاله حاضر، ابتدا دو نظریه هسته‌زایی و مشخصه‌های عامل هسته‌زا از نگاه نظریه‌های هسته‌زایی کلاسیک و میدان خودسازگار به طور کامل بحث شده است که مهم‌ترین و کاربردی‌ترین نظریه‌های هسته‌زایی در اسفنج‌های پلیمری هستند. در ادامه، مشخصه‌های انتخاب عامل هسته‌زا در اسفنج‌های پلی‌اتیلن معرفی و بررسی شدند. به طور کلی، روش SCFT مسیر آسانی را برای تعیین محدودیت احتمالی تراکم سلولی در اسفنج‌های پلی‌اتیلن، بدون نیاز به محاسبات میانی یا عامل‌های پیشگام فراهم می‌کند که برای اسفنج‌های پلی‌اتیلن نانوسلولی کاربرد دارد. در حالی که در مثالی گزارش شده است، نظریه هسته‌زایی کلاسیک شعاع بحرانی را بیش از یک سوم بزرگ‌تر، سد انرژی هسته‌زایی را بیش از شش برابر بزرگ‌تر و سرعت هسته‌زایی را بیش از پنج مرتبه از مقدار واقعی کوچک‌تر تخمین می‌زند. براساس بررسی‌های انجام شده درباره مشخصه‌های انتخاب عامل هسته‌زا مشخص شده است که غلظت بهینه، چگالی انرژی آزاد حجمی و به‌ویژه کشش سطحی عامل هسته‌زا، مهم‌ترین معیار و مشخصه‌های انتخاب عامل هسته‌زا در مقایسه با سایر پارامترها مانند هندسه ($F < 1$)، کمترین میزان تأثیر نسبت به دو عامل دیگر) اندازه ذرات، پراکنش‌پذیری و غیره هستند. با وجود تلاش‌های پژوهشگران در سالیان اخیر به منظور افزایش چگالی سلولی-کاهش اندازه سلولی که با موفقیت‌های چشمگیر نیز همراه بوده است، نباید از تأثیر عامل هسته‌زای سلولی بر خواص ساختاری و مکانیکی اسفنج‌های پلی‌اتیلن غافل شد. به نظر می‌رسد، انجام پژوهش‌هایی در زمینه بیشترین مقدار اختلاف کشش سطحی عامل هسته‌زا با کشش سطحی پلی‌اتیلن برای رسیدن به حداکثر مقدار هسته‌زایی، عامل‌های مؤثر بر چگالی انرژی آزاد حجمی عامل هسته‌زا و اثر آن بر مقدار و سرعت هسته‌زایی اسفنج‌های پلی‌اتیلن (میکروسلولی و نانوسلولی) لازم و ضروری است.



شکل ۱۳- اثر خواص سطح و هندسه عامل هسته‌زا [۳۷].

γ_{sl} باشد. θ_c با کاهش اختلاف γ_{sl} و γ_{sg} افزایش می‌یابد (شکل ۱۳). به بیانی دیگر، کاهش γ_{sg} یا افزایش γ_{sl} به θ_c بزرگ‌تر منجر می‌شود. از این رو هندسه عامل هسته‌زا در مقایسه با کشش سطحی، عامل مهم و مستقلی نیست، زیرا آثار هندسه عامل هسته‌زا خود تحت تأثیر کشش سطحی عامل هسته‌زا است.

نتیجه‌گیری

اسفنج‌های پلی‌اتیلن به دلیل خواص منحصر به فرد آن‌ها مانند نسبت استحکام به وزن مناسب، عایق گرمایی بسیار عالی، عایق صوتی و خواص مکانیکی خوب، مورد توجه ویژه جوامع علمی و صنعتی قرار گرفته‌اند. با توجه به کاربرد فراوان اسفنج‌های پلی‌اتیلن در زندگی بشر و تغییر دائمی نیازها، این مسئله را ضروری ساخته است تا سامانه‌های تهیه و تولید اسفنج‌های پلی‌اتیلن به طور روزآمد کاراتر و جامع‌تر شود. برای دستیابی به خواص برتر اسفنج‌های پلی‌اتیلن مانند خواص عایق گرمایی و مکانیکی لازم است تا اندازه‌های سلولی کاهش یابد و اسفنج‌های پلی‌اتیلن میکروسلولی و نانوسلولی حاصل شود. امروزه کاملاً مشهود است که استفاده از عامل‌های هسته‌زا برای کنترل شکل‌شناسی سلول (یعنی تعداد سلول‌ها، اندازه سلول‌ها و توزیع آن‌ها) در اسفنج‌های پلی‌اتیلن کاملاً ضروری است. بدون عامل هسته‌زا، تعداد سلول‌ها بسیار کم و اندازه آن‌ها برای تولید اسفنج‌های با رزین پلی‌اولفینی و چگالی

مراجع

- Azdašt T. and Hasanzadeh R., A Review on Principles and Fundamentals of Fabrication of Polymeric Foams in Regards to Increasing Cell Density/Reducing Cell Size, *Modares Mech. Eng. (Persian)*, **19**, 211-222, 2019.
- Roberts R.D. and Kwok J.C., Styrene-Maleic Anhydride Copolymer Foam for Heat Resistant Packaging, *J. Cell Plast.*, **43**, 135-143, 2007.
- Sorrentino L. and Aurilia M., and Iannace S., Polymeric Foams from High-Performance Thermoplastics, *Adv. Polym. Technol.*, **30**, 234-243, 2011.
- Okolieocha C., Raps D., Subramaniam K., and Altstädt V., Microcellular to Nanocellular Polymer Foams: Progress (2004-2015) and Future Directions-A Review, *Eur. Polym. J.*, **73**, 500-519, 2015.
- Davari M., Razavi Aghjeh M.K., and Seraji S.M., Relationship between the Cell Structure and Mechanical Properties of Chemically Crosslinked Polyethylene Foams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 2789-2797, 2012.
- Kim Y., Park C.B., Chen P., and Thompson R.B., Origins of the Failure of Classical Nucleation Theory for Nanocellular Polymer Foams, *Soft Matter*, **7**, 7351-7358, 2012.
- Mokhtari M., Famili N., and Golbang A., A Review on the Application of Nucleation Theories in Thermoplastic Foams, *Int. J. Plast. Polym. Technol.*, **4**, 11-32, 2016
- Leung S.N., Wong A., Guo Q., Park C.B., and Zong J.H., Change in the Critical Nucleation Radius and Its Impact on Cell Stability During Polymeric Foaming Processes, *Chem. Eng. Sci.*, **64**, 4899-4907, 2009.
- Turnbull D. and Vonnegut B., Nucleation Catalysis, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1992-1998, 1952.
- Yeongyoon K., Park C.B., Chen P., and Thompson R.B., Towards Maximal Cell Density Predictions for Polymeric Foams, *Polymer*, **24**, 5622-5629, 2011.
- Merikanto J., Zapadinsky E., Lauri A., and Vehkamäki H., Origin of the Failure of Classical Nucleation Theory: Incorrect Description of the Smallest Clusters, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 145-160, 2007.
- Saiz-Arroyo C., Rodríguez-Pérez M.Á., Velasco J.I., and de Saja J.A., Influence of Foaming Process on the Structure-Properties Relationship of Foamed LDPE/Silica Nanocomposites, *Compos. Part B: Eng.*, **48**, 40-50, 2013.
- Bihua X., Xu W., Wang K., Huang Q., Liang W., and Sun X., Study of Mechanical Property and Cellular Structure based on the Controllable Crosslinking Polyethylene Foaming Materials, *IOP Conf. Series Mater. Sci. Eng.*, **544**, 012058, 2019.
- Jo C. and Naguib H.E., Effect of Nanoclay and Foaming Conditions on the Mechanical Properties of HDPE-Clay Nanocomposite Foams, *J. Cell. Plast.*, **43**, 111-121, 2007.
- Baseghi S., Garmabi H., Gavvani J.N., and Adelnia H., Lightweight High-Density Polyethylene/Carbonaceous Nanosheets Microcellular Foams with Improved Electrical Conductivity and Mechanical Properties, *Am. J. Mater. Sci.*, **50**, 4994-5004, 2015.
- Zandi F., Rezaei M., and Kasiri A., Effect of Nanoclay on the Physical-Mechanical and Thermal Properties and Microstructure of Extruded Noncross-linked LDPE Nanocomposite Foams, *Key Eng. Mater.*, **471**, 751-756, 2011.
- Yongsi Y., Iqbal A., Wu C., Wang Y., Li G., and Qi R., Electrical Conductivity of Carbon Black/Single-Wall Carbon Nanotube/Low-Density Polyethylene Ternary Composite Foam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **137**, 483-493, 2020.
- Chen L., Blizard K., Straff R., and Wang X., Effect of Filler Size on Cell Nucleation During Foaming Process, *J. Cell Plast.*, **38**, 139-148, 2002.
- Myers D., *Surfaces Interfaces And Colloids*, USA, 210-220, 1999.
- Shaker Raisi B., Yaghmaei S., and Riahi Far M., Methods for Measuring the Surface Tension of Liquids, *Iran Ceram. Quart.*, **2**, 22-32, 2016.
- Ebnesajjad S., *Surface Treatment of Materials for Adhesive*, Oxford, 20-37, 2013.
- Biza P., Talc-A Modern Solution for Pitch and Stickies Control, *Pap. Technol.*, **42**, 22-24, 2001.
- Girifalco L.A. and Good R.J., A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension, *J. Phys. Chem.*, **61**, 904-909, 1957.
- Gilman J.J., Direct Measurements of the Surface Energies of Crystals, *J. Appl. Phys.*, **31**, 2208-2218, 1960.
- Lili F., *A Study Using Different Types of Fumed Silica to Modify the Flowability, Wettability and Surface Free Energy of a Model Cohesive Powder*, PhD Dissertation, Monash University, February 2014.
- Stöckelhuber K.W., Das A., Jurk R., and Heinrich G., Contribution of Physico-Chemical Properties of Interfaces on Dispersibility, Adhesion and Flocculation of Filler Particles in Rubber, *Polymer*, **51**, 1954-1956, 2010.
- Stockelhuber K.W., Svištkov A., Pelevin A.G., and Heinrich G., Impact of Filler Surface Modification on Large Scale Mechanics of Styrene Butadiene/Silica Rubber Composites, *Macromolecules*, **44**, 4366-4381, 2011.
- Chen B., Ma N., Bai X., Zhang H., and Zhang Y., Effects of

- Graphene Oxide on Surface Energy, Mechanical, Damping and Thermal Properties of Ethylene-Propylene-Diene Rubber/Petroleum Resin Blends, *Rsc Adv.*, **2**, 4683-4689, 2012.
29. Tang Z., Zhang L., Feng W., Guo B., Liu F., and Jia D., Rational Design of Graphene Surface Chemistry for High-Performance Rubber/Graphene Composites, *Macromolecules*, **47**, 8663-8673, 2014.
30. Liu Z., Liu J.Z., Cheng Y., Li Z., Wang L., and Zheng Q., Interlayer Binding Energy of Graphite: A Mesoscopic Determination From Deformation, *Phys. Rev. B*, **85**, 205-418, 2012.
31. Wang S., Zhang Y., Noureddine Abidi, and Luis Cabrales., Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films, *Langmuir*, **25**, 11078-11081, 2009.
32. Lee J. and Lee B., A Simple Method to Determine the Surface Energy of Graphite, *Carbon lett.*, **21**, 107-110, 2017.
33. Kooshki R.M., Ghasemi I., Karrabi M., and Azizi H., Nanocomposites Based on Polycarbonate/Poly(butylene terephthalate) Blends Effects of Distribution and Type of Nanoclay on Morphological Behavior, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **19**, 203-212, 2013.
34. Ammar A., Elzatahry A., Al-Maadeed M., Alenizi A.M., Huq A.F., and Karim A., Nanoclay Compatibilization of Phase Separated Polysulfone/Polyimide Films for Oxygen Barrier, *Appl. Clay Sci.*, **137**, 123-134, 2017.
35. Leung S.N., Wong A., Park C.B., and Zong J.H., Ideal Surface Geometries of Nucleating Agents to Enhance Cell Nucleation in Polymeric Foaming Processes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 3997-4003, 2008.
36. McClurg R.B., Design Criteria for Ideal Foam Nucleating Agents, *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 5779-5786, 2004.
37. Leung S.N. and Park C.B., and Li H., Effects of Nucleating Agents Shapes and Interfacial Properties on Cell Nucleation, *J. Cell Plast.*, **46**, 441-460, 2010.