

Prediction of Bubble Size Distribution in a Batch Foaming System of Polystyrene-Supercritical CO₂

Amir Fadaei¹, Mohammad Hossein Navid Famili^{1*}, Mahdi Salami Hosseini²

1. Polymer Engineering Group, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University,
P.O. Box 14115-143, Tehran, Iran

2. Department of Polymer Engineering, Sahand University of Technology,
P.O. Box 51335-1996, Tabriz, Iran

Received: 9 October 2023, accepted: 13 January 2024

ABSTRACT

Hypothesis: One of the existing challenges in the foam production industry is to achieve the desired mechanical and thermal insulation properties required, which are directly related to cellular density, size, and distribution of bubbles. Therefore, predicting the bubble size distribution in each foam production system significantly contributes to the final properties of the desired foam. Nucleation, growth, coalescence of bubbles, and their final stabilization are influential stages in the ultimate properties of the foam that should be considered in predicting the bubble size distribution and laboratory testing phase.

Methods: Initially, a modified classical nucleation model was used for predicting cell nucleation, and then a population balance model was employed to predict the size distribution of bubbles in a batch system for the production of polystyrene foam. The modeling of this process was one-dimensional, and changes in bubble diameter were included as the characteristic variable of the system's equations. The foam production stage was carried out at temperatures of 70°C, 90°C, and 110°C, under a pressure of 20 MPa, and the consolidation stage was performed within 0.1 s and 1 s and without consolidation. To calculate the average cell size and size distribution, SEM images and software tools such as Axiovision.v4.82.SP2 and SPSS 26 were used, and the results were compared with the modeling outcomes.

Finding: Using the bubble size distribution obtained from modeling, the average bubble size at a saturation temperature of 70°C and a consolidation time of 1 s was 4.3 μm. With an increase in temperature from 70°C to 90°C, the average bubble size increased to 36.7 μm due to the higher rate of gas diffusion into the bubbles. With an increase in the amount of gas in polystyrene, the free volume increased, and glass transition temperature decreased. At 110°C, the average size of bubble cells increased to 78.1 μm. Since this temperature was higher than the glass transition temperature of polystyrene, in addition to the high gas diffusion rate into the bubble cells, the growth process did not stop, and gas diffusion and coalescence between the bubbles continued. Finally, the model predictions were compared with experiments under various conditions and demonstrated acceptable agreement.

Keywords:

population balance model,
foam,
supercritical carbon dioxide,
polystyrene,
bubble size distribution

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: nfamili@modares.ac.ir

Please cite this article using:

Fadaei A., Navid Famili M.H., Salami Hosseini M., Prediction of Bubble Size Distribution in a Batch Foaming System of Polystyrene-Supercritical CO₂, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 437-450, 2023.

پیش‌بینی توزیع اندازه حباب در سامانه ناپیوسته تولید اسفنج از پلی‌استیرن-کربن دی‌اکسید ابربحرانی

امیر فدائی^۱، محمدحسین نوید فامیلی^{۱*}، مهدی سلامی حسینی^۲

۱- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۵
۲- تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۹۹۶-۵۱۳۳۵

دریافت: ۱۴۰۲/۷/۱۷، پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۲۳

دسترس‌پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و ششم، شماره ۴،

صفحه ۴۵۰-۴۳۷، ۱۴۰۲

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2023.35112275

چکیده

فرضیه: یکی از چالش‌های موجود در صنایع تولید اسفنج، دستیابی به خواص مکانیکی و عایق گرمایی مطلوب مورد نیاز آن صنعت است که به‌طور مستقیم با چگالی سلول و اندازه و توزیع اندازه حباب‌ها ارتباط دارد. از این‌رو، پیش‌بینی توزیع اندازه حباب‌ها در هر سامانه تولید اسفنج به خواص نهایی اسفنج مدنظر کمک شایانی می‌کند. هسته‌گذاری، رشد، به‌هم‌پیوستگی و تثبیت نهایی حباب‌ها، مراحل اثرگذار در خواص نهایی اسفنج است که باید در پیش‌بینی توزیع اندازه حباب‌ها و مرحله آزمایشگاهی به آن توجه شود.

روش‌ها: در این پژوهش، ابتدا برای پیش‌بینی هسته‌گذاری سلول از مدل اصلاح‌شده کلاسیک هسته‌گذاری و سپس از مدل تعادل جمعیتی برای پیش‌بینی توزیع اندازه حباب‌ها در یک سامانه ناپیوسته تولید اسفنج پلی‌استیرن استفاده شد. مدل‌سازی این فرایند تک‌بعدی بوده و تغییرات قطر حباب به‌عنوان متغیر مشخصه سامانه در معادله‌ها وارد شده است. مرحله تولید اسفنج در دماهای ۷۰، ۹۰، ۱۱۰°C، فشار ۲۰ MPa و مرحله تثبیت در زمان‌های ۰/۱ و ۱ s و حالت بدون تثبیت انجام شد. برای محاسبه متوسط اندازه و توزیع اندازه سلول از تصاویر SEM و نرم‌افزارهای Axiovision.v4.82.SP2 و SPSS 26 استفاده شده و با نتایج مدل‌سازی مقایسه شد.

یافته‌ها: با استفاده از نمودار توزیع اندازه حباب‌های به‌دست‌آمده از مدل‌سازی، میانگین اندازه حباب‌ها در زمان تثبیت ۱ s در دمای اشباع ۷۰°C، ۴/۳ μm بود. با افزایش دما از ۷۰°C به ۹۰°C، میانگین اندازه حباب به ۳۶/۷ μm افزایش یافت که به‌دلیل افزایش سرعت نفوذ مولکول‌های گاز به داخل حباب است. با افزایش مقدار گاز در پلی‌استیرن، حجم آزاد افزایش و دمای گذار شیشه‌ای کاهش یافت. در دمای ۱۱۰°C میانگین اندازه سلول‌های حباب به ۷۸/۱ μm افزایش یافت و از آنجا که این دما بیش از دمای گذار شیشه‌ای پلی‌استیرن بوده، افزون بر سرعت زیاد نفوذ گاز به داخل سلول حباب، فرایند رشد متوقف نشده و نفوذ و به‌هم‌پیوستگی بین حباب‌ها ادامه داشته است. در نهایت، پیش‌بینی‌های مدل با داده‌های تجربی مقایسه شد که تطابق قابل قبولی را نشان داد.

واژه‌های کلیدی

مدل تعادل جمعیتی،

اسفنج،

کربن دی‌اکسید ابربحرانی،

پلی‌استیرن،

توزیع اندازه حباب

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

اسفنج‌های پلیمری با ساختار میکروسلولی نسبت به محصولات پلیمری در کاربردهای عایق صوتی و گرمایی، صنایع بسته‌بندی، نظامی و جاذب رادار دارای خواص مطلوب‌تر و مقرون به‌صرفه‌تر بوده و به دلیل استحکام و تحمل بار بیشتر نسبت به وزن و مقاومت مکانیکی، بیشتر از قطعات پلیمری مورد توجه این صنایع قرار گرفته‌اند [۳-۱]. از این رو، یکی از چالش‌های مهم و اثرگذار در صنایع تولید اسفنج، خواص مکانیکی و شکل‌شناسی اسفنج است که با کنترل اندازه و توزیع اندازه حباب‌ها، چگالی نسبی و نوع ساختار سلولی را تغییر می‌دهد و خواص مورد نیاز را تأمین می‌کند [۷-۴]. برای دستیابی به خواص مکانیکی مطلوب در ساختار نهایی اسفنج به درک درستی درباره پیش‌بینی شرایط و عوامل اثرگذار در ساختار نهایی اسفنج نیاز است. اندازه سلول و توزیع حباب‌ها در فاز پیوسته پلیمری یکی از موارد مهم در خواص مکانیکی آن بوده که خود به مراحل هسته‌گذاری سلول، رشد، به‌هم‌پیوستگی حباب‌های شکل‌گرفته و در نهایت تثبیت آن‌ها وابسته است. افزون بر مزایای اقتصادی، این موضوع موجب کاهش حساسیت تولید اسفنج به خطاها و وابستگی‌های فرایندی می‌شود. به عبارت دیگر، یک چارچوب مدل‌سازی کاملاً پیش‌بینی‌شونده و اجراپذیر لازم است تا ویژگی‌های اسفنج تعیین شود.

فرایند تولید اسفنج به‌تنهایی پدیده فیزیکی پیچیده‌ای است که مراحل مختلف تشکیل سلول حباب را شامل می‌شود و تکامل توزیع اندازه حباب (bubble size distribution, BSD) را به دلیل رشد و به‌هم‌پیوستگی آن‌ها تعیین می‌کند. افزون بر این، خواصی مانند چگالی اسفنج، گرانروی و رسانندگی گرمایی طی این فرایند به‌طور مستقیم تحت تأثیر قرار می‌گیرند [۸]. پیچیدگی مزبور باعث می‌شود، روش‌های مدل‌سازی، بیشتر به سوی رویکردهای تجربی متمایل شوند. طی سال‌های گذشته بسیاری از پژوهشگران واکنش‌های اصلی و پدیده‌های فیزیکی دربرگیرنده فرایند تولید اسفنج را با استفاده از رویکرد تجربی توصیف کرده و پیش‌بینی‌های خود را با اندازه‌گیری‌های تجربی دما و چگالی اسفنج اعتبارسنجی کرده‌اند [۱۲-۹]. در میان رویکردهای مختلف، برخی از دینامیک سیال محاسباتی (computational fluid dynamics, CFD) برای مدل‌سازی اسفنج استفاده کرده‌اند [۱۳]. Seo روشی با قدرت تفکیک زیاد را برای ضبط رابط اسفنج در برنامه‌های پُر کردن قالب معرفی کرد. او توانست نمودار تجربی کاهش چگالی اسفنج را توصیف کند، در حالی که گرانروی اسفنج با استفاده از مدل Castro-Macosko مدل‌سازی شد [۱۴، ۱۵]. سپس، گروه‌های پژوهشی مختلفی مدل CFD را با استفاده از روش حجم سیال (volume-of-fluid, VOF) بهبود دادند.

آن‌ها معادله‌های بیشتری را برای سینتیک واکنش‌ها و فرمول‌بندی‌های تجربی در ویژگی‌های اسفنج، مانند رسانندگی گرمایی اضافه کردند [۱۶، ۱۰، ۸]. اما در هیچ یک از مدل‌های نام‌برده به رشد حباب و تکامل توزیع اندازه حباب‌ها توجهی نشده بود. همچنین، رشد حباب در اسفنج با نادیده گرفتن مقیاس ماکرو نیز به‌طور جداگانه در نظر گرفته شد. Harikrishnan و Khakhar [۱۱] در مدل انتقال جرم ساده از ضریب انتقال جرم به‌عنوان پارامتر مدل استفاده کردند [۱۱]. Kim و Youn [۱۷] از مدل مشابه حباب-پیوسته برای پیش‌بینی تکامل شعاع حباب در اسفنج‌های پلی‌یورتانی استفاده کردند. با وجود این، تمرکز آن‌ها بر رشد سلول اسفنج بوده است و به به‌هم‌پیوستگی میان حباب‌های در حال رشد و توزیع اندازه آن‌ها توجهی نکرده‌اند.

کریمی و Marchisio [۱۸] یک مدل پایه درشت‌مقیاس برای پیش‌بینی توزیع اندازه حباب‌ها در اسفنج پلی‌یورتان را با استفاده از معادله تعادل جمعیتی (population balance equation, PBE) معرفی کردند. در این راهبرد مدل‌سازی واکنش‌های پلیمر شدن در مجاورت عوامل پفزای فیزیکی و شیمیایی بررسی شد و پیش‌بینی‌ها با داده‌های مرجع اعتبارسنجی شدند. در پژوهش آن‌ها، فرایند متناسب با تغییر غلظت حول حباب مدل شده است. با فرض اندازه اولیه سلول $1 \mu\text{m}$ ، چگالی اولیه سلول 10^{13} و کرنل (kernel) به‌هم‌پیوستگی $\beta_0(v, v') = \beta(v, v')$ و با استفاده از معادله دیفرانسیل معمولی ODE 45 معادله تعادل جمعیتی حل شد. نتایج نشان داد، با در نظر گرفتن مقادیر $\beta_0 = 10^3$ و $C_{\text{CO}_2} = 10^{-14} \text{ m}^3/\text{s}$ توزیع باریکی از سلول‌ها با تعداد 10^{23} و میانگین اندازه $3 \mu\text{m}$ ایجاد شد، اما سلول‌های با میانگین اندازه‌های بزرگ‌تر ($20 \mu\text{m}$) دارای توزیع پهن‌تر و تعداد کمتر (10^{21}) بودند. دلیل انحراف نتایج مدل‌سازی از داده‌های تجربی در برخی از آزمایش‌های انجام‌شده، در نظر گرفتن حالت خطی از کرنل به‌هم‌پیوستگی بوده است. همچنین مقدار اولیه اندازه حباب و تعداد آن در ابتدای فرایند اسفنج‌شدن، برای آسانی در فرایند مدل‌سازی، فرض شده و محاسبه نشده است [۱۸].

در پژوهشی، روش چندمقیاسی عمومی برای شبیه‌سازی اسفنج‌های پلی‌یورتان به‌کار برده شد. این رویکرد با مدل مقیاس حباب و با در نظر گرفتن لایه‌های مرزی جرم، تکانه و انرژی از PBE برای پیگیری تکامل BSD استفاده شد. مقدار رشد حباب مورد نیاز با PBE به نوبه خود از مدل مقیاس حباب گرفته می‌شود که رشد حباب‌های فردی را توصیف می‌کند. مدل کلی با مدل سینتیک تکمیل و به‌کمک هر دو مدل درشت‌مقیاس و مقیاس حباب‌ها استفاده شد. در مدل مقیاس حباب فرض می‌شود، حباب تکی به‌کمک پوسته‌ای از مخلوط واکنشی احاطه می‌شود و حباب‌های کوچک هوا طی آن شروع به

حباب‌های کوچک‌تر با اندازه خواص $x-x'$ و x' است. به‌طور مشابه، عبارت دوم سمت راست معادله (۱) از بین رفتن حباب‌ها با خواص x به‌دلیل به‌هم‌پیوستگی با حباب‌های با اندازه x' و کرنل تجمع $K(x, x', t)$ بیان‌کننده مقدار تشکیل حباب‌های جدید به‌دلیل تجمع است [۲۱، ۲۲].

فرضیه‌ها برای استفاده از معادله تعادل جمعیتی

برای ساده‌سازی و استفاده از معادله تعادل جمعیتی فرضیه‌های زیر در نظر گرفته شد:

- ۱- فرایند هسته‌گذاری و رشد سلول اسفنج در غلظت کم گاز کربن دی‌اکسید انجام می‌شود و سازوکار حرکت مولکول‌های گاز حرکت براونی است. بنابراین، سازوکار حاکم بر رشد حباب، نفوذ مولکول‌های گاز به درون حباب است.
 - ۲- مدل‌سازی به‌صورت تک‌بعدی است و حباب‌ها کروی در نظر گرفته شدند. قطر حباب به‌عنوان متغیر مشخصه سامانه در معادله وارد می‌شود.
 - ۳- گاز در ابتدا و پیش از کاهش فشار به‌صورت کاملاً همگن در سامانه پخش شده است.
 - ۴- تعداد حباب‌ها در واحد حجم سیال تقریباً کم بوده که به‌معنی توصیف سامانه رقیق است.
 - ۵- به‌هم‌پیوستگی‌های دوتایی بلافاصله رخ می‌دهد.
 - ۶- بین سیال و حباب برهم‌کنشی وجود ندارد.
- براساس فرض‌های نام‌برده، معادله (۳) به‌کار گرفته می‌شود که سامانه‌ای از معادله‌های دیفرانسیل معمولی است:

$$\frac{dn_j(t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} K_{i-j,j} n_{i-j}(t) n_j(t) - n_i \sum_{j=1}^{\infty} K_{i,j} n_j(t) \quad (3)$$

معادله (۳) به‌عنوان معادله گسسته به‌هم‌پیوستگی تعریف می‌شود. پیچیدگی سامانه معادله (۳) وابستگی آن به‌شکل کرنل $K_{i,j}$ بوده که همان کرنل به‌هم‌پیوستگی و توصیف‌کننده شدت برهم‌کنش حباب‌ها از دسته i و j است. کرنل به‌هم‌پیوستگی مثبت و متقارن است. یعنی $K_{i,j} = K_{j,i}$ و $K_{i,j} \geq 0$ و تابع مجهول $n_i(t)$ بیانگر غلظت حباب با اندازه i است. عبارت اول از سمت راست معادله (۳) به‌عنوان عبارت تولد و عبارت دوم به‌عنوان مرگ حباب‌هاست.

حل معادله تعادل جمعیتی

از آنجا که تغییر اندازه حباب‌ها فقط با نفوذ مولکول‌های گاز به داخل حباب انجام نمی‌شود و با به‌هم‌پیوستگی حباب‌ها حین فرایند اسفنج‌شدن نیز انجام‌شدنی است، یکی از فرضیه‌های نظریه

رشد می‌کنند. افزون بر این، هیچ کربن دی‌اکسیدی در مخلوط اولیه حل نشده است و عامل پف‌زای فیزیکی تنها پس از افزایش دما به‌دلیل واکنش، اشباع می‌شود. بنابراین، اثرهای هسته‌گذاری و تجزیه و تفکیک اسپینودال نادیده گرفته می‌شود [۱۹، ۲۰].

تمرکز در این پژوهش درباره اندازه و توزیع اندازه حباب‌های ناشی از هسته‌گذاری، رشد، به‌هم‌پیوستگی و در نهایت تثبیت آن‌ها با استفاده از معادله تعادل جمعیتی است. فرایند هسته‌گذاری، رشد و به‌هم‌پیوستگی حباب‌های پایدار در هر بازه زمانی به‌طور هم‌زمان محاسبه و تا پایان فرایند تثبیت ادامه یافته است. در هر مرحله، مولکول‌های گازی که در هسته‌گذاری شرکت نکرده‌اند، در آن بازه زمانی در رشد هسته‌های پایدار نقش ایفا می‌کنند. این فرایند تا جایی ادامه می‌یابد که تثبیت به‌طور کامل انجام شده و مقدار گاز نفوذپذیر قابلیت نفوذ به حباب‌ها را نداشته باشد. به‌عبارت دیگر، در هر بازه زمانی از مدل‌سازی، تعداد هسته‌ها و اندازه آن‌ها پس از محاسبه برای شرکت در مرحله رشد و به‌هم‌پیوستگی حباب‌ها، وارد معادله تعادل جمعیتی شده و در نهایت با تثبیت حباب‌های در حال رشد، اسفنج تشکیل شده و سلول‌های حباب پایدار بررسی شدند.

نظری

معادله تعادل جمعیتی

معادله تعادل جمعیتی بیان‌کننده برهم‌کنش میان تعداد حباب‌های موجود در یک محیط در هر لحظه با مقدار ورود، خروج، تولد و مرگ حباب‌ها در آن است. به‌صورت ریاضی مدلی چندبعدی تعادل جمعیتی که در آن فقط تجمع شکل گرفته، یک معادله انتگرالی-دیفرانسیلی است که مطابق با معادله (۱) به‌شکل برداری نوشته می‌شود [۲۱]:

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^x K(x-x', x', t) f(x-x', t) f(x', t) dx' - f(x, t) \int_0^{\infty} K(x, x', t) f(x', t) dx' \quad (1)$$

که در آن شرایط مرزی به‌صورت زیر بیان می‌شود:

$$f(x, t) = f_0(x) \quad x \in [0, \infty] \quad (2)$$

$f(x, t)$ تابع توزیع عددی گذرا و x بردار حالت حباب بوده که نشانی از برخی خواص مانند جرم یا حجم است. اولین عبارت سمت راست معادله (۱) بزرگی اندازه حباب‌ها از خواص x به‌دلیل به‌هم‌پیوستگی

$$\sigma = \sigma_{\text{polymer}} \left(\frac{\rho_{\text{mix}}}{\rho_{\text{polymer}}} \right)^4 (1 - w_{\text{gas}})^4 \quad (7)$$

در معادله (7) σ_{polymer} ، تنش سطحی پلیمرخالص؛ ρ_{polymer} چگالی پلیمر؛ ρ_{mix} ، چگالی مخلوط گاز و پلیمر و w_{gas} کسر جرمی گاز در فاز پلیمر است. همچنین، σ_{polymer} به صورت تابع خطی از دما مطابق با معادله (8) بیان می‌شود [25]:

$$\rho_{\text{polymer}} = AT + B \quad (8)$$

در معادله (8)، دما برحسب کلوین بوده و مقدار ثابت‌های A و B در جدول 1 آمده است. برای محاسبه تعداد هسته‌های تشکیل شده در هر بازه زمانی باید از معادله مقدار گذاری برحسب زمان انتگرال گرفته شود که در معادله (9) آمده است [24]:

$$N_B = \int_{P_{\text{sat}}}^{P_L} \left(J_s \frac{dt}{dp} \right) dp \quad (9)$$

در معادله (9)، N_B ، تعداد هسته‌های تشکیل شده در هر بازه زمانی و J_s ، مقدار هسته‌گذاری در سامانه است. برای به‌دست‌آوردن ρ_{polymer} و ρ_{mix} مورد نیاز در معادله (7) و محاسبه مقدار تنش بین‌سطحی پلیمر از معادله حالت Sanchez-Lacombe مطابق معادله (10) استفاده شد [26]:

$$\tilde{P} = -\tilde{\rho}^2 - \tilde{T} \left\{ \ln(1 - \tilde{\rho}) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \tilde{\rho} \right\} \quad (10)$$

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*}, \quad P = \frac{P}{P^*}, \quad \tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho^*}, \quad r = \frac{MP^*}{RT^*\rho^*}$$

در معادله (10)، T^* ، دمای مشخصه؛ P^* ، فشار مشخصه و ρ^* ، چگالی مشخصه است. همچنین، r ، معرف تعداد قطعه‌ها در یک مولکول و M ، جرم مولکولی ماده است.

به دلیل آنکه چگالی نهایی پلیمر خالص به‌دست‌آمده از معادله حالت Sanchez-Lacombe دقیق نیست، برای کاهش خطا، چگالی پلیمر پیش از اختلاط، از معادله Tait محاسبه شده و در نهایت چگالی مخلوط با استفاده از معادله (13) محاسبه شده است [26]:

جدول 1- مقادیر پارامترهای تنش سطحی در پلی‌استیرن [25].

Table 1. Values of surface tension parameters in polystyrene [25].

Type of Polymer	A (N/m.K)	B (N/m)
Polystyrene	-7.7317×10^{-5}	6.1955×10^{-2}

هسته‌گذاری همگن که منحصربودن رشد هسته به اضافه شدن مولکول‌های گاز به حباب است، دیگر معتبر نیست. همچنین، به محدوده گسترده‌ای از اندازه‌ها برای نشان‌دادن توزیع حباب‌های شکل گرفته حین فرایند اسفنج‌شدن نیاز است. بنابراین حل عددی به روش گسسته-قطعه‌ای (discrete-sectional method, DSM) برای این هدف انتخاب شد.

برای استفاده از معادله تعادل جمعیتی به ورود مقدار اولیه نیاز بوده که در این پژوهش مقدار اولیه برابر با اندازه هسته تشکیل شده در سامانه است. برای به‌دست‌آوردن مقدار اولیه به‌عنوان یکی از ورودی‌های لازم در معادله تعادل جمعیتی مطابق با معادله (4) از شعاع بحرانی استفاده شده است [23]:

$$R_{\text{crit}} = \frac{2\sigma}{\Delta P} \quad (4)$$

در معادله (4)، σ مقدار تنش بین‌سطحی پلیمر-گاز و ΔP اختلاف فشار بیرون و درون هسته حباب است. برنامه به‌گونه‌ای طراحی شده است که مقدار هسته‌گذاری در هر بازه زمانی از ابتدا تا انتهای فرایند، بررسی شده و در هر مرحله مقادیر هسته‌های تشکیل شده وارد معادله تعادل جمعیتی شود. مقدار اختلاف انرژی آزاد بحرانی برای استفاده در معادله مقدار گذاری از مدل اصلاح‌شده کلاسیک هسته‌گذاری مطابق با معادله (5) به‌دست آمد [23]:

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{3nkT}{2} \left(1 - \left(\frac{128\sigma^3}{nkT\Delta P^2} \right) \right) + 32 \frac{\sigma^3}{\Delta P^2} \quad (5)$$

که پارامتر n بیانگر تعداد رشته‌های زنجیر میان گره‌خوردگی‌ها بوده و به متوسط وزنی وزن مولکولی وابسته است. ΔP اختلاف فشار درون و بیرون حباب است که با تقریب قابل قبولی، اختلاف فشار اشباع و فشار جو در نظر گرفته می‌شود.

برای رشد مولکول‌های گاز و مقدار هسته‌گذاری حباب‌های پایدار از معادله (6) استفاده شد [18]:

$$J = CN_A \sqrt{\frac{2\sigma^3}{\pi M_G}} \exp(-\Delta G_C^*/KT) \quad (6)$$

در معادله (6)، C ، غلظت اولیه مولکول‌های گاز؛ N_A ، عدد آووگادرو؛ M_G ، جرم مولکولی گاز؛ σ ، تنش سطحی؛ K ، ثابت بولتزمن و T ، دما برحسب کلوین است.

مقدار تنش بین‌سطحی پلیمر-گاز از معادله (7) محاسبه می‌شود [24]:

$$\frac{dn_i}{dt} = V \left(- \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \frac{n_i}{V} \frac{n_i}{V} - \left[\sum_{r=1}^M \bar{\beta}_{ir} \frac{N_r}{V} \right] \frac{n_i}{V} \right) \quad (18)$$

عبارت اول سمت راست معادله (۱۸)، ناپدیدشدن هسته حباب‌ها به دلیل به هم پیوستگی با حباب‌های موجود در ناحیه گسسته و عبارت دوم از بین رفتن هسته حباب‌ها به دلیل ترکیب با حباب‌ها در ناحیه بخشی را نشان می‌دهد. تغییرات اندازه حباب‌های اولیه در ناحیه گسسته از معادله (۱۹) به دست می‌آید:

$$\frac{dn_i}{dt} = V \left[\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{(i-j)j} \frac{n(i-j)}{V} \frac{n_j}{V} - \sum_{j=1}^k \beta_{ij} \frac{n_i}{V} \frac{n_j}{V} - \left(\sum_{r=1}^M \bar{\beta}_{ir} \frac{N_r}{V} \right) \frac{n_i}{V} \right], \quad 2 \ll i \ll k \quad (19)$$

عبارت اول سمت راست معادله (۱۹) شکل‌گیری حباب‌های اولیه را نشان می‌دهد. همچنین عبارت‌های دوم و سوم، مربوط به ناپدیدشدن حباب‌های اولیه به دلیل به هم پیوستگی با حباب‌ها به ترتیب در ناحیه گسسته و بخشی است. معادله حاکم در ناحیه بخشی با معادله (۲۰) بیان می‌شود:

$$\frac{dN_i}{dt} = V \left[\frac{1}{2} \sum_{r=1}^{i-1} \sum_{s=1}^{i-1} \bar{\beta}_{rs} \frac{N_r}{V} \frac{N_s}{V} - \left(\sum_{i=1}^{i-1} \bar{\beta}_{ri} \frac{N_r}{V} \right) \frac{N_i}{V} - \frac{1}{2} \bar{\beta}_{ii} \left(\frac{N_i}{V} \right)^2 - \left(\sum_{r=i+1}^M \bar{\beta}_{ri} \frac{N_r}{V} \right) \frac{N_i}{V} - \left(\sum_{i=1}^k \bar{\beta}_{ii} \frac{n_i}{V} \right) \frac{N_i}{V} + \sum_{i=1}^k \sum_{r=1}^{i-1} \bar{\beta}_{ri} \frac{n_i}{V} \frac{N_r}{V} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \bar{\beta}_{ij} \frac{n_i}{V} \frac{n_j}{V} \right], \quad 1 \ll i \ll M \quad (20)$$

در معادله (۲۰)، $\bar{\beta}_{ii}^2$ ، $\bar{\beta}_{ir}^3$ و $\bar{\beta}_{ij}^4$ کرنل‌های به هم پیوستگی مربوط به هم‌کنش‌های حباب‌ها میان نواحی گسسته و بخشی است. $\bar{\beta}_{rs}^1$ ، $\bar{\beta}_{ri}^2$ ، $\bar{\beta}_{ri}^3$ و $\bar{\beta}_{ri}^4$ کرنل‌های درون و بین ناحیه‌ای برهم‌کنش حباب‌ها در ناحیه بخشی هستند. بنابراین اولین، ششمین و هفتمین عبارت، شکل‌گیری ذرات را در بخش ام از راه به هم پیوستگی حباب‌های کوچک‌تر و عبارات دوم تا پنجم، از بین رفتن حباب‌ها را در بخش ام برای شکل‌دهی حباب‌های بزرگ‌تر بیان می‌کند.

با توجه به الگوی ارائه‌شده در بخش نظری و بررسی مدل‌سازی انجام‌شده در هر باز زمانی از هسته‌گذاری تا مرحله تثبیت، داده‌های به دست آمده با نتایج حاصل از بخش تجربی مقایسه شدند.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از پلی‌استیرن نوع ۱۵۴۰ با کاربرد عمومی، وزن

$$V(P,T) = V(0,T) \left\{ 1 - 0.089 \ln \left[1 + \frac{P}{B(T)} \right] \right\} \quad (11)$$

$$\rho_{\text{pure, Tait}} = \frac{1}{V(P,T)} \quad (12)$$

$$\rho_{\text{mix}} = \rho_{\text{pure, Tait}} + (\rho_{\text{mix, S-L}} - \rho_{\text{pure, S-L}}) \quad (13)$$

پارامتر غلظت گاز حل‌شده در پلیمر در سامانه، C ، که در معادله مقدار هسته‌گذاری آمده است، با استفاده از قانون Henry محاسبه می‌شود [۲۷]:

$$C = K_H P \quad (14)$$

در معادله (۱۴)، K_H ثابت Henry و P فشار سامانه است. مقدار عددی ثابت Henry از معادله (۱۵) به دست آمد [۲۸]:

$$\ln(K_H) = 6.859 + 2.706 \left(\frac{304.1}{T} \right) \quad (15)$$

برای نفوذ گاز کربن دی‌اکسید درون هسته حباب و رشد هسته‌های تشکیل‌شده در معادله تعادل جمعیتی از معادله رشد مطابق معادله (۱۶) استفاده شد:

$$\text{Growth} = \frac{-a \exp(bt(a)) \exp\left(\frac{-C}{t}\right)}{M_{\text{CO}_2}} (r)^2 \quad (16)$$

در معادله (۱۶)، M جرم مولکولی گاز کربن دی‌اکسید؛ a شعاع حباب در حال رشد و t زمان است. کرنل به هم پیوستگی دوتایی استفاده‌شده در معادله تعادل جمعیتی به صورت معادله (۱۷) تعریف شده است:

$$\beta = B_1 P D_{\text{CO}_2} K_e \frac{B_2}{T} \frac{(r_i + r_j)}{r_i r_j} \quad (17)$$

در معادله (۱۷)، P فشار؛ D ضریب نفوذ گاز درون حباب؛ T دما و مقادیر r_i و r_j شعاع دو حباب در حال به هم پیوستگی با یکدیگر هستند. با توجه به انتخاب روش حل گسسته-بخشی در معادله تعادل جمعیتی و تعریف معادله‌های لازم، معادله تعادل جمعیتی به صورت بازه‌های حل‌شدنی گسسته و بخشی حل می‌شوند. معادله گسسته‌شده تعادل جمعیتی در ناحیه گسسته برای به هم پیوستگی هسته‌های شکل‌گرفته به صورت معادله (۱۸) تعریف می‌شود:

شرایط تولید اسفنج

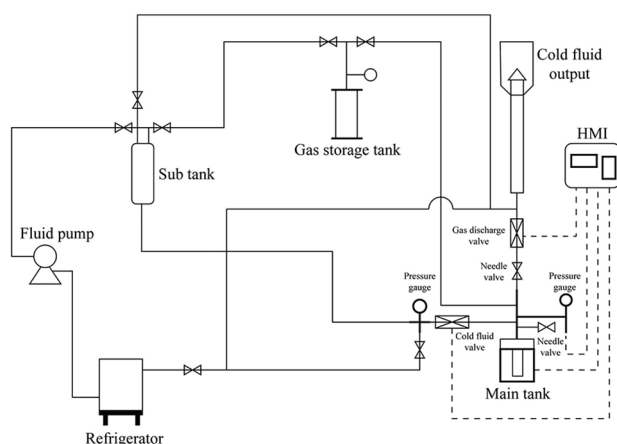
برای اطمینان از تکمیل فرایند اشباع‌سازی، نمونه‌ها در فشار ۲۰ MPa به مدت ۱۲ h در سه دمای ۷۰، ۹۰ و ۱۱۰°C به ترتیب در دماهای کمتر، برابر و بیشتر از دمای گذار شیشه‌ای پلی‌استیرن قرار گرفتند. برای ارزیابی اثر تثبیت بر ساختار نهایی اسفنج، زمان‌های اسفنج‌شدن ۰/۱ و ۱ s و حالت بدون تثبیت بررسی شدند.

بررسی ساختار اسفنج

برای بررسی ساختار اسفنج و به‌دست‌آوردن اندازه و توزیع اندازه حباب‌ها و مقایسه آن با داده‌های خروجی مدلسازی، از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل XL30 ساخت شرکت Philips هلند استفاده شد. به‌منظور بررسی دقیق ساختار ایجادشده، نمونه‌ها با ضخامت ۰/۴ mm به مدت ۳ h در نیتروژن مایع قرار گرفتند. سپس، از وسط شکسته شدند و پیش از انجام آزمون با طلا پوشش یافتند. در نهایت از مقاطع شکسته نمونه‌ها تصاویر SEM گرفته شد. برای محاسبه متوسط اندازه سلول‌های تشکیل‌شده و توزیع اندازه آن‌ها از نرم‌افزارهای Axiovision.v4.82.SP2 و SPSS 26 و برای به‌دست‌آوردن چگالی سلول از معادله (۲۱) استفاده شد [۲۹]:

$$N = 10^{12} \times \frac{6 \times \left[1 - \frac{\rho_f}{\rho_p} \right]}{\pi d^3} \quad (21)$$

در این معادله، ρ_f چگالی اسفنج، ρ_p چگالی پلیمر و d ، متوسط اندازه سلول است.



شکل ۱- طرح کلی سامانه ناپیوسته تولید اسفنج پلی‌استیرن.

Fig. 1. The schematic of polystyrene batch foaming system.

مولکولی 154000 g/mol و دمای گذار شیشه‌ای 90°C ، محصول پتروشیمی تبریز استفاده شد. نمونه‌ها به‌شکل استوانه‌هایی با ضخامت 4 mm و قطر 10 mm به‌کمک پرس گرم در دمای 170°C تهیه شدند. همچنین، از گاز کربن دی‌اکسید با خلوص ۹۹٪ محصول شرکت ایران یخ خشک به‌عنوان عامل پفزای فیزیکی در شرایط ابربحرانی استفاده شد.

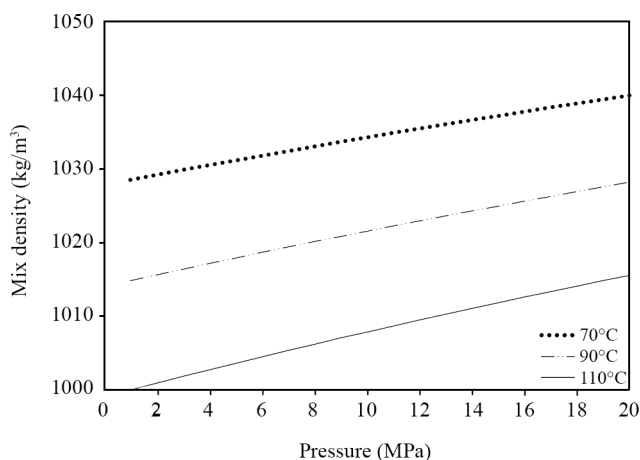
دستگاه‌ها و روش‌ها

سامانه تولید اسفنج ناپیوسته تک‌مرحله‌ای

سامانه تولید اسفنج شامل مخزن اصلی تولید اسفنج با حجم 200 cm^3 بوده که به‌ترتیب قابلیت تحمل فشار و دما تا 40 MPa و 250°C را دارد. در مخزنی با قابلیت کنترل فشار و دما که به‌صورت جداگانه طراحی و ساخته شد، یخ خشک وارد می‌شود که فشار لازم برای تشکیل اسفنج را فراهم می‌کند. برای کنترل فشار، تخلیه گاز و ورود سیال سرد به سامانه از دو عدد شیر الکترونیکی-بادی و دو عدد شیر سوزنی برای کنترل سرعت کاهش فشار در ورودی و خروجی مخزن اصلی استفاده شد. همچنین، برای کنترل الکترونیکی سامانه شامل ثبت اطلاعات مربوط به دما در هر یک از مخزن‌ها، کنترل دقیق فشار و ثبت داده‌ها در مراحل اشباع‌سازی و کاهش فشار و باز بستن شیرهای الکترونیکی-بادی، دستگاه رابط کاربری (HMI) Human Machine Interface مدل TP1200 ساخت شرکت Siemens چین با سرعت 1 kHz به‌کار گرفته شد.

برای تثبیت مرحله رشد و به‌هم‌پیوستگی حباب‌ها از سیال سرد استفاده شد. ابتدا، سیال در یخچال تا دمای 30°C سرد شده و سپس به‌مقدار لازم به‌کمک پمپ به مخزن نگهداری سیال با تحمل فشار 20 MPa انتقال داده شد. سیال سرد در این مخزن زیر فشار 15 MPa قرار گرفت و مطابق با طراحی آزمایش در هر زمانی با دقت 1 ms پس از بازشدن شیرهای الکترونیکی-بادی و شروع کاهش فشار، وارد مخزن اصلی می‌شود و طی برخورد با نمونه دمای آن را کاهش می‌دهد. از آنجا که فرصت تشکیل اسفنج، از مرحله هسته‌گذاری در شروع کاهش فشار تا تثبیت نمونه پس از سرد شدن آن در نظر گرفته شده است، فاصله زمانی بازشدن شیر الکترونیکی خروجی مخزن برای کاهش فشار و شیر الکترونیکی ورودی مخزن برای برخورد سیال سرد به نمونه، زمان اسفنج‌شدن نامیده می‌شود. در این فاصله زمانی، فرصت انجام مراحل هسته‌گذاری، رشد، به‌هم‌پیوستگی حباب‌ها و تثبیت در پلی‌استیرن وجود دارد. طرح کلی سامانه ناپیوسته تولید اسفنج در شکل ۱ آمده است.

نتایج و بحث



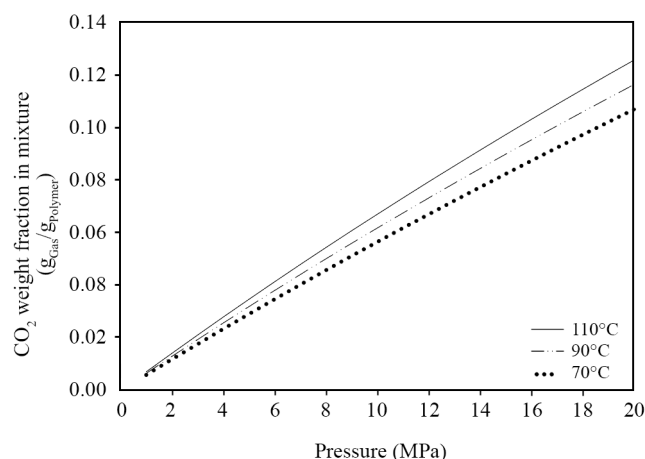
شکل ۳- تغییرات منحنی چگالی سامانه پلیمر-گاز با دما و فشار.

Fig. 3. The changes of polymer-gas system density curve by temperature and pressure.

می‌گیرند که باعث کاهش بیشتر چگالی می‌شود. همچنین، با افزایش دما به دلیل افزایش ضریب نفوذ گاز در پلیمر، حل‌پذیری مولکول‌های گاز در پلیمر بیشتر می‌شود، حجم پلیمر افزایش و چگالی آن کاهش می‌یابد [۳۰، ۳۱].

برای محاسبه تنش بین‌سطحی پلی‌استیرن-گاز به مقدار کسر جرمی گاز حل شده در پلیمر نیاز است که با به‌کارگیری معادله (۱۵) در سه دمای ۷۰، ۹۰ و ۱۱۰°C به کمک معادله (۱۴) به دست آمده و در شکل ۴ نشان داده شده است.

با توجه به نمودار شکل ۴ در فشار ۲۰ MPa مقدار حل‌پذیری گاز در پلی‌استیرن از ۱۰٪ در دمای ۷۰°C به ۱۲/۶٪ در دمای ۱۱۰°C افزایش

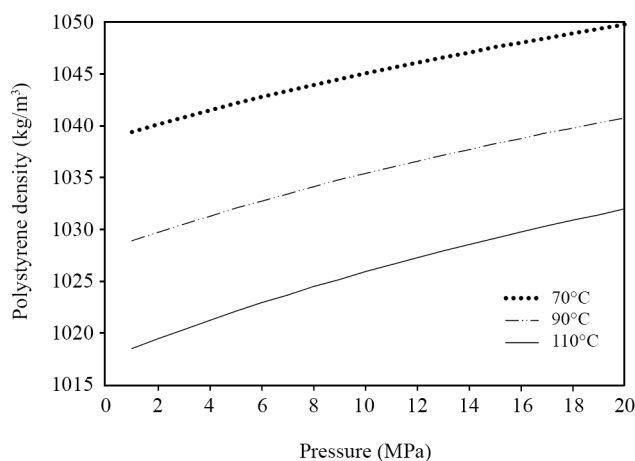


شکل ۴- تغییرات حل‌پذیری گاز کربن دی‌اکسید در پلی‌استیرن با دما و فشار.

Fig. 4. The changes of carbon dioxide gas solubility in polystyrene by temperature and pressure.

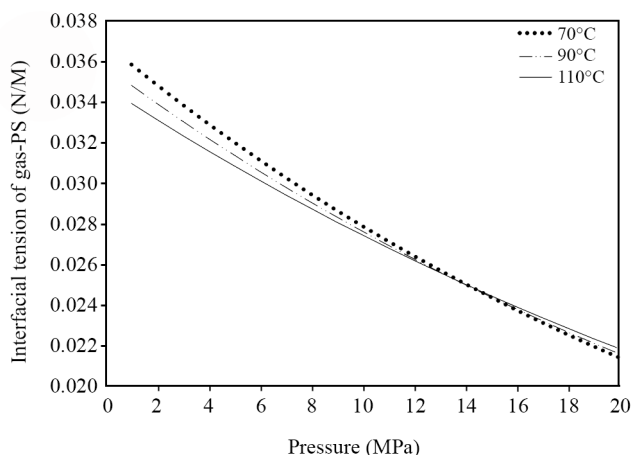
همان‌طور که در بخش نظری گفته شد، برای محاسبه تنش بین‌سطحی پلیمر-گاز به دو عامل چگالی پلیمر خالص و چگالی سامانه پلیمر-گاز نیاز است که با استفاده از معادله‌های (۱۲) و (۱۳) به دست می‌آیند. شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب نمودارهای تغییرات چگالی پلی‌استیرن و چگالی سامانه پلی‌استیرن-گاز را با فشار نشان می‌دهند.

همان‌طور که در شکل ۲ آمده است، چگالی پلی‌استیرن در دمای ۷۰°C با شروع کاهش فشار از ۲۰ MPa تا فشار محیط از ۱۰۵۰ kg/m³ تا ۱۰۳۹ kg/m³ تغییر کرده است. اما، این تغییرات با همان کاهش فشار در دمای ۹۰°C از ۱۰۳۸ kg/m³ تا ۱۰۲۹ kg/m³ و در دمای ۱۱۰°C از ۱۰۳۲ kg/m³ تا ۱۰۱۷ kg/m³ بوده است. بدیهی است، روند کاهش چگالی با افزایش دما و کاهش فشار در پلی‌استیرن خالص وجود خواهد داشت. اما در شکل ۳، چگالی سامانه با وجود گاز کربن دی‌اکسید ابربحرانی در فشار ۲۰ MPa و دمای ۷۰°C از ۱۰۳۸ kg/m³ به ۱۰۲۸ kg/m³، در دمای ۹۰°C از ۱۰۲۶ kg/m³ به ۱۰۱۵ kg/m³ و در دمای ۱۱۰°C از ۱۰۱۲ kg/m³ به ۱۰۰۰ kg/m³ رسیده است. کاهش چگالی در تمام دماهای آزمایش شده، ناشی از وجود گاز در سامانه است. زمانی که پلیمر در معرض گاز قرار می‌گیرد، چگالی آن تغییر می‌یابد. این تغییرات به عواملی مانند نوع پلیمر، غلظت گاز، فشار و دمای اشباع‌سازی بستگی دارد. با وجود مولکول‌های گاز در بخش بی‌شکل فاز پیوسته پلیمر، حجم آزاد میان زنجیرها و تحرک آن‌ها بیشتر شده و پلیمر متورم می‌شود. با افزایش غلظت گاز در سامانه، مولکول‌های بیشتری در میان زنجیرهای پلیمری قرار



شکل ۲- تغییرات منحنی چگالی پلیمر خالص با دما و فشار.

Fig. 2. The changes of pure polymer density curve by temperature and pressure.



شکل ۵- تغییرات تنش بین‌سطحی در سامانه پلی‌استیرن-گاز با دما و فشار.

Fig. 5. The changes of interfacial tension in polystyrene-gas system by temperature and pressure.

هسته‌گذاری، هسته‌های کمتری تولید می‌شوند. زیرا، مولکول‌های گازی که قابلیت تشکیل هسته را داشته‌اند، صرف رشد هسته‌های موجود شده‌اند. بنابراین افزایش دما، اندازه سلول را افزایش و چگالی آن را کاهش داده است [۳۳].

در فرایند ناپیوسته تک‌مرحله‌ای تولید اسفنج، کاهش فشار به هسته‌گذاری منجر شده و اگر دمای اسفنج‌شدن بیش از دمای گذار شیشه‌ای مخلوط پلیمر و گاز باشد، رشد سلول‌ها اتفاق می‌افتد. بنابراین اگر حین مراحل شکل‌گیری ساختار اسفنج دمای آن به کمتر از دمای گذار شیشه‌ای آن کاهش یابد، ساختار آن تثبیت می‌شود. به‌طور کلی عملیات تثبیت ساختار سلول حباب، با محدود کردن رشد سلول‌ها سبب کاهش اندازه سلول و افزایش چگالی آن می‌شود.

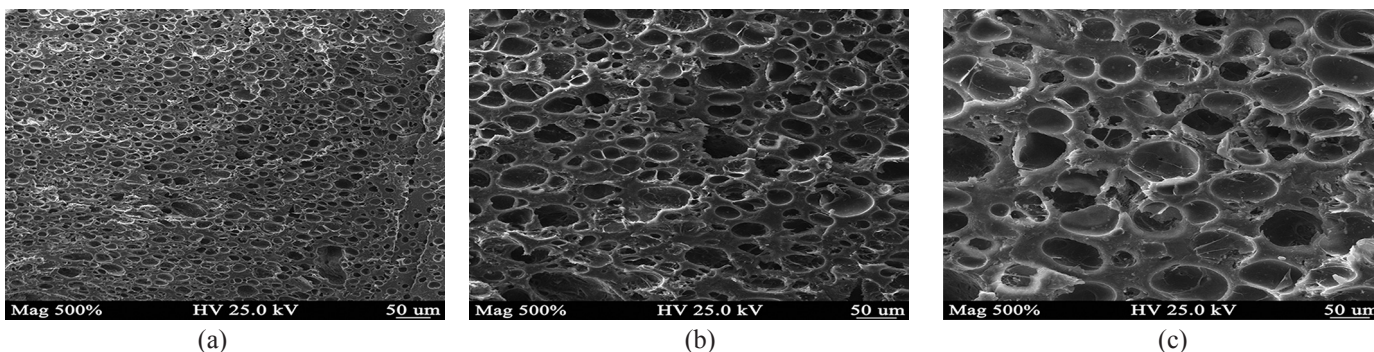
می‌یابد. افزایش دما سبب افزایش ضریب نفوذ و افزایش حل‌پذیری گاز در پلیمر می‌شود و غلظت آن را افزایش می‌دهد. همچنین، در دمای ثابت با کاهش فشار، حل‌پذیری و نفوذ گاز در پلیمر کاهش یافته و در نتیجه مقدار گاز نیز در سامانه کاهش می‌یابد [۳۲].

با به‌دست‌آوردن مقادیر چگالی پلیمر خالص، سامانه پلیمر-گاز و غلظت گاز در هر دما و فشار از شکل‌های ۲ تا ۴ و جایگزینی در معادله (۷)، مقدار تنش بین‌سطحی لازم برای به‌دست‌آوردن تعداد هسته‌های به‌وجودآمده در هر بازه زمانی محاسبه می‌شود.

شکل ۵ تغییرات تنش بین‌سطحی سامانه پلی‌استیرن-گاز را نشان می‌دهد. با افزایش فشار و کاهش دما پس از فشار ۱۳ MPa، تنش بین‌سطحی سامانه کاهش یافته است که سبب افزایش حل‌پذیری گاز کربن دی‌اکسید در پلیمر، کاهش اندازه حباب‌ها و افزایش چگالی سلول می‌شود. همچنین، کاهش فشار موجب افزایش تنش بین‌سطحی پلیمر و کاهش حل‌پذیری گاز در پلیمر می‌شود که تأییدی بر جداشدن گاز از پلی‌استیرن در اثر کاهش فشار و تشکیل ساختار اسفنج‌گونه است.

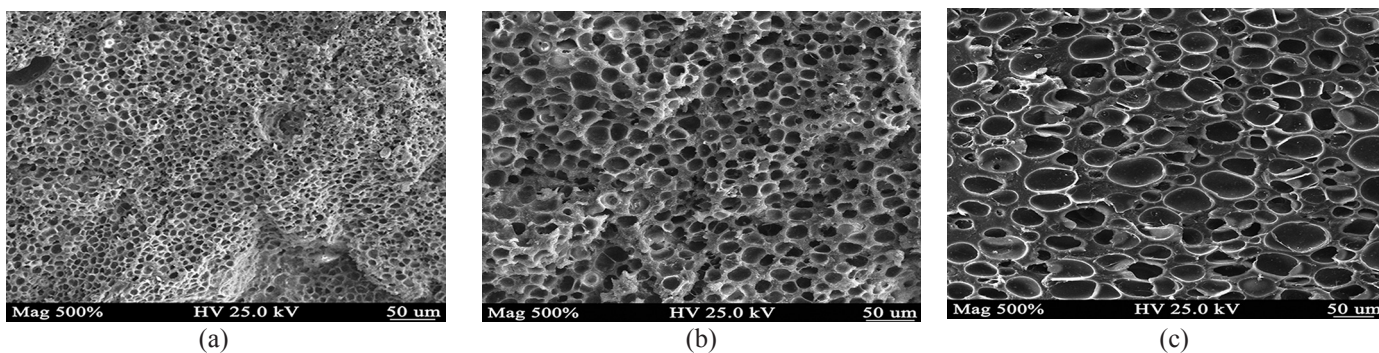
در شکل ۶، عکس‌های SEM اسفنج‌های تولیدشده در دماهای ۷۰، ۹۰ و ۱۱۰°C در فشار ۲۰ MPa و در حالت بدون تثبیت نشان داده شده است. با افزایش دما از ۷۰°C تا ۱۱۰°C اندازه سلول از ۹۷۰ nm تا ۱۰۹ μm افزایش، چگالی سلول از $1/3 \times 10^{11}$ I/cm³ تا 8×10^6 I/cm³ و چگالی اسفنج از ۰/۹۴ g/cm³ تا ۰/۰۵ g/cm³ کاهش یافته‌اند.

با توجه به شکل ۶، افزایش دمای اسفنج‌شدن مؤید افزایش فاصله دمای فرایند با دمای گذار شیشه‌ای پلیمر است که مدت زمان رشد حباب‌ها را افزایش می‌دهد و در نتیجه باعث کاهش چگالی سلول و افزایش اندازه حباب‌ها می‌شود. با افزایش دما، چگالی گاز کربن دی‌اکسید کاهش و حل‌پذیری آن در پلیمر افزایش می‌یابد که به‌هنگام



شکل ۶- عکس‌های SEM اسفنج پلی‌استیرن در دماهای (a) ۷۰°C، (b) ۹۰°C و (c) ۱۱۰°C در فشار ۲۰ MPa و بدون تثبیت.

Fig. 6. SEM images of polystyrene foam at temperatures (a) 70°C, (b) 90°C, and (c) 110°C at 20 MPa and without stabilization.



شکل ۷- عکس‌های SEM اسفنج پلی‌استیرن در دماهای (a) ۷۰°C، (b) ۹۰°C و (c) ۱۱۰°C و ۱ s زمان تثبیت ۱.

Fig. 7. SEM images of polystyrene foam at temperatures (a) 70°C, (b) 90°C, and (c) 110°C, and a stabilization time of 1s.

حالت از آنجا که این دما بیش از دمای گذار شیشه‌ای پلیمر بوده است، افزون بر سرعت زیاد نفوذ گاز به داخل سلول حباب، حتی پس از افزایش دمای گذار شیشه‌ای پلیمر به حالت خالص خود، فرایند رشد متوقف نشده است و نفوذ و به هم پیوستگی بین سلول‌ها ادامه می‌یابد. داده‌های مدل با نتایج تجربی مقایسه شد که روند قابل قبولی را نشان داد.

برای بررسی نبود تقارن توزیع احتمال داده‌ها حول مقدار میانگین در شکل ۸ (c) از مفهوم چولگی مطابق با معادله (۲۲) استفاده شد:

$$G1 = \frac{\sqrt{n(n-1)}}{n-2} \times \frac{\frac{1}{n} \sum (x_i - \bar{x})^3}{\left(\frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2\right)^{\frac{3}{2}}} \quad (22)$$

در معادله (۲۲)، n ، تعداد داده‌ها؛ x_i ، مقدار داده i ام و \bar{x} ، مقدار میانگین است.

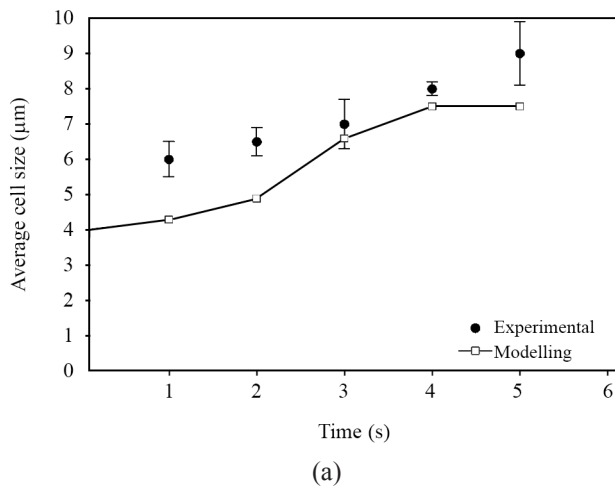
مقدار چولگی -0.58843 از معادله (۲۲) به دست آمده است که به معنای چوله به چپ یا چولگی منفی است و حجم داده بیشتری در سمت راست متمرکز خواهد بود.

برای بررسی اثر زمان تثبیت و دمای اشباع‌سازی بر توزیع اندازه حباب و میانگین اندازه سلول، نتایج تجربی با نتایج مدل‌سازی در دمای‌های ۷۰، ۹۰ و ۱۱۰°C و در زمان‌های تثبیت ۰/۱ s تا ۶ s در شکل ۹ به صورت مقایسه‌ای گزارش شده است. مطابق شکل ۹ (a)، در دمای ۷۰°C میانگین اندازه حباب در ابتدا و تنها در ۰/۱ s پس از شروع کاهش فشار حدود $4 \mu\text{m}$ بوده است که به دلیل کوتاهی زمان تثبیت اجازه رشد سلول حباب داده نشده است. اما با افزایش زمان تثبیت، میانگین اندازه سلول افزایش و در نهایت پس از ۴ s از شروع کاهش فشار، فرایند تثبیت اثر چندانی بر ساختار سلولی نداشته است و میانگین اندازه سلول ثابت و برابر $7/5 \mu\text{m}$ می‌شود.

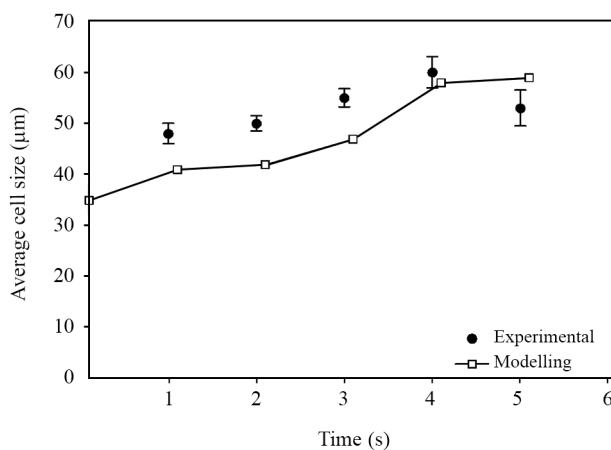
به عبارت دیگر، با کاهش زمان اسفنج‌شدن، اندازه سلول کاهش و چگالی آن افزایش می‌یابد.

برای بررسی صحت عملکرد مدل‌سازی انجام‌شده، خروجی مدل در دو حالت بررسی شد: در حالت اول نمونه‌ها در فشار 20 MPa و دماهای ۷۰، ۹۰ و ۱۱۰°C قرار گرفته و ۱ s پس از کاهش آبی فشار، مرحله تثبیت با استفاده از سیال سرد برای توقف مرحله رشد انجام شد. در حالت دوم، داده‌های تجربی با نتایج مدل‌سازی در زمان‌های تثبیت طولانی‌تر و در حالت بدون تثبیت مقایسه شدند. شکل ۷ عکس‌های SEM مربوط به نمونه‌های آزمایش‌شده را در حالت اول نشان می‌دهد. با شروع کاهش فشار، حل‌پذیری گاز در پلی‌استیرن کاهش می‌یابد و مرحله هسته‌گذاری آغاز می‌شود. هم‌زمان با کاهش فشار، مقدار دمای گذار شیشه‌ای پلیمر افزایش می‌یابد. زمانی که دمای فرایند به کمتر از دمای گذار شیشه‌ای برسد، مرحله رشد حباب متوقف شده و تثبیت انجام می‌شود. در این شرایط در دماهای اشباع ۷۰، ۹۰ و ۱۱۰°C و پس از زمان اسفنج‌شدن ۱ s، میانگین اندازه سلول به ترتیب $5/9$ ، $48/7$ و $89/3 \mu\text{m}$ به دست آمد.

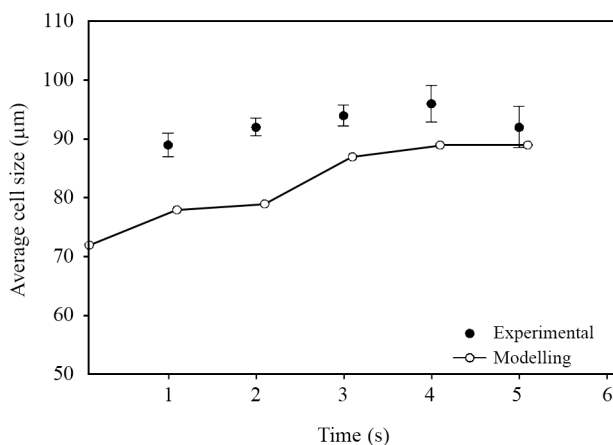
شکل ۸ توزیع اندازه حباب‌ها برحسب اندازه سلول حباب را با شرایط تثبیت ۱ s پس از کاهش فشار نشان می‌دهد. مطابق با شکل ۸ (a) در دمای ۷۰°C نمودار به شکل تک‌قله‌ای و با توزیع باریک از اندازه حباب‌ها به دست آمده است. از این نمودار میانگین اندازه حباب در حالت تثبیت ۱ s، $3/4 \mu\text{m}$ به دست آمد. در شکل ۸ (b) با افزایش دما از ۷۰°C به ۹۰°C، میانگین اندازه سلول حباب افزایش می‌یابد و توزیع پهن‌تری را نشان می‌دهد. در این حالت، میانگین اندازه حباب $36/7 \mu\text{m}$ بوده که افزایش این مقدار نسبت به دمای ۷۰°C به دلیل افزایش سرعت نفوذ مولکول‌های گاز به داخل حباب است. اما، در شکل ۸ (c) که در دمای ۱۱۰°C اشباع‌سازی پلی‌استیرن انجام شده است، میانگین اندازه حباب $78/1 \mu\text{m}$ بوده که در این



(a)



(b)

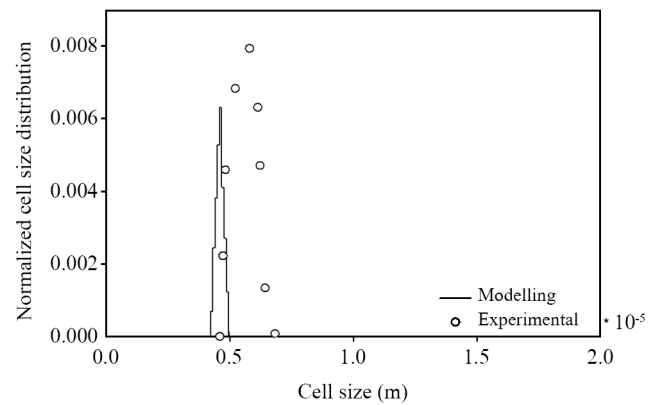


(c)

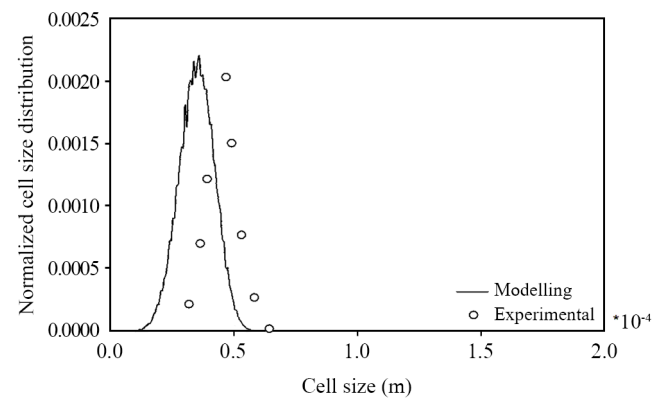
شکل ۹- مقایسه نتایج تجربی و مدل‌سازی در دمای (a) 70°C، (b) 90°C و (c) 110°C.

Fig. 9. Comparison of experimental and modeling results at temperature (a) 70°C, (b) 90°C, and (c) 110°C.

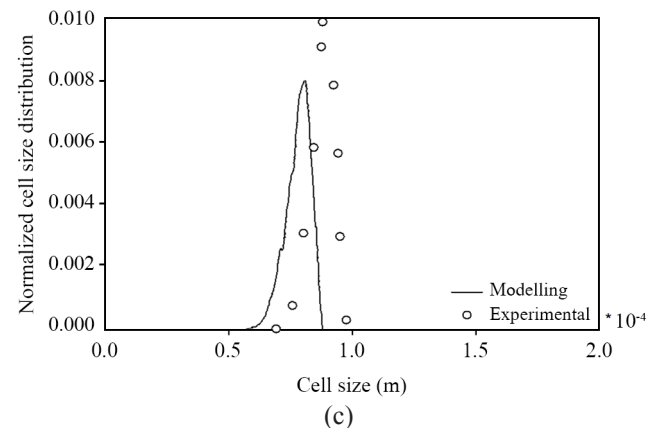
در شکل ۹ (b) دمای اشباع‌سازی پلیمر 90°C بوده که در زمان‌های تثبیت 0/1 s تا 6 s انجام شده است، رشد میانگین اندازه سلول از



(a)



(b)



(c)

شکل ۸- منحنی توزیع اندازه سلول برحسب اندازه در فشار 20 MPa و زمان تثبیت 1 s پس از شروع کاهش فشار در دماهای اشباع‌سازی مختلف: (a) 70°C، (b) 90°C و (c) 110°C.

Fig. 8. Cell size distribution vs size curve at 20 MPa and a stabilization time of 1 s after the onset of pressure drop, at different saturation temperatures: (a) 70°C, (b) 90°C, and (c) 110°C.

اصلاح شده کلاسیک هسته‌گذاری پیش‌بینی شده و سپس توزیع اندازه حباب‌ها با استفاده از معادله تعادل جمعیتی در سه دمای اشباع‌سازی ۷۰، ۹۰ و ۱۱۰°C و در زمان‌های مختلف تثبیت به دست آمده است. برای بررسی دقیق فرایند اسفنج‌شدن، فرایندهای هسته‌گذاری، رشد و به هم پیوستگی حباب‌های پایدار در هر بازه زمانی به طور هم‌زمان در مدل محاسبه شد. در این مدل فقط مولکول‌های گازی که به حد پایدار تشکیل هسته برسند، به مرحله رشد و به هم پیوستگی وارد می‌شوند و بقیه گازها فقط در رشد حباب‌های پایدار نقش ایفا می‌کنند. نتایج مدل‌سازی نشان داد، با افزایش دمای اسفنج‌شدن میانگین اندازه سلول افزایش و توزیع اندازه آن با توجه به زمان تثبیت متغیر است. به طوری که با تأخیر در فرایند تثبیت میانگین اندازه سلول افزایش می‌یابد. افزایش اندازه سلول حباب با افزایش زمان تثبیت به دلیل سرعت زیاد نفوذ گاز به درون حباب‌های شکل‌گرفته و به هم پیوستگی سلول‌های حباب ناشی از برخورد دو سلول کنار هم است. اما با گذشت زمان و کاهش مقدار گاز کربن دی‌اکسید در دسترس، سرعت رشد کاهش و دمای گذار شیشه‌ای افزایش می‌یابد. در نتیجه تغییری در میانگین اندازه سلول با زمان‌های مختلف تثبیت دیده نمی‌شود.

۰/۱ s تا ۴/۱ s افزایشی بوده و پس از آن ثابت شده است. در این دما، نتایج مدل‌سازی افزایش اندازه سلول را از ۳۴ μm تا ۵۷ μm نشان داده و سپس ثابت شده است. در شکل ۹ (c) پلیمر با گاز در دمای ۱۱۰°C اشباع شده و میانگین اندازه سلول از ۰/۱ s تا ۳ s افزایشی است و پس از آن ثابت می‌شود. در این دما، اندازه سلول افزایش از ۷۱ μm تا ۸۸ μm را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، روند تغییرات میانگین اندازه سلول با افزایش دما افزایشی است. اما، در هر سه دمای ۷۰، ۹۰ و ۱۱۰°C این تغییرات پس از مدت زمانی ثابت می‌شود. زیاد شدن اندازه سلول با ازدیاد دما در مدل‌سازی به دلیل افزایش سرعت نفوذ گاز به درون حباب و به هم پیوستگی بیشتر حباب‌های در حال رشد است. آزمایش‌ها در سه دمای ۷۰، ۹۰ و ۱۱۰°C، در هر زمان تثبیت، سه مرتبه تکرار و مقدار میانگین آن گزارش شده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، ابتدا هسته‌گذاری سلول حباب با استفاده از مدل

علائم اختصاری

R_{crit} (nm)	شعاع بحرانی
σ (mJ/m ²)	تنش بین‌سطحی پلیمر-گاز
ΔP (MPa)	اختلاف فشار بین بیرون و درون هسته حباب
ΔG_{hom}^* (kJ/mol)	اختلاف انرژی آزاد بحرانی همگن
K (J/K)	ثابت بولتزمن
R (J/mol K)	ثابت گازها
T (K)	دما
J (l/s)	مقدار هسته‌گذاری حباب‌های پایدار در حالت همگن
C (mol/m ³)	غلظت اولیه مولکول‌های گاز
NA (l/mol)	عدد آووگادرو
M_G (g/mol)	جرم مولکولی گاز
$\sigma_{polymer}$ (mJ/m ²)	تنش سطحی پلیمر خالص
ρ_{mix} (g/cm ³)	چگالی مخلوط گاز و پلیمر

$\rho_{polymer}$ (g/cm ³)	چگالی پلیمر
w_{gas} (%)	کسر جرمی گاز در فاز پلیمر
T^* (K)	دمای مشخصه
P^* (MPa)	فشار مشخصه
ρ^* (g/cm ³)	چگالی مشخصه
K_H (mol/Nm)	ثابت Henry
P (MPa)	فشار سامانه
t (s)	زمان
r (μm)	شعاع حباب در حال رشد
D_{CO_2} (m ² /s)	ضریب نفوذ گاز CO ₂ درون حباب پایدار
r_i (μm)	شعاع حباب در حال به هم پیوستگی

مراجع

1. Ako M. and Famili M.H.N., 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.
2. 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.
3. Pan J., Zhang D., and Wu M., Impacts of Carbonaceous

- Particulates on Extrudate Semicrystalline Polyethylene Terephthalate Foams: Nonisothermal Crystallization, Rheology and Infrared Attenuation Studies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**, 15586-15597, 2020.
4. Shaayegan V., Wang C., and Ataei M., Supercritical CO₂ Utilization for Development of Graded Cellular Structures in Semicrystalline Polymers, *J. CO₂ Utilization*, **51**, 101615, 2021.
 5. Zakiyan S.E., Famili M.H.N., and Ako M., Heterogeneous Nucleation in Batch Foaming of Polystyrene in Presence of Nanosilica as a Nucleating Agent, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 231-240, 2012.
 6. Hou J., Zhao G., and Wang G., Ultra-high Expansion Linear Polypropylene Foams Prepared in a Semi-molten State under Supercritical CO₂, *J. Supercrit. Fluids*, **145**, 140-150, 2019.
 7. Longo A., Di Maio E., and Di Lorenzo M.L., Heterogeneous Bubble Nucleation by Homogeneous Crystal Nuclei in Poly(L-lactic acid) Foaming, *Macromol. Chem. Phys.*, **223**, 2100428, 2022.
 8. Bikard J., Bruchon J., and Coupez T., Numerical Simulation of 3D Polyurethane Expansion during Manufacturing Process, *Colloids Surf.*, **309**, 49-63, 2007.
 9. Feng J.J. and Bertelo C.A., Prediction of Bubble Growth and Size Distribution in Polymer Foaming Based on a New Heterogeneous Nucleation Model, *J. Rheol.*, **48**, 439-462, 2004.
 10. Geier S., Winkler C., and Piesche M., Numerical Simulation of Mold Filling Processes with Polyurethane Foams, *Chem. Eng. Technol.*, **32**, 1438-1447, 2009.
 11. Harikrishnan G. and Khakhar D V., Modeling the Dynamics of Reactive Foaming and Film Thinning in Polyurethane Foams, *AIChE J.*, **56**, 522-530, 2010.
 12. Ferkl P., Karimi M., and Marchisio D.L., Multi-Scale Modelling of Expanding Polyurethane Foams: Coupling Macro- and Bubble-Scales, *Chem. Eng. Sci.*, **148**, 55-64, 2016.
 13. Qin X., Thompson M.R., and Hrymak A.N., Rheology Studies of Foam Flow during Injection Mold Filling, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 522-529, 2007.
 14. Seo D., Ryoun Youn J., and Tucker III C.L., Numerical Simulation of Mold Filling in Foam Reaction Injection Molding, *Int. J. Numer. Methods Fluids*, **42**, 1105-1134, 2003.
 15. Seo D. and Youn J.R., Numerical Analysis on Reaction Injection Molding of Polyurethane Foam by Using a Finite Volume Method, *Polymer*, **46**, 6482-6493, 2005.
 16. Samkhaniani N., Gharehbaghi A., and Ahmadi Z., Numerical Simulation of Reaction Injection Molding with Polyurethane Foam, *J. Cell. Plast.*, **49**, 405-421, 2013.
 17. Kim C. and Youn J.R., Environmentally Friendly Processing of Polyurethane Foam for Thermal Insulation, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **39**, 163-185, 2000.
 18. Karimi M. and Marchisio D.L., A Baseline Model for the Simulation of Polyurethane Foams via the Population Balance Equation, *Macromol. Theory Simul.*, **24**, 291-300, 2015.
 19. Marchisio D.L. and Fox R.O., Solution of Population Balance Equations Using the Direct Quadrature Method of Moments, *J. Aerosol Sci.*, **36**, 43-73, 2005.
 20. Marchisio D.L. and Fox R.O., *Computational Models for Polydisperse Particulate and Multiphase Systems*, Cambridge University, New York, **1**, 14-23, 2013.
 21. Ramkrishna D., *Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering*, Population Balances Academic, San Diego, **1**, 10-29, 2000.
 22. Bowen M.S., *The Kinetics of Colloidal Aggregation*, PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA, 1980.
 23. Mokhtari M., *Experimental Investigation of Dynamical Nucleation Phenomena in Thermoplastic Nanocellular Foam*, PhD Thesis, Chemical Engineering Department, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, 2016.
 24. Blander M. and Katz J.L., Bubble Nucleation in Liquids, *AIChE J.*, **21**, 833-848, 1975.
 25. *Polymer Handbook*, Brandrup P.J., Immergut E.H., and Grulk E.A. (Eds.), Wiley, New York, 1999.
 26. Sun Y., Ueda Y., and Sugaana H., Pressure Drop Threshold in the Foaming of Low-Density Polyethylene, Polystyrene and Polypropylene Using CO₂ and N₂ as Foaming Agents, *J. Supercrit. Fluids*, **103**, 38-47, 2015.
 27. Mao D., Edwards J.R., and Harvey A., Prediction of Foam Growth and Its Nucleation in Free and Limited Expansion, *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 1836-1845, 2006.
 28. Sato Y., Yurugi M., and Fujiwara K., Solubility of Carbon Dioxide and Nitrogen in Polystyrene under High Temperature and Pressure, *Fluid Phase Equilibria*, **125**, 129-138, 1996.
 29. Mokhtari M. and Famili M.H.N., Effect of Stabilization on the Morphology of Polystyrene and Supercritical Carbon Dioxide Foams, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 505-515,

- 2016.
30. Varma-Nair M., Handa P.Y., and Mehta A.K., Effect of Compressed CO₂ on Crystallization and Melting Behavior of Isotactic Polypropylene, *Thermochim. Acta*, **396**, 57-65, 2003.
31. Li D-C., Liu T., and Zhao L., Foaming of Linear Isotactic Polypropylene Based on Its Non-Isothermal Crystallization Behaviors under Compressed CO₂, *J. Supercrit. Fluids*, **60**, 89-97, 2011.
32. 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.
33. Zhai W., Yu J., and Wu L., Heterogeneous Nucleation Uniformizing Cell Size Distribution in Microcellular Nanocomposites Foams, *Polymer*, **47**, 7580-7589, 2006.