

## مروری بر جنبه‌های ترمودینامیکی اسفنج‌های گرمانرم

مظفر مختاری مؤتمنی شیروان، محمد حسین نوید فامیلی\*<sup>+</sup>

گروه مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

**چکیده:** در دو روش رایج برای تولید اسفنج‌های بسیاری، از عامل‌های اسفنج‌ساز شیمیایی و فیزیکی استفاده می‌شود. عامل اسفنج‌ساز فیزیکی در فشار و دمای بالاتر از شرایط بحرانی آن، تا حدی در بسیار حل شده و در اثر ایجاد افت فشار سریع یا افزایش دما در مخلوط، طی سه مرحله هسته‌گذاری، رشد و به هم پیوستگی، ساختار اسفنج شکل می‌گیرد. در مرحله هسته‌گذاری، در اثر ایجاد فراسیر شدگی، ناپایداری ترمودینامیکی در مخلوط ایجاد شده که موجب تمایل مولکول‌های حلال برای انتقال فازی از حالت فوق‌بحرانی به حالت گاز در جهت کاهش ناپایداری می‌شود. با غلبه بر سدی از انرژی آزاد سامانه کاهش یافته و هسته‌های پایداری از مولکول‌های گاز در حجم‌های آزاد بین زنجیرهای بسیار شکل می‌گیرند. با نفوذ مولکول‌های گاز به درون هسته‌ها، رشد و به هم پیوستگی آن‌ها رخ می‌دهد که سرانجام رشد متوقف شده و ساختار اسفنج تثبیت می‌شود. با افزایش بازده مرحله هسته‌گذاری، تعداد هسته‌های پایدار بیش‌تری ایجاد شده و میزان رشد و به هم پیوستگی آنها نیز کاهش می‌یابد. بنابراین پیش‌بینی میزان هسته‌گذاری عاملی مهم در کنترل ساختار اسفنج‌های گرمانرم بوده و بررسی مرحله هسته‌گذاری به کمک نظریه‌های هسته‌گذاری انجام‌پذیر است. نظریه کلاسیک هسته‌گذاری روش اصلی و اولیه بررسی پدیده هسته‌گذاری در اسفنج‌های گرمانرم بوده که به دلیل ناهمخوانی مناسب نتیجه‌های آن با نتیجه‌های آزمایشگاهی، اصلاحاتی بر روی آن انجام شده است. همچنین نظریه‌های رقیب دیگری همچون نظریه‌های عاملیت چگالی و میدان خودسازگار نیز به وجود آمده‌اند. هدف اصلی این مقاله مروری، بررسی جامع نظریه کلاسیک هسته‌گذاری و اصلاحات آن و بررسی اجمالی دیگر نظریه‌ها در اسفنج‌های گرمانرم است.

**واژه‌های کلیدی:** اسفنج‌های گرمانرم؛ هسته‌گذاری؛ نظریه کلاسیک هسته‌گذاری؛ انتقال فازی درجه اول؛ چگالی سلولی.

**KEYWORDS:** Thermoplastic foam; Nucleation; Classical nucleation theory; First order phase transition; Cell density.

### مقدمه

این مشکل برطرف شد. در واقع حفره‌های با اندازه کم‌تر از اندازه‌ای بحرانی می‌توانند مانع از رشد ترک در توده ماده شوند. در نتیجه با ایجاد چنین حفره‌هایی درون ماده، می‌توان با مصرف ماده کم‌تر به قطعه‌هایی با ویژگی‌های مکانیکی قابل قبول دست یافت.

اسفنج‌ها موادی هستند که در آن‌ها حفره‌های گازی با استفاده از زمینه‌ای<sup>(۱)</sup> چگال‌تر احاطه شده‌اند. نسل اول اسفنج‌های گرمانرم از چقرمگی و استحکام کم‌تری نسبت به قطعه‌های جامد بسیار برخوردار بودند که با کنترل اندازه حفره‌ها در ساختار اسفنج،

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: nfamili@modares.ac.ir

(۱) Matrix

گاز صرف تولید هسته شده، امکان رشد و به هم پیوستگی سلول‌ها کاهش یافته و چگالی و اندازه سلول‌ها در ساختار نهایی به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابند. در نتیجه این مرحله عاملی کنترل کننده در ساختار نهایی اسفنج است و شناخت و بررسی نظریه‌های هسته‌گذاری و پی بردن به نقاط قوت و ضعف آنها کمک شایانی به کنترل ساختار نهایی اسفنج‌های گرمانرم می‌کند [۱۰].

در متون علمی، ساز و کار پدیده هسته‌گذاری در اسفنج‌های گرمانرم، با نظریه‌های هسته‌گذاری که برای توصیف هسته‌گذاری در فرایندهای انتقال فازی درجه اولی<sup>(۵)</sup> همچون تبلور و جوشش هستند، مورد بررسی قرار می‌گیرد. در این فرایندها با روی دادن فراسیر در سامانه و ایجاد اختلاف پتانسیل شیمیایی، مولکول‌ها به صورت موضعی کنار یکدیگر قرار گرفته و نوسانی از چگالی و انرژی ایجاد می‌شود. در صورت غلبه بر سد انرژی هسته‌گذاری، انرژی آزاد سامانه کاهش یافته و ناحیه‌های پایدار از فاز جدید در فاز اولیه شکل گرفته و هسته‌گذاری و سرانجام انتقال فاز رخ می‌دهد. در علم ترمودینامیک این پدیده با دو روش کلی کلاسیک و غیر کلاسیک مدل‌سازی می‌شود. هدف این نظریه‌ها بررسی اثر متغیرهای ترمودینامیکی و سینتیکی فرایند و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی اجزای مخلوط بر هسته‌گذاری است که با محاسبه انرژی بحرانی هسته‌گذاری و اندازه بحرانی ناحیه‌های شکل گرفته از فاز جدید، نرخ هسته‌گذاری را پیش‌بینی می‌کنند [۱۱].

در روش کلاسیک، نظریه کلاسیک هسته‌گذاری که در آن فاز جدید به صورت هسته‌ای<sup>(۶)</sup> با اندازه بحرانی فرض می‌شود، مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این نظریه فرض بر آن است که هسته از فاز قدیم توسط مرزی به طور کامل مشخص جدا شده و مولکول‌های فازهای قدیم و جدید از یکدیگر جدا می‌شوند. به عبارت دیگر سامانه پس از آغاز جدایی فازی به صورت مدلی آرمانی<sup>(۷)</sup> تشکیل شده از دو فاز یکنواخت جدا شده قدیم و جدید و صفحه‌ای فرضی در مرز آنها فرض می‌شود و ویژگی‌های ترمودینامیکی آن شامل ویژگی‌های ترمودینامیکی دو فاز یکنواخت و صفحه فرضی است. همچنین انرژی آزاد سامانه نیز متشکل از بخش حجمی (دو فاز یکنواخت) و بخش سطحی (صفحه جداکننده) است [۱۲ - ۱۱].

بر این اساس، بررسی عامل‌های مؤثر بر اندازه حفره یا سلول‌های اسفنج‌های گرمانرم مورد توجه قرار گرفت و موجب تولید اسفنج‌های میکروسلولی شد و تمایل برای توسعه و تولید اسفنج‌های نانوسلولی<sup>(۱)</sup> نیز مورد توجه قرار گرفته است [۴ - ۱]. در دو روش رایج برای تولید اسفنج‌های بسپاری، از عامل‌های اسفنج‌ساز شیمیایی و فیزیکی استفاده می‌شود. به هنگام استفاده از عامل اسفنج‌ساز شیمیایی، به طور معمول ساختار اسفنجی در اثر واکنش شیمیایی در بستر بسپار شکل می‌گیرد. در حالت اول همانند اسفنج‌های پلی‌یورتانی، عامل اسفنج‌ساز شیمیایی، فرآورده‌ی جانبی واکنش شیمیایی اجزای تشکیل دهنده بسپار بوده که به صورت گاز تولید، لابه‌لای زنجیرها محبوس و سبب شکل‌گیری ساختار اسفنجی می‌شود. در حالتی دیگر همانند ایزوژل‌ها<sup>(۲)</sup> و اسفنج‌های گرماسخت، ساختار اسفنج در اثر واکنش شیمیایی تولیدکننده شبکه سه‌بعدی اتصالات عرضی شکل می‌گیرد. ولی عامل اسفنج‌ساز فیزیکی (حلال) در فشار و دمای بالاتر از شرایط بحرانی آن، در بسپار تا حدی حل شده که در اثر ایجاد افت فشار سریع یا افزایش دما در مخلوط، طی سه مرحله هسته‌گذاری، رشد و تثبیت، ساختار اسفنج شکل می‌گیرد.

برای تولید اسفنج‌های گرمانرم، از عامل اسفنج‌ساز فیزیکی به دو صورت پیوسته<sup>(۳)</sup> و ناپیوسته<sup>(۴)</sup> به ترتیب در اکسترودر و مخزن تحت فشار استفاده می‌شود [۱]. هدف اصلی این مقاله بررسی و نقد نظریه‌های پیش‌بینی نرخ هسته‌گذاری در اسفنج‌های گرمانرم است. در اثر افت فشار، فرایند اسفنج‌شدن طی مراحل هسته‌گذاری، رشد، به هم پیوستگی و تثبیت ساختار صورت می‌گیرد. با هسته‌گذاری مولکول‌های گاز و شکل‌گیری هسته‌های پایدار، مولکول‌های گاز به درون هسته‌ها نفوذ کرده و آن‌ها را رشد می‌دهند که موجب تشکیل حباب‌ها می‌شوند. در صورت استمرار مرحله رشد، حباب‌ها به هم پیوسته و حفره‌ها با اندازه بزرگ‌تر را شکل می‌دهند. با کنترل شرایط سینتیکی فرایند از طریق کاهش دما به زیر دمای انتقال شیشه‌ای مخلوط، رشد حباب‌ها متوقف و ساختار تثبیت می‌شود [۵ - ۹]. ساختار نهایی اسفنج متأثر از اندازه، چگالی، توزیع اندازه، چگونگی پخش و میزان به هم پیوستگی سلول‌ها است. با افزایش بازده مرحله هسته‌گذاری، مقدار زیادتری از مولکول‌های

(۱) Nanocellular

(۲) Aerogel

(۳) Continuous

(۴) Batch

(۵) First Order Phase Transition

(۶) Nuclei

(۷) Ideal

استفاده شده که می‌توان به نظریه‌های عاملیت چگالی و میدان خودسازگار<sup>(۵)</sup> (SCFT) اشاره نمود. نظریه عاملیت چگالی پایه روش‌های غیر کلاسیک برای مدل‌سازی هسته‌گذاری در انتقال فازی درجه اول است. در این نظریه، هسته‌گذاری به صورت نوسان موضعی چگالی در نظر گرفته شده و با حذف صفحه فرضی بین فازهای جدید و قدیم، انرژی آزاد سامانه براساس نوسان چگالی یا ترکیب درصد اجزای مخلوط محاسبه می‌شود [۱۳، ۱۷، ۱۸]. البته این نظریه در کوچک مولکول‌ها بیشتر استفاده شده و به تازگی نسخه‌هایی از آن در محلول‌های بسیاری برای محاسبه انرژی آزاد مخلوط و تنش بین سطحی حلال و بسپار به کار رفته است [۱۷، ۱۸].

در نظریه میدان خودسازگار (SCFT)، تغییر انرژی آزاد برحسب ترکیب درصد اجزای مخلوط محاسبه و برای مدل‌سازی هسته‌گذاری در اسفنج‌های بسیاری استفاده شده است. این نظریه از نوع میدان متوسط<sup>(۶)</sup> و بر اساس مکانیک آماری تعادلی برای مطالعه سامانه‌های بسیاری غیریکنواخت بنا نهاده شده است که در آن از دینامیک و زمان بحثی به میان نمی‌آید. در این نظریه برای برهم‌کنش‌های بین مولکولی حلال و بسپار و حرکت زنجیرها به ترتیب از مدل‌های انرژی پتانسیلی همچون لنارد-جونز<sup>(۷)</sup> و مدل‌های حرکتی همچون زنجیر تصادفی<sup>(۸)</sup> استفاده می‌شود که سرانجام منجر به رابطه انرژی آزاد جابجایی از سیال در محلول بسیاری قابل‌تراکم برحسب ترکیب درصد منجر می‌شود. از آنجایی که این نظریه‌ها بر مدل‌های مولکولی استوارند بنابراین نتیجه‌های آن‌ها تنها برای بررسی اثر پارامترها و دستیابی به شناخت از هسته‌گذاری و افزایش بازده آن استفاده شده و با نتیجه‌های آزمایشگاهی قابل‌مقایسه نیستند [۲۲، ۱۹-۲].

بحث هسته‌گذاری در اسفنج‌های گرمانرم از دیدگاه سینتیک جدایی فازی در محلول‌های بسیاری قابل‌تراکم نیز بررسی شده است. جدایی فازی در محلول‌های بسیاری با انحراف از حالت تعادلی با تغییر دما، فشار و ترکیب درصد اجزا رخ می‌دهد. مخلوط همگن در مسیر جدایی فاز وارد نواحی شبه‌پایدار و ناپایدار شده و جدایی فاز به ترتیب با ساز و کارهای هسته‌گذاری و رشد<sup>(۹)</sup> و تجزیه اسپینودال<sup>(۱۰)</sup> رخ می‌دهد. این مسیر بستگی

در این نظریه دو نوع هسته‌گذاری همگن<sup>(۱)</sup> و غیرهمگن<sup>(۲)</sup> قابل تفکیک است. هسته‌گذاری همگن در مخلوط اولیه تک فاز اتفاق می‌افتد و در حضور فاز دومی مانند ذره‌های افزودنی، هسته‌گذاری غیرهمگن نیز رخ می‌دهد. فاز دوم نقش مکان‌های هسته‌گذاری را بازی کرده و باعث کاهش انرژی هسته‌گذاری و افزایش نرخ آن می‌شود [۱۱، ۱۲].

استفاده از نظریه کلاسیک هسته‌گذاری در محاسبه نرخ هسته‌گذاری اسفنج‌های گرمانرم در حضور حلال فوق بحرانی<sup>(۳)</sup> مرسوم بوده است. حال آن‌که نتیجه‌های نظری با نتیجه‌های آزمایشگاهی همخوانی مناسبی نداشته و در بسیاری از موردها تنها پیش‌بینی درست روند تغییرها امکان‌پذیر است. پژوهشگران علت‌های اصلی با همخوانی داده‌ها را خطا در محاسبه متغیرها و همچنین فرض‌های ساده‌کننده در پایه‌ریزی روابط بین متغیرها می‌دانند. متغیرها شامل تنش بین سطحی بسپار - حلال، اختلاف فشار داخل و خارج هسته و عامل بسامد<sup>(۴)</sup> هستند. همچنین نبود اثر زمان، نرخ افت فشار و میزان فراسیر شدگی در نظریه نیز از عوامل خطا است. بسیاری از پژوهشگران اصلاحاتی را به منظور کاهش ناهمخوانی نتیجه‌های آزمایشگاهی و نظری انجام داده‌اند. این تلاش‌ها در جهت اصلاح مقادیر یاد شده به عنوان منبع خطا بوده که در مواردی نتیجه‌های قابل‌قبولی به دست آمده است [۱۳-۱۲، ۱۶].

در نظریه کلاسیک هسته‌گذاری، حضور تعدادی مولکول کوچک در هسته و فرض وجود صفحه‌ای مشترک در مرز بین دو فاز ابهاماتی را مطرح می‌کند این نظریه قادر به رفع آنها نیست. از جمله: نظریه کلاسیک هسته‌گذاری چگونه از بین رفتن سد انرژی تغییر فاز در ناحیه ناپایدار را پیش‌بینی می‌کند؟ هسته چیست؟ آیا از نظر فیزیکی معیاری برای جایگیری صفحه بین دو فاز وجود دارد؟ چگونه می‌توان به حالت واقعی شکل، ساختار و چگالی هسته‌های کوچک پی برد؟ میزان صحت و دقت استفاده از تنش بین سطحی به عنوان عاملی مستقل از اندازه هسته چه مقدار است؟ در نتیجه در علم ترمودینامیک برای حذف این ابهام‌ها، از نظریه‌هایی با رویکردی متفاوت برای تفسیر انتقال فازی درجه اول نیز

(۱) Homogenous

(۲) Heterogeneous

(۳) Supercritical

(۴) Frequency factor

(۵) Self Consistent Field Theory

(۶) Mean field

(۷) Lenard-Jones(L-J)

(۸) Gaussian chain

(۹) Nucleation and growth

(۱۰) Spinodal decomposition

تبدیل می‌شود [۱۱]. نیروی محرکه ترمودینامیکی هسته‌گذاری، اختلاف پتانسیل شیمیایی یا فوق اشباع شدگی است:

$$(G_{old} - G_{new})/M = \mu_{old} - \mu_{new} \quad (1)$$

فراسیر شدگی ( $\Delta\mu$ )، تغییرهای انرژی آزاد ماده بر واحد مولکول یا اتم برای تبدیل آن از فاز با سطح انرژی بالاتر ( $G_{old}$ ) به فاز دیگر با سطح انرژی پایین‌تر ( $G_{new}$ )، است.  $\mu_{old}$  و  $\mu_{new}$  به ترتیب پتانسیل شیمیایی فازهای قدیم و جدید هستند [۱۱، ۱۲]. برای هسته‌گذاری و انتقال فاز ماده در یک فاصله زمانی معین افزون بر وجود فراسیر شدگی باید بر سدی از انرژی به نام انرژی هسته‌گذاری نیز غلبه نمود [۱۲].

در ادامه به عنوان نمونه از تغییر رفتار سیال واندروالس با معادله حالت زیر از حالت مایع به حالت گاز در فرایند انتقال فاز درجه اول تبخیر، برای درک بهتر فرایند انتقال فاز درجه اول بهره گرفته می‌شود.

$$(P + M^2 a' / V^2)(V - Mb') = M k T \quad (2)$$

$P$  و  $V$  به ترتیب فشار و حجم سیال،  $M$  تعداد مولکول‌ها یا اتم‌ها،  $T$  دمای مطلق،  $K$  ثابت بولتزمن و  $a'$  و  $b'$  ثابت‌های ماده به ترتیب برای برهم کنش‌های مولکولی و حجم مولکولی هستند. این ثابت‌ها می‌توانند بر اساس دمای بحرانی  $T_{cr}$ ، فشار بحرانی  $P_{cr}$  و حجم بحرانی  $V_{cr}$  به صورت زیر برای سیال واندروالس بیان شوند.

$$a' / 27 b'^2 = 3 M b' (\lambda a' / 27 k b') \quad (3)$$

با استفاده از رابطه‌های حجم کاهش<sup>(۵)</sup> یافته  $V' = V/V_{cr}$ ، فشار کاهش یافته  $P' = P/P_{cr}$  و دمای کاهش یافته  $T' = T/T_{cr}$ ، معادله حالت واندروالس و انرژی آزاد گیبس آن به ترتیب در معادله‌های (۳) و (۴) بیان می‌شوند.

$$(P' + 3/V'^2)(3V' - 1) = 8T' \quad (4)$$

$$G(V', T') = G_{ref}(T') + M k T_{cr} [3V'T'/8 - 9/8V' - T' \ln(3V' - 1)] \quad (5)$$

با استفاده از نمودار فاز سیال واندروالس و تغییرهای انرژی آن به ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ به بررسی هسته‌گذاری

به میزان تغییرهای دما، فشار و ترکیب درصد دارد، چنانچه شدت تغییرها به روشی باشد که سامانه به ناحیه ترمودینامیکی به طور کامل ناپایدار منتقل شود مسیر جدایی فازی تجزیه اسپینودال خواهد بود و اگر سامانه به ناحیه شبه‌پایدار که بین خطوط همزیست<sup>(۱)</sup> و اسپینودال قرار دارد منتقل شود، ساز و کار جدایی فازی هسته‌گذاری و رشد خواهد بود. ساز و کار تجزیه اسپینودال منجر به شکل‌گیری ریزساختار پیوسته<sup>(۲)</sup> یا نفوذی<sup>(۳)</sup> می‌شود درحالی‌که شکل‌گیری نواحی جداشده در زمینه ناشی از ساز و کار هسته‌گذاری و رشد می‌باشد [۲۶-۲۳].

مدل‌هایی برای بررسی رفتار فازی و سینتیک جدایی فازی محلول‌های بسیاری قابل تراکم توسعه یافته‌اند. از آنجایی‌که در این محلول‌ها، بین مولکول‌های گاز و بسیار برهم‌کنش‌هایی همچون تشکیل پیوندهای هیدروژنی رخ می‌دهد، در نتیجه مدل‌های در برگیرنده این عامل هم اکنون مورد توجه قرار دارند. با توجه به دشواری محاسبه عامل‌های تجربی مورد استفاده در مدل‌های پیش‌بینی‌کننده رفتار فازی محلول‌های بسیاری قابل تراکم، استفاده از مدل‌هایی با عامل‌های تجربی مناسب هستند [۲۹-۲۶].

گزارش‌هایی مبنی بر استفاده از آزمون پراکنش نور<sup>(۴)</sup> و پراکنش نوترون برای بررسی سینتیک جدایی فازی محلول‌های بسیاری قابل تراکم نیز وجود دارد [۳۰].

با توجه به گسترده بودن مبحث نظریه‌های هسته‌گذاری در اسفنج‌های گرمانرم، در این مقاله مروری به مبحث هسته‌گذاری در اسفنج‌های گرمانرم از دیدگاه سینتیک جدایی فازی در محلول‌های بسیاری قابل تراکم پرداخته نمی‌شود. در نتیجه نخست پدیده هسته‌گذاری و نظریه کلاسیک هسته‌گذاری در علم ترمودینامیک بررسی شده و سپس به کاربرد، محدودیت و اصلاحات آن در اسفنج‌های گرمانرم اشاره می‌شود. در ادامه نظریه‌های عاملیت چگالی و میدان خودسازگار و کاربرد آن‌ها در محلول‌های بسیاری و اسفنج‌های گرمانرم نیز پرداخته می‌شود.

## هسته‌گذاری در فرایندهای انتقال فاز درجه اول

هسته‌گذاری، مرحله آغازین فرایندهای انتقال فاز درجه اولی همچون کریستالیزاسیون و جوشش است که در آن‌ها ماده از حالتی شبه پایدار به حالتی پایدار در سطح انرژی پایین‌تری

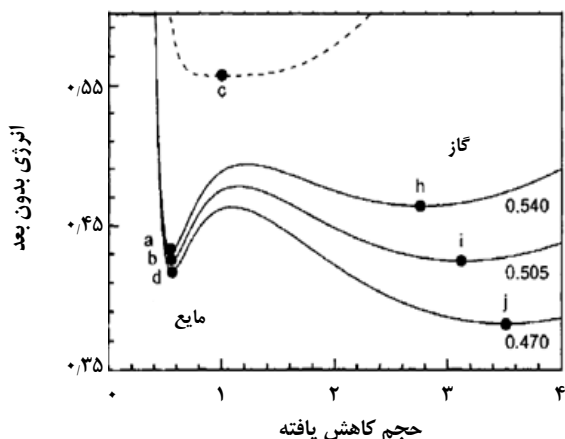
(۱) Binodal

(۲) Bi-continuous

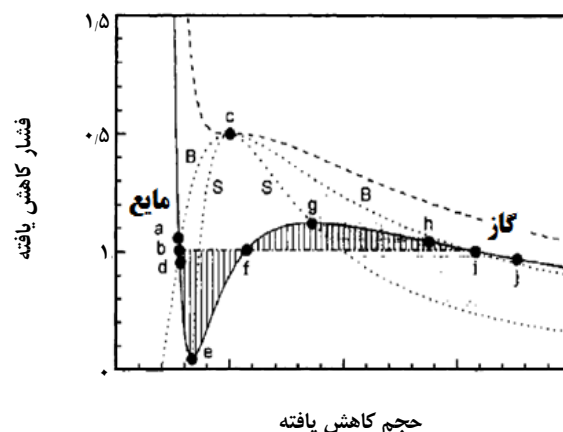
(۳) Percolation

(۴) Light Scattering

(۵) Reduced Volume



شکل ۲- تغییرهای انرژی سیال وان در والس در انتقال فازی درجه اول در دمای ثابت.



شکل ۱- نمودار فازی سیال وان در والس در دمای ثابت.

محتمل‌تر است. مشاهده‌های روزانه‌ای همچون بارش باران و برف و نتیجه‌های آزمایشگاهی فراوانی نشان دهنده آغاز انتقال فازی درجه اول در اثر شکل‌گیری ناحیه‌های بسیار کوچکی (هسته‌گذاری) در فاز اولیه با چگالی مشابه چگالی فاز جدید است [۱۱]. بنابراین، فرایند شکل‌گیری نواحی فاز جدید با مقیاس نانو در فاز اولیه که قابلیت رشد تا اندازه‌های میکروسکوپی را دارند هسته‌گذاری نامیده می‌شود. همان‌گونه که در پیش نیز بیان شد ساز و کار پدیده هسته‌گذاری در اسفنج‌های گرمانرم نیز از دیدگاه انتقال فازی درجه اول مولکول‌های حلال (گاز) از حالت فوق بحرانی به حالت گاز در بستر بسیار مورد بررسی قرار گرفته و نظریه‌های موجود در این زمینه استفاده واقع می‌شوند. در ادامه ابتدا نظریه کلاسیک هسته‌گذاری بیان شده و سپس چگونگی استفاده از آن در اسفنج‌های گرمانرم مطرح می‌شود.

### نظریه کلاسیک هسته‌گذاری

در نظریه کلاسیک هسته‌گذاری در فاز جدید به صورت هسته‌ای<sup>(۱)</sup> با اندازه بحرانی فرض شده و هسته از فاز قدیم توسط مرزی به طور کامل مشخص جدا شده و مولکول‌های فازهای قدیم و جدید از یکدیگر جدا می‌شوند. به عبارت دیگر سامانه پس از آغاز انتقال فازی همان‌گونه که در شکل ۳ نشان داده شده است، به صورت مدلی آرمانی متشکل از دو فاز یکنواخت جدا شده قدیم و جدید و صفحه‌ای فرضی در مرز آن‌ها فرض شده و ویژگی‌های

در انتقال فازی از حالت مایع به حالت گاز در دمای ثابت و با تغییرهای حجم پرداخته می‌شود. اگر فاز اولیه ماده به صورت مایع، دارای دما و فشاری معین و حجمی معادل نقطه a در شکل ۱ باشد، برای انتقال به فاز گاز در همان دما و فشار باید حجمش افزایش یافته و به نقطه h برسد. محتمل‌ترین مسیر انتقال فازی تغییر یکنواخت<sup>(۱)</sup> چگالی ماده و افزایش حجم آن است. با توجه به شکل ۲ در این مسیر با افزایش حجم، ابتدا انرژی آزاد افزایش یافته، به مقدار بیشینه رسیده و سپس کاهش می‌یابد. بنابراین تفاوت بین انرژی‌های آزاد نقطه ابتدایی a و نقطه بیشینه، سد انرژی مسیر تغییر یکنواخت چگالی است. با محاسبه انرژی لازم برای غلبه بر سد انرژی مسیر یاد شده، نشان از نیاز به انرژی بسیار زیاد و امکان ناپذیر بودن انتقال فازی از این مسیر از نظر ترمودینامیکی است [۱۱، ۱۲].

مسیر دیگر انتقال فازی با انرژی بسیار کمتر نسبت به مسیر اول، مسیر تغییر غیریکنواخت<sup>(۲)</sup> چگالی ماده از فاز اولیه به فاز تازه به صورت تغییر موضعی و نوسان چگالی در فضاهای محدود توسط تعداد اندکی از مولکول‌ها است [۱۱].

اگر  $M$  و  $n^*$  به ترتیب تعداد کل مولکول‌ها و تعداد آن‌ها در فضاهای نوسان چگالی  $n^* \gg M$  باشند، در آن صورت، سد انرژی انتقال فازی از مسیر تغییر غیریکنواخت چگالی  $(n^* \Delta \mu)$  نسبت به حالت یکنواخت  $(M \Delta \mu)$  مقدار بسیار کم‌تری بوده و مسیر تغییر غیریکنواخت و موضعی چگالی از نظر ترمودینامیکی بسیار

(۱) Uniform

(۲) Non-uniform

(۳) Nuclei

که  $U_o, T_o, P_o, S_o, V_o, \mu_{i,l}$  و  $N_{i,l}$  به ترتیب بیان گر انرژی داخلی اولیه، دمای اولیه ( که در کل فرایند ثابت است)، فشار اولیه، آنتروپی اولیه، حجم اولیه، پتانسیل شیمیایی اجزای حالت مایع و تعداد مولکول های اجزای حالت مایع هستند. انرژی حالت ثانویه در آغاز انتقال فازی، که متشکل از هسته ای در فاز گاز و احاطه شده با فاز مایع اولیه است، با معادله (۸) بیان می شود.

$$U = T_o S - p_g V_g - p_L V_L + \sigma A + \sum \mu_{i,g} N_{i,g} + \sum \mu_{i,l} N_{i,l} + \sum \mu_{i,s} N_{i,s} \quad (8)$$

که  $P_1, V_1, P_g, V_g$  و  $P_l$  و  $V_l$  به ترتیب بیانگر فشار و حجم هسته و فاز مایع،  $\mu_{i,g}, N_{i,g}$  و  $\mu_{i,s}, N_{i,s}$  به ترتیب مبین پتانسیل شیمیایی و تعداد مولکول های هسته و سطح مشترک بین دو فاز و  $\sigma, A$  به ترتیب بیانگر سطح مشترک و تنش بین سطحی بین دو فاز هستند. اگر فشار فاز مایع، ثابت باشد یعنی  $p_l = p_o$  و تعداد کل مولکول ها نیز تغییر نکنند یعنی  $N_{i,tot} = N_{i,l} + N_{i,g} + N_{i,s} = N_{i,l}^o$ ، در آن صورت انرژی آزاد سامانه در حالت های اولیه و ثانویه بر اساس انرژی آزاد گیبس با معادله های زیر بیان می شوند:

$$G_o = U_o - T_o S_o + P_o V_o = \sum \mu_{i,l}^o N_{i,l}^o \quad (9)$$

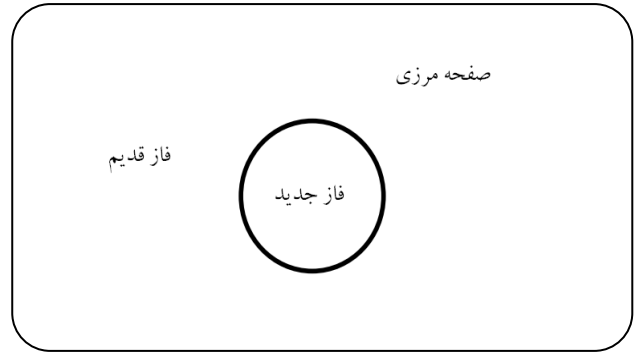
$$G = U - T_o S + P_o V_{tot} = U - T_o S + P_o (V_g + V_l) = (P_o - P_g) V_g + \sigma A + \sum \mu_{i,g} N_{i,g} + \sum \mu_{i,l} N_{i,l} + \sum \mu_{i,s} N_{i,s} \quad (10)$$

و تغییر انرژی آزاد سامانه در ترمودینامیک تعادلی عبارت است از:

$$\Delta G = (p_o - p_g) V_g + \sigma A + \sum \mu_{i,g} N_{i,g} + \sum \mu_{i,l} N_{i,l} + \sum \mu_{i,s} N_{i,s} - \sum \mu_{i,l}^o N_{i,l}^o \quad (11)$$

از آنجایی که دستیابی به ویژگی های ترمودینامیکی سطح و هسته به سادگی امکان پذیر نیست، برای محاسبه انرژی آزاد هسته گذاری تعدادی فرض ساده کننده به کار برده می شود که بتوان انرژی آزاد را بر مبنای ویژگی های ترمودینامیکی قابل دستیابی تر محاسبه نمود که در ادامه به آن ها پرداخته می شود.

اگر فشار فاز مایع ثابت باشد، ترکیب درصد اجزای آن نیز ثابت می ماند و بر طبق رابطه ماکسول، پتانسیل شیمیایی اجزای فاز مایع نیز می تواند ثابت باشد یعنی  $\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^o$  و همچنین با ثابت بودن تعداد کل مولکول ها داریم:



شکل ۳- مدل آرمانی مخلوط در نظریه کلاسیک هسته گذاری پس از انتقال فازی.

ترمودینامیکی آن شامل ویژگی های ترمودینامیکی دو فاز یکنواخت و صفحه فرضی است.

در این نظریه دو نوع هسته گذاری همگن و غیرهمگن قابل جداسازی است. هسته گذاری همگن در مخلوط اولیه تک فاز اتفاق می افتد و در حضور فاز دومی مانند ذره های افزودنی، هسته گذاری غیرهمگن نیز رخ می دهد. فاز دوم نقش مکان های هسته گذاری را بازی کرده و باعث کاهش انرژی هسته گذاری و افزایش نرخ آن می شود [۶، ۱].

این نظریه چگونگی تغییر انرژی آزاد سامانه در اثر شکل گیری هسته ای از فاز جدید در فاز قدیم را در ترمودینامیک تعادلی<sup>(۱)</sup> بررسی می کند. اگر فاز اولیه مخلوط، مایع یکنواختی باشد، براساس این نظریه در اثر انتقال فاز به هسته ای با مرز مشخص در فاز گاز که توسط فاز مایع اولیه احاطه شده، تبدیل می شود. براساس قانون اول و دوم ترمودینامیک انرژی تعادلی هر سامانه باز یکنواخت<sup>(۲)</sup> متشکل از انرژی های سطحی و حجمی با معادله (۶) بیان می شود:

$$U = T_o S - P V + \sigma A + \sum \mu_i N_i \quad (6)$$

که  $U, T_o, P, S, V, A, \sigma, \mu_i$  و  $N_i$  به ترتیب بیان گر انرژی داخلی، دمای اولیه (که در کل فرایند ثابت است)، فشار، آنتروپی، حجم، سطح، تنش بین سطحی، پتانسیل شیمیایی اجزا و تعداد مولکول های اجزای سامانه هستند.

در نتیجه برای انرژی درونی فاز مایع اولیه سامانه که فاقد هر گونه سطحی است، داریم:

$$U_o = T_o S_o - P_o V_o + \sum \mu_{i,l}^o N_{i,l}^o \quad (7)$$

(1) Equilibrium thermodynamic

(2) Open

شرایط بحرانی آن در بسیار حل شده و در اثر ایجاد افت فشار یا افزایش دما در محلول، اسفنج ایجاد می‌شود. استفاده از نظریه کلاسیک هسته‌گذاری برای پیش بینی نرخ هسته‌گذاری در اسفنج‌های میکروسلولی را مارتینی<sup>(۱)</sup>، یون<sup>(۲)</sup> و کلتون<sup>(۳)</sup> در دانشگاه MIT در دهه هشتاد میلادی آغاز نمودند و از آن زمان تا کنون این نظریه به طور پیوسته در اسفنج‌های گرمانرم استفاده می‌شود [۱،۲].

برای استفاده از این نظریه در اسفنج‌های گرمانرم، مخلوط به دست آمده بعد از افت فشار، فاز جدید دارای مولکول‌های حلال در حالت گاز که توسط بستری از بسیار به عنوان فاز قدیم احاطه شده‌اند، فرض می‌شود. تغییرهای انرژی حالت تعادلی شکل‌گیری هسته‌های کروی گاز در بستر بسیار همانند معادله (۱۴) به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\Delta G = -V\Delta P + A\gamma \quad (18)$$

$$G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta P + 4\pi r^2 \gamma \quad (19)$$

$\Delta P$  اختلاف فشار میکروسکوپي بين بیرون و داخل هسته است که به طور معمول در نرخ‌های افت فشار سریع معادل اختلاف فشار بین فشار اشباع سازی و فشار اتمسفری در حالت ماکروسکوپي فرض می‌شود.  $r$  شعاع هسته و  $\gamma$  اختلاف تنش سطحی در مرز بسیار و هسته گاز در حالت میکروسکوپي بوده که به طور معمول معادل اختلاف تنش سطحی بین بسیار و حلال گاز در حالت ماکروسکوپي برای سطحی صاف و بدون انحنا فرض می‌شود.

تغییر انرژی تعادلی سامانه دو فازی یاد شده بر حسب شعاع هسته در شکل ۴ مشخص است. انرژی آزاد با تغییر تنش بین سطحی و اختلاف فشار با نسبت‌های  $r^2$  و  $r^3$  به ترتیب افزایش و کاهش یافته و در شعاعی موسوم به شعاع بحرانی به مقدار بیشینه انرژی ای موسوم به انرژی بحرانی هسته‌گذاری می‌رسد. برای شکل‌گیری هسته بحرانی، این انرژی باید تأمین شده و برای شکل‌گیری هسته پایدار، شعاع آن نسبت به شعاع بحرانی باید کمی افزایش یابد.

رابطه‌های شعاع و انرژی بحرانی هسته‌گذاری در حالت تعادلی با رابطه‌های (۱۵) و (۱۶) بیان شده‌اند که به ترتیب معادل نقطه اکسترمم معادله (۱۸) و مقدار آن در نقطه اکسترمم هستند.

نرخ هسته‌گذاری همگن براساس رابطه بولتزمن به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\Delta G = (P_o - P_g) V_g + \sigma A + \quad (12)$$

$$\sum (\mu_{i,g} - \mu_{i,l}^o) N_{i,g} + \sum (\mu_{i,s} - \mu_{i,l}^o) N_{i,s}$$

اگر حجم فاز مایع اولیه آن قدر بزرگ باشد که شکل‌گیری هسته تغییری در شرایط آن ایجاد نکند. حالت تعادلی سامانه (با فرض ثابت بودن فشار اولیه  $(p_o)$  و پتانسیل شیمیایی اولیه  $(\mu_{i,l}^o)$ ) با یافتن مشتق اول انرژی آزاد در حالت‌های زیر به دست می‌آید:

$$1 - \text{مشتق اول نسبت به } V_g \text{ با ثابت بودن } N_{i,g} \text{ و } N_{i,s}$$

$$2 - \text{مشتق اول نسبت به } N_{i,g} \text{ و ثابت بودن } N_{j,g} \text{ که } j \neq i \text{ و } N_{i,s}$$

$$3 - \text{مشتق اول نسبت به } N_{i,s} \text{ و ثابت بودن } N_{j,s} \text{ که } j \neq i \text{ و } N_{i,g}$$

اگر رابطه‌های مشتق به دست آمده در هر حالت برابر صفر باشند داریم:

$$p_g^* - p_o = (dA/dV_g) \sigma \quad (13)$$

$$\mu_{i,l}^* = \mu_{i,s}^* = \mu_{i,g}^* \quad (14)$$

این عبارتها با علامت (\*) مبین شرایط تعادلی هستند. با جایگذاری معادله‌های (۱۲) و (۱۳) در معادله (۱۱)، رابطه تغییر انرژی آزاد ناشی از تشکیل هسته‌ای از فاز گاز در فاز مایع اولیه در حالت تعادل به دست می‌آید که اگر شکل هسته کروی فرض شود، داریم:

$$\Delta G^* = (p_o - p_g^*) V_g^* + \sigma^* A^* = -\frac{2}{3} \frac{\sigma^*}{r^*} V_g^* + \sigma^* A^* = \quad (15)$$

$$-\frac{2}{3} \frac{\sigma^*}{r^*} \frac{4}{3} \pi r^{*3} + 4\pi r^{*2} \sigma^* = \frac{4}{3} \pi \sigma^* r^{*2}$$

که اگر  $\Delta P^* = (P^* - P_g)$  روابط شعاع تعادلی و انرژی آزاد تعادلی هسته‌گذاری همگن عبارتند از [۱۱، ۱۲]:

$$r^* = \frac{2\sigma^*}{\Delta P^*} \quad (16)$$

$$r^* = \frac{2\sigma^*}{\Delta P^*} \quad (17)$$

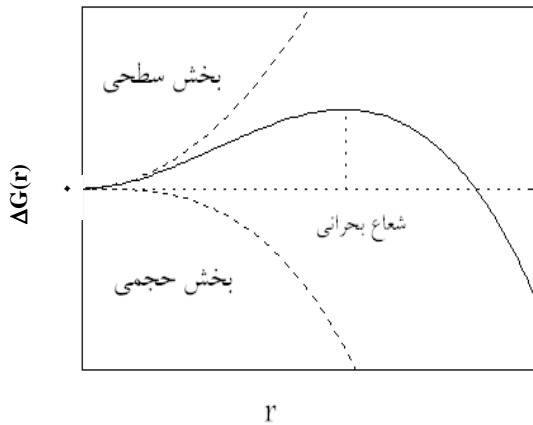
### نظریه کلاسیک هسته‌گذاری در اسفنج‌های گرمانرم هسته‌گذاری همگن

همان‌گونه که در پیش بیان شد در اسفنج‌های گرمانرم، عامل اسفنج‌ساز فیزیکی (معمولاً گاز) در فشار و دمای بالاتر از

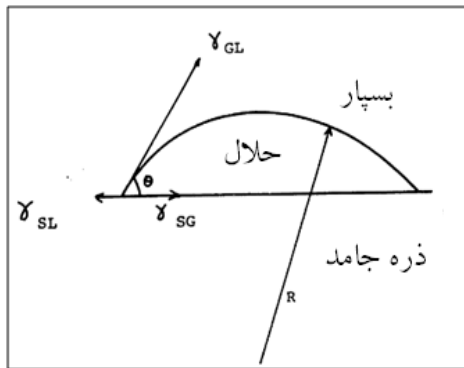
(۱) Martini

(۲) Youn

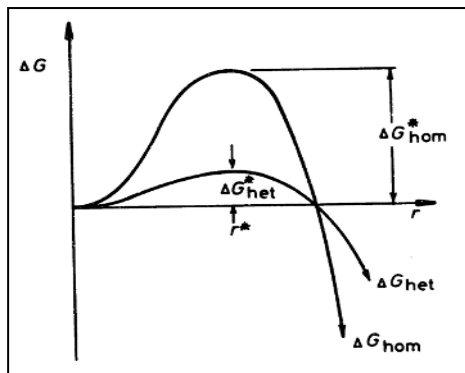
(۳) Colton



شکل ۴- تغییر انرژی آزاد سامانه دوفازی با شعاع هسته.



شکل ۵- شکل گیری هسته بر سطحی صاف و بدون انحنا.



شکل ۶- مقایسه تغییر انرژی هسته گذاری همگن و غیرهمگن با شعاع هسته بحرانی.

$$J = f_0 C_0 \exp\left(-\Delta G_{\text{hom}}^*/KT\right) \quad (20)$$

که  $f_0$  و  $C_0$  به ترتیب عامل بسامد که احتمال برخورد مولکول های گاز به هسته ها و غلظت اولیه حلال (گاز) هستند [۲۰، ۱۹، ۲۰، ۵۷]. در متون علمی هسته گذاری سینتیک شکل گیری هسته بر اساس احتمال اتصال<sup>(۱)</sup> و جدایش<sup>(۲)</sup> مولکول ها به هسته ها در اثر برخورد بررسی می شود [۱۱، ۱۲].

#### هسته گذاری غیرهمگن

افزودن فاز دوم غیر قابل حل (ذره های جامد) به محلول سبب هسته گذاری غیر همگن نیز می شود. با افزودن فاز دوم به عنوان عامل یا مکان هسته گذاری، تنش بین سطحی کاهش و هسته ها بر سطح مشترک آنها با محلول تشکیل می شوند. همان گونه که در شکل ۵ مشخص است، هسته ها با سطح های ذره ها زاویه خیس شوندگی  $\theta$  را به وجود آورده و رابطه موازنه تنش به صورت زیر خواهد بود:

$$\gamma_{\text{ls}} = \gamma_{\text{gs}} + \cos\theta \gamma_{\text{gl}} \quad (21)$$

که  $\gamma_{\text{gs}}$ ،  $\gamma_{\text{gl}}$  و  $\gamma_{\text{ls}}$  به ترتیب تنش بین سطحی فازهای جامد - مایع، گاز - جامد و گاز - مایع بوده و ذرات افزودنی، حلال و بسپار به ترتیب فازهای جامد، گاز و مایع را تشکیل می دهند. از مرتب نمودن معادله (۲۰) داریم:

$$\cos\theta = (\gamma_{\text{ls}} - \gamma_{\text{gs}}) / \gamma_{\text{gl}} \quad (22)$$

رابطه انرژی بحرانی هسته گذاری غیرهمگن در حالت تعادلی به صورت زیر بیان می شود:

$$\Delta G_{\text{het}}^* = -V\Delta\mu + A_{\text{gl}}\gamma_{\text{gl}} + A_{\text{gl}}\gamma_{\text{gs}} - A_{\text{LS}}\gamma_{\text{LS}} \quad (23)$$

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_{\text{hom}}^* S(\theta) \quad (24)$$

از آنجایی که مقدار  $S(\theta)$  همواره عددی کمتر از واحد است در نتیجه با توجه به شکل ۶ انرژی بحرانی هسته گذاری غیرهمگن کمتر از حالت همگن بوده و نرخ هسته گذاری آن افزایش می یابد. نرخ هسته گذاری در حالت غیر همگن عبارت است از [۱، ۳، ۴]:

$$J_{\text{het}} = f_1 C_1 \exp\left(-\Delta G_{\text{het}}^*/KT\right) \quad (26)$$

که  $f_1$  و  $C_1$  به ترتیب عامل بسامد که احتمال برخورد مولکول های گاز به هسته ها و غلظت اولیه حلال (گاز) هستند [۳۱-۳۵].

(1) Attachment

(2) Detachment



## نقص‌های نظریه کلاسیک هسته‌گذاری

استفاده از نظریه کلاسیک هسته‌گذاری برای محاسبه نرخ هسته‌گذاری اسفنج‌های گرمانرم در حضور حلال فوق بحرانی در فرایند ناپیوسته مرسوم بوده است. حال آن‌که نتیجه‌های نظری با نتیجه‌های آزمایشگاهی همخوانی نداشته و در بسیاری از موردها تنها قادر به پیش‌بینی صحیح روند تغییرات می‌باشد، در ادامه به بررسی علت‌های نداشتن همخوانی نتیجه‌های این نظریه و نتیجه‌های آزمایشگاهی پرداخته می‌شوند [۴۱-۳۶].

همان‌گونه که در بخش "نظریه‌های کلاسیک هسته‌گذاری" بیان شد، رابطه‌هایی که برای محاسبه نرخ هسته‌گذاری استفاده می‌شوند بر مبنای ترمودینامیک تعادلی بنا شده‌اند حال آن‌که هسته‌گذاری فرایندی غیرتعادلی و بازگشت ناپذیر<sup>(۱)</sup> است و مسیر فرایند در بازده آن تأثیر به‌سزایی دارد. به علت پیچیدگی اجرای ترمودینامیک غیرتعادلی، مطالعه‌های بسیار کمی تاکنون در این زمینه صورت گرفته که در بازه کوچک مولکول‌ها بوده است [۴۳].

پژوهشگران عامل‌های دیگر همخوانی نداشتن داده‌ها را ناشی از فرض‌های ساده‌سازی روابط نظریه کلاسیک هسته‌گذاری می‌دانند. همان‌گونه که در بخش‌های پیشین بیان شد فرض‌های یاد شده عبارتند از: ۱- در نظر نگرفتن اثر اندازه سلول‌ها بر مقدار تنش بین‌سطحی و استفاده از مقدار ماکروسکوپی تنش بین‌سطحی، ۲- در نظر نگرفتن اثر انحنای سطح مشترک بین هسته و زمینه بسپاری بر مقدار تنش بین‌سطحی و استفاده از مقدار ماکروسکوپی تنش بین سطحی برای دو سطح صاف ۳- جایگزینی تفاوت انرژی حجمی یا اختلاف فشار بین بیرون و درون هسته با اختلاف فشار مخزن تحت فشار در آغاز و پایان فرایند افت فشار [۲۲، ۴۲-۴۴، ۵۰].

اثر فرض‌های یاد شده شده به ویژه با کاهش اندازه سلول‌ها مشهودتر و همخوانی نداشتن داده‌ها را افزایش می‌دهد [۲، ۲۲]. در نظر نگرفتن اثر نرخ افت فشار یا زمان، درجه فراسیر شدگی و حضور زنجیره‌های بسپار در معادلات نیز سبب بروز خطا در محاسبات می‌شود [۴۳]. با توجه به مطالب بیان شده، برخی از پژوهشگران اصلاحاتی را روی این نظریه انجام داده‌اند که در ادامه به آن‌ها اشاره می‌کنیم.

## اصلاحات نظریه کلاسیک هسته‌گذاری

در صورت استفاده از رابطه انرژی هسته‌گذاری (معادله (۱۷)) برای مدل‌سازی پدیده هسته‌گذاری در اسفنج‌های گرمانرم، منبع اصلی انطباق نداشتن بین نتیجه‌های نظری و آزمایشگاهی، محاسبه نادرست انرژی و به تبع آن نرخ هسته‌گذاری دانسته می‌شود. محاسبه نادرست انرژی هسته‌گذاری می‌تواند به دو دلیل دقت نداشتن در روش‌های محاسبه متغیرهای رابطه انرژی و در نظر نگرفتن تمامی عوامل اثرگذار در تغییر انرژی ناشی از هسته‌گذاری باشد. در نتیجه مسیر اصلاحات صورت گرفته بر این نظریه برای اسفنج‌های گرمانرم نیز به دو روش محاسبه دقیق متغیرهای رابطه انرژی و افزودن عوامل دیگر اثرگذار بر مقدار انرژی هسته‌گذاری بوده است. البته اصلاحات صورت گرفته بر روی این نظریه در کوچک مولکول‌ها جامع‌تر بوده و سعی بر حذف فرض‌های ساده‌کننده در محاسبه متغیرها بوده است [۴۴-۵۰].

برای پیش‌بینی نرخ هسته‌گذاری در اسفنج‌های گرمانرم با استفاده از نظریه کلاسیک هسته‌گذاری و همچنین اصلاح آن پژوهش‌های چشمگیری توسط پژوهشگرانی همچون کلتون و سوه<sup>(۲)</sup>، هان و هان<sup>(۳)</sup>، گوال و بکمن<sup>(۴)</sup>، شافی و فلومرفلت<sup>(۵)</sup>، اوهشیما<sup>(۶)</sup>، سیروپوراپو<sup>(۷)</sup> و پانایوتو<sup>(۸)</sup> صورت گرفته است. که در ادامه به بعضی از این پژوهش‌ها اشاره می‌شود [۲۳، ۴۳].

کلتون و سوه ابتدا با استفاده از نظریه کلاسیک هسته‌گذاری، نرخ هسته‌گذاری را در اسفنج‌های میکروسولولی پلی استایرن، گاز کربن دی‌اکسید و ذره‌های روی استنارات محاسبه نموده و پی به ناهمخوانی نتیجه‌های نظری و آزمایشگاهی به علت خطا در مقدار تنش بین‌سطحی بردند. سپس با اعمال فرضیاتی اثر حضور زنجیره‌های بسپار در انرژی هسته‌گذاری را بررسی نمودند که در ادامه به بررسی آن پرداخته می‌شود.

کلتون و سوه اثر حضور افزودنی‌های قابل حل و غیرقابل حل در محلول را نیز بر انرژی هسته‌گذاری بررسی نمودند. آن‌ها فرض کردند که افزودنی قابل حل فاصله زنجیره‌های بسپاری و حجم آزاد را افزایش و افزودنی غیر قابل حل فاز دوم را تشکیل داده و هسته‌گذاری غیریکنواخت رخ می‌دهد. میزان اتصال و چسبندگی بسپار و ذره‌های افزودنی، قابلیت عملکرد آن‌ها را به عنوان مرکزهای هسته‌گذاری

(۱) Irreversible

(۲) Colton and Suh

(۳) Han and Han

(۴) Goel and Beckman

(۵) Shafi and Flumerfelt

(۶) Ohshima

(۷) Sirupurapu

(۸) Panayiotou

تغییر حجم ناشی از تغییر فشار اشباع سازی و تغییر حجم ناشی از حضور افزودنی در محلول دانسته شده که با معادله زیر بیان می‌شود:

$$V(T, P, C) = \left[ V_0 + \alpha(T - T_0) \right] + \left( 1 + \frac{P_{\text{sat}}}{\beta(T)} \right) (\text{Volume of additive}) \quad (30)$$

که حجم مولی واحد تکرار شونده بسپار در دمای مرجع،  $\alpha$  ضریب انبساط دمایی بسپار،  $P_{\text{sat}}$  فشار اشباع سازی،  $B(T)$  مدول توده پلیمر در دمای  $T$  است. در ادامه با استفاده از معادله (۳۰) که شعاع میدان پتانسیلی کروی ( $a$ ) را به حجم آن مرتبط شده، مولکول‌های پلیمر را به عنوان مرکزهایی با میدان‌های پتانسیل کروی متقارن فرض شده و حجم مولی را به فاصله بین مولکول‌های بسپار مرتبط شده است:

$$a = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi N} V_w} \quad (31)$$

$$R(T, P, C) = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi N} V(P, T, C)} \quad (32)$$

از جایگزینی  $R$  در رابطه انرژی پتانسیل داریم:

$$U(R) = U_0 \left[ \left( \frac{-R_0}{R} \right)^{12} - 2 \left( \frac{-R_0}{R} \right)^6 \right] \quad (33)$$

که  $U_0$  انرژی پتانسیل تعادلی است. در نتیجه تغییر انرژی پتانسیل مولکول‌های پلیمر ناشی از حضور گاز و افزودنی محاسبه می‌شود. انرژی پتانسیل نسبت به تغییر فشار و غلظت افزودنی‌ها به ترتیب وابستگی بیش‌تر و کم‌تری را نشان داده و افزایش فاصله بین زنجیرها تغییرات انرژی پتانسیل را افزایش می‌دهد [۲۰، ۲۷].

کلتون و سوه انرژی پتانسیل را وارد محاسبات انرژی هسته‌گذاری نمود و نتیجه‌های قابل قبولی به دست نیامدند و دلیل آن را مدل انرژی پتانسیل  $L-J$  دانستند [۱]. مدل فکری حجم آزاد، از اولین پژوهش‌ها برای اصلاح نظریه کلاسیک هسته‌گذاری در جهت بهبود همخوانی نتیجه‌های نظری و آزمایشگاهی در اسفنج‌های گرمانرم بوده و نقدهای زیادی هم به این مدل و فرضیات آن وارد شده است [۲۳].

در پژوهشی دیگر، تلاشی در جهت کاهش خطای نظریه کلاسیک هسته‌گذاری در پیش بینی انرژی و نرخ هسته‌گذاری در اسفنج‌های بسپاری توسط هان و هان انجام شده است.

تعیین می‌کند که اگر اتصال زنجیرهای بسپار و ذره‌ها قوی باشند جدایش ذره‌ها و بسپار مشکل و بازده هسته‌گذاری کاهش می‌یابد حال آن‌که اگر اتصال آن‌ها ضعیف باشد، انرژی اضافی‌ای در سطح مشترک می‌تواند به جدایش بسپار و ذره کمک کرده و انرژی هسته‌گذاری را کاهش دهد [۱]. البته وی در بررسی خود اثر برهم کنش ذره و بسپار بر روی کیفیت توزیع و پراکنش ذره‌ها و اثر آن بر روی ساختار نهایی اسفنج را بررسی نکرده است.

در مدل آن‌ها هسته‌گذاری از تغییر موضعی حجم آزاد در اثر فشار و حضور ذره‌های افزودنی تأثیر می‌پذیرد. او از تابع پتانسیل لنارد - جونز که بیانگر انرژی پتانسیل دو مولکول بدون اتصال شیمیایی می‌باشد، برای مدل‌سازی انرژی‌های برهم‌کنش استفاده کرده است. میدان‌های الکتریکی الکترون‌ها و هسته‌های مولکول‌ها سبب ایجاد نیروهای دافعه و جاذبه بین مولکولی شده که به ماهیت مولکول‌ها و فاصله آنها بستگی دارد.

مدل لنارد - جونز، نیروهای بین مولکولی جاذبه (لاندن یا نیروهای پراکنشی) و دافعه و تابع انرژی پتانسیل برای مولکول‌های کروی را به ترتیب با معادله‌های زیر بیان می‌کند:

$$F = K_R r^{-12} + K_L r^{-6} \quad (27)$$

$$U(r) = \left[ \frac{-K_R}{12} \right] r^{-12} - \left[ \frac{-K_L}{6} \right] r^{-6} \quad (28)$$

که  $r$  فاصله بین مولکولی است. تابع پتانسیل لنارد - جونز به طور معمول به شکل استاندارد زیر نوشته می‌شود:

$$U(r) = \epsilon \left\{ \left[ \frac{-\delta}{r} \right]^{12} - \left[ \frac{-\delta}{r} \right]^6 \right\} \quad (29)$$

که  $\epsilon$  حداکثر انرژی جاذبه و  $\sigma$  فاصله بین مولکولی برای  $u(r)=0$  هستند.

در فرضیات آن‌ها مولکول‌های بسپار هم مانند مولکول‌های گاز از تابع پتانسیل لنارد جونز تبعیت کرده و با تغییر فاصله بین مولکول‌ها، انرژی پتانسیل آن‌ها نیز تغییر می‌کند. حلال و افزودنی‌ها فاصله‌های بین مولکول‌های بسپار را افزایش داده و فضاهای بین آنها را اشغال می‌کنند و همچنین اثر آن‌ها بر روی حجم آزاد، وابسته به غلظت و حلالیت آن‌ها می‌باشد. این تغییرها، انرژی پتانسیل سامانه را افزایش و انرژی هسته‌گذاری را کاهش می‌دهند. اثرهای مطرح شده به صورت کمی تعریف شده است [۱].

حجم مولی بسپار مجموع چهار متغیر حجم اولیه در دما و فشاری مرجع، تغییر حجم به علت تفاوت دمایی با دمای مرجع،

$$\Delta F_s = nK_B T \ln \left( \frac{P_G}{P_V} \right) \quad (39)$$

که  $P_G$  و  $P_V$ ، به ترتیب فشار گاز درون هسته، فشار بخار تعادلی و درجه فوق اشباع شدگی هستند.  $P_G$  استفاده کرده اند:

$$\frac{P_G(t)}{P_V} = 1 + Q \ln \{S(t)\} \quad (40)$$

برای محاسبه  $Q$  به عنوان عاملی ثابت در مرحله هسته‌گذاری، شکل‌گیری هسته‌های بحرانی در شرایط تعادل هیدرودینامیکی فرض شده و از معادله هیدرودینامیک رشد حباب در سیالی نیوتنی استفاده می‌شود:

$$\rho_L \left[ \left( \frac{r}{r_c} \right) \ddot{r} + r \ddot{r} \right] = \rho_G - 2 \frac{\sigma}{r} - 4 \eta_o \left( \frac{\dot{r}}{r} \right) - P_L \quad (41)$$

که  $\ddot{r}$  و  $\dot{r}$  به ترتیب مشتقات اول و دوم شعاع هسته نسبت به زمان،  $\rho_L$  چگالی مایع،  $\eta_o$  ویسکوزیته برشی و  $P_L$  فشار توده که معادل فشار سیرسازی فرض می‌شود، هستند. بر پایه نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌های  $r_c$  و  $r_c$ ، نرخ رشد حباب پس از مرحله هسته‌گذاری ثابت ( $r = z$ ) و رابطه رشد حباب را به صورت زیر بیان می‌شود:

$$r(t) = r_c + Z(t - t_c) \quad (42)$$

که  $t_c$  و  $r_c$  به ترتیب شعاع هسته بحرانی و زمان شکل‌گیری آن هستند. در زمان بحرانی، معادل فشار بحرانی هسته‌گذاری  $P_{nc}$ ،  $r$  معادل  $r_c$  و  $S$  درجه فوق اشباع شدگی معادل  $S_{nc}$  بوده و همگی از نتیجه‌های آزمون پراکنش نور در هسته‌گذاری به دست می‌آیند. در زمان بحرانی  $\ddot{r}$  برابر صفر بوده و  $P_G$  با استفاده از معادله (۴۱) به صورت زیر بیان می‌شود:

$$P_G(t_c) = \left( \frac{r}{r_c} \right) \rho_L Z^2 + 2 \frac{\sigma}{r_c} + 4 \eta_o \left( \frac{Z}{r_c} \right) + P_{nc} \quad (43)$$

در زمان بحرانی معادله (۳۹) را به صورت زیر می‌توان نوشت:

$$P_G(t_c) = P_V (1 + Q \ln \{S_{nc}\}) \quad (44)$$

با ترکیب دو معادله اخیر  $Q$  محاسبه می‌شود:

ابتدا اثر حضور زنجیره‌های پلیمر بر تغییر انرژی پتانسیل شیمیایی حلال در محلولی بسپاری با استفاده از رابطه فلوری هاگینز بیان شده است:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = K_B T \left[ I_n \phi_1 + \phi_2 \left( 1 - \frac{V_1}{V_2} \right) + \chi \phi_2^2 \right] \quad (34)$$

که  $\phi_1$  و  $\phi_2$  به ترتیب کسرهای حجمی حلال و حل شونده،  $\chi$  عامل برهم‌کنش،  $V_1$  و  $V_2$  به ترتیب حجم‌های مولی حلال و حل شونده و  $\mu_1^0$  پتانسیل شیمیایی حلال خالص هستند. از آنجایی که مقدار  $V_1/V_2$  خیلی کوچک است در نتیجه داریم:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = K_B T \left[ I_n \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right] \quad (35)$$

سرانجام تغییر انرژی آزاد مولکول‌های حلال در اثر حضور زنجیره‌های بسپار به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\Delta F_t = nK_B T \left[ I_n \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right] \quad (36)$$

که  $n$  تعداد مولکول‌های حلال در حبابی بحرانی است. در نظریه کلاسیک هسته‌گذاری، هسته‌های بحرانی در تعادل شیمیایی با محیط اطراف خود فرض شده و فشار گاز درون هسته را با فشار بخار تعادلی گاز برابر فرض می‌شود، حال آن‌که هسته‌گذاری در شرایط فراسیری رخ داده و فشار درون هسته با فشار بخار تعادلی گاز برابر نیست. در نتیجه اثر درجه فراسیر شدگی بر انرژی سامانه مؤثر بوده و درجه فراسیر شدگی محلول بسپاری  $s(t)$  در فرایند افت فشار را با معادله زیر بیان شده است:

$$S(t) = \left[ C_o - \Delta C(t) \right] / C_\infty(t) \quad (36)$$

که  $C_o$  غلظت اولیه جزء حلال در زمان  $t = 0$  تغییر غلظت حلال به ازای واحد حجم محلول در زمان  $t$  و  $C_\infty(t)$  بیانگر غلظت تعادلی (حلالیت) معادل فشار جزئی حلال در فاز بخار در زمان  $t$  هستند.

بنابراین تغییر انرژی آزاد به علت فراسیر شدگی به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\Delta F_s = nK_B T \ln(S(t)) = \quad (38)$$

$$nK_B T \ln \left[ \frac{(C_o - \Delta C(t))}{C_\infty(t)} \right]$$

که اگر حلال، گاز ایده آل باشد داریم:

نتیجه‌ها، به بهم پیوستگی حباب‌ها دانسته شده است. هرچند نتیجه‌ها رضایت بخش نبوده اما از آنجاییکه نتیجه‌های نظریه کلاسیک هسته‌گذاری به‌طور معمول چگالی سلول‌ها و نرخ هسته‌گذاری را کم‌تر از نتیجه‌های آزمایشگاهی پیش بینی می‌کنند، در نتیجه نشان از مؤثر بودن جهت فکری اصلاحات صورت گرفته است [۲۴، ۲۵].

در ادامه موردهایی از پژوهش‌های انجام شده که از روش‌های دقیق‌تری برای محاسبه پارامترهای رابطه انرژی کلاسیک هسته‌گذاری استفاده شده است، بررسی می‌شود.

متغیرهای رابطه انرژی هسته‌گذاری، اختلاف تنش سطحی بین بستر بسیار و هسته حلال و اختلاف فشار بیرون و داخل هسته هستند که به ترتیب با اختلاف تنش سطحی ماکروسکوپی بین سطحی صاف از حلال و بسیار و اختلاف فشار بین آغاز و پایان فرایند اسفنج شدن معادل‌سازی می‌شوند. اختلاف تنش سطحی ماکروسکوپی به شدت وابسته به عواملی همچون دما، فشار و درصد وزنی حلال در بسیار است. برای دستیابی به درصد وزنی حلال (معمولاً گاز)، باید دانسیته آن را در آن شرایط ترمودینامیکی با استفاده از معادله حالتی مناسب محاسبه نمود. معادله حالت‌های گوناگونی همچون SAFT، سنچز - لکمب، پیوند هیدروژنی غیر تعادلی (NRHB)<sup>(۱)</sup> و MFLG برای محاسبه متغیرهای یاد شده در شرایط گوناگون ترمودینامیکی استفاده شده‌اند که در ادامه به برخی از آنها اشاره می‌شود [۳۰-۲۵].

ساتیش<sup>(۲)</sup> و همکار اسفنج پلی متیل متاکریلات را با استفاده از گاز کربن دی‌اکسید در فرایند ناپیوسته تولید کردند. آن‌ها اثر تغییر فشار و دما را به ترتیب در بازه‌های ۰ تا ۳۵ مگاپاسکال و ۴۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس به صورت نظری با استفاده از مدل اصلاح‌شده میدان متوسط گاز - شبکه<sup>(۳)</sup> بر میزان جذب گاز، تنش بین سطحی بسیار و گاز، میزان انرژی هسته‌گذاری و اندازه شعاع بحرانی محاسبه نمودند. همچنین نرخ هسته‌گذاری را با روش‌های نظریه کلاسیک هسته‌گذاری همگن و آزمایشگاهی محاسبه کردند که در ادامه مختصری از نتیجه‌های پژوهش‌های آن‌ها بیان می‌شود. سطح مشترک حباب شکل گرفته در بستر بسیار مخلوطی از گاز و مایع است در نتیجه برای محاسبه تنش بین سطحی بسیار و گاز از معادله زیر استفاده نموده‌اند.

$$\gamma_{\text{mix}}^{\gamma} = \bar{p}_{\text{mix}} \sum_{i=1}^r \frac{x_i \gamma_i^{\gamma}}{\bar{p}_i} \quad (48)$$

$$Q \left\{ \left[ \left( \frac{\gamma}{\gamma} \right) \rho_L Z^{\gamma} + \left( \frac{\gamma \sigma}{r_c} \right) + \eta_0 \left( \frac{Z}{r_c} \right) + P_{nc} \right] / \rho_v - 1 \right\} / \ln(S_{nc}) \quad (45)$$

در نتیجه اثر زنجیر پلیمر و فوق اشباع شدگی بر انرژی هسته‌گذاری با معادله زیر بیان می‌شود:

$$\Delta F_p^* = \Delta F^* - \Delta F_s - \Delta F_t \quad (46)$$

که  $\Delta F^*$  انرژی بحرانی نظریه کلاسیک هسته‌گذاری است. عامل بسامد در معادله بولتزمن (۸) بیان‌گر بسامد برخورد مولکول‌های گاز به هسته‌ها بوده و تابعی پیچیده از بسامد ارتعاش مولکول‌های حلال، انرژی فعالسازی نفوذ حلال درون بسیار و مساحت سطح هسته‌های بحرانی است. در سامانه‌های تک جزئی کوچک مولکول‌ها، این عامل بر اساس نظریه سینتیک گازها محاسبه می‌شود حال آن‌که در هسته‌گذاری محلول‌های بسیاری، نظریه خاصی برای محاسبه آن وجود ندارد. هان و هان معادله‌ای تجربی برای محاسبه عامل بسامد در محلول‌های بسیاری به صورت زیر بیان کرده‌اند:

$$B = B_1 \left[ \frac{D(T)}{\pi r_c^2} \right] \exp \left( \frac{-B_2}{T} \right) \quad (47)$$

که  $D(T)$  ضریب نفوذ مولکول‌های حلال در محلول پلیمری،  $T$  دما،  $B_1$  و  $B_2$  پارامترهای تجربی هستند.

هان و هان روابطی تجربی برای محاسبه ویژگی‌های فیزیکی همچون ضریب نفوذ، ویسکوزیته و تنش بین‌سطحی محلول تولوئن و پلی استایرن بیان کرده و کنترل هسته‌گذاری در محلول بسیاری را وابسته به دو عامل ویژگی‌های فیزیکی محلول همچون حلالیت، نفوذپذیری، تنش بین‌سطحی، گرانی و همچنین متغیرهای فرایندی همچون دما، فشار تعادلی اولیه، نرخ افت فشار و چگالی دانسته‌اند. همچنین با استفاده از روابط و نتیجه‌های آزمون پراکنش نور به بررسی ارتباط بین پارامترهای گوناگون هسته‌گذاری در زمان‌های اولیه فرایند اسفنج‌شدن پرداخته‌اند.

سرانجام چگالی سلول‌ها به صورت نظری محاسبه و با نتیجه‌های آزمایشگاهی مقایسه شده که مقدارهای نظری نسبت به مقدارهای آزمایشگاهی، مقدارهای بیش‌تری را نشان داده که علت ناهمخوانی

(۱) Non-Random Hydrogen-Bonding

(۲) Satish

(۳) Modified mean field lattice-gas theory(MFLG)

پارامترهای تجربی نظریه کلاسیک هسته‌گذاری با استفاده از معادله حالتی مناسب، امکان کاهش خطای بین نتیجه‌های آزمایشگاهی و نظری در برخی از شرایط آزمایشگاهی وجود دارد. در مطالعه‌ی دیگری اسفنج‌شدن پلی‌استارن و پلی‌لاکتیک اسید با گاز کربن دی‌اکسید در دما و فشارهای گوناگون بررسی شده و از نظریه کلاسیک هسته‌گذاری و مدل ترمودینامیکی پیوند هیدروژنی غیر تعادلی (NRHB) برای پیش بینی نتیجه‌های استفاده شده است [۵۱].

از معادله حالت NRHB برای مطالعه رفتار ترمودینامیکی فازهای مایع و گاز، حالت فوق بحرانی و محلول‌های بسیار و همچنین بررسی جذب گاز یا سیال فوق بحرانی در بسپارها و اثر آن بر نرم‌شدگی آن‌ها استفاده می‌شود [۵۳-۵۱].

بر اساس نتیجه‌های تجربی، افزایش فشار و نرخ افت آن و کاهش دما هسته‌گذاری را بهبود بخشیده است. همچنین با استفاده از مدل NRHB، تغییرهای جذب گاز کربن دی‌اکسید در بسپار با فشار و دما، تغییرهای تنش بین‌سطحی پلی‌استارن با دما و تغییر دمای انتقال شیشه‌ای آن با فشار بررسی شده که نتیجه‌های به دست آمده از انطباق مناسبی با نتیجه‌های آزمایشگاهی برخوردار است. همچنین با استفاده از مقادیرهای به دست آمده از مدل ترمودینامیکی و نظریه کلاسیک هسته‌گذاری، تغییرهای انرژی هسته‌گذاری و چگالی سلول‌ها با فشار و دما و تغییرهای اندازه هسته بحرانی با فشار محاسبه شده است. مقایسه کیفی تغییرهای انرژی هسته‌گذاری و اندازه هسته بحرانی و مقایسه کمی چگالی سلول‌ها با نتیجه‌های آزمایشگاهی، بیان‌گر انطباق مناسب آنها و قابلیت نظریه کلاسیک هسته‌گذاری در پیش بینی صحیح کمی و کیفی نتیجه‌ها در صورت استفاده از مقادیرهای درست داده‌های ورودی آن است [۵۱].

بنابراین برخی از نتیجه‌های آزمایشگاهی اسفنج‌های میکروسلولی از همخوانی مناسبی با نظریه کلاسیک هسته‌گذاری و اصلاحات آن برخوردار بوده در حالیکه با کاهش اندازه سلول‌ها ناهمخوانی افزایش می‌یابد [۲۲].

#### نظریه‌های غیر کلاسیک هسته‌گذاری

در ناحیه ناپایدار نمودارهای انتقال فاز، نوسان‌های دما، چگالی یا فشار در حدی است که سد انرژی هسته‌گذاری از بین رفته و انتقال فاز رخ می‌دهد، حال آن‌که نظریه کلاسیک هسته‌گذاری کاهش یا از بین رفتن سد انرژی انتقال فاز را

که  $\rho_i$ ،  $x_i$  و  $\gamma_i$  به ترتیب کسر مولی، چگالی مولی و تنش بین سطحی اجزای مخلوط هستند. چون تنش سطحی سیال فوق بحرانی صفر است و از جایگذاری چگالی مولی با چگالی جرمی  $(g/cm^3)$  داریم.

$$\gamma_{mix} = \gamma_{polymer} \left( \frac{\rho_{mix}}{\rho_{polymer}} \right)^{\frac{1}{\nu}} (1 - w_{gas})^{\frac{1}{\nu}} \quad (49)$$

که  $w_{gas}$  کسر جرمی گاز جذب شده در بسپار در مرحله سیرسازی است. با محاسبه مقادیرهای کسر جرمی گاز جذب شده و چگالی جرمی مخلوط با مدل MFLG یا هر مدل حالت مناسب دیگری برای محلول بسپار - حلال در فشار بالا، تنش بین سطحی مخلوط به دست آمده و با استفاده از معادله‌های (۱۶)، (۱۷) و (۲۰) به ترتیب مقادیرهای شعاع بحرانی، انرژی بحرانی و نرخ هسته‌گذاری در شرایط دما و فشاری گوناگون محاسبه شده و تعداد هسته‌ها نیز با معادله زیر محاسبه شده‌اند.

$$N_{total} = \int_0^t J dt = \int_{P_{sat}}^{P_0} J \frac{dt}{dP/dt} \quad (50)$$

که  $P_0$  و  $P_{sat}$  به ترتیب فشار اشباع سازی و فشار محیط هستند. همچنین تعداد هسته‌ها به صورت آزمایشگاهی با استفاده از نتیجه‌های آزمون SEM و معادله زیر نیز محاسبه شده است.

$$N_f = \left( \frac{nM^{\frac{1}{\nu}}}{A} \right)^{\frac{1}{\nu}} \quad (51)$$

که  $n$  و  $M$  و  $A$  به ترتیب تعداد هسته‌ها در تصویر به دست آمده از آزمون SEM اسفنج، میزان بزرگنمایی و سطح مقطع تصویر هستند.

بر اساس نتیجه‌های تجربی، افزایش فشار و نرخ افت آن و کاهش دما هسته‌گذاری را بهبود بخشیده است. همچنین با استفاده از مدل MFLG، تغییرهای جذب گاز کربن دی‌اکسید در بسپار با فشار و دما، تغییرات تنش بین‌سطحی پلی‌متیل‌متاکریلات با دما و تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای آن با فشار بررسی شده که نتیجه‌های به دست آمده از انطباق مناسبی با نتیجه‌های آزمایشگاهی برخوردار است. مقایسه تعداد هسته‌ها به دست آمده از رابطه‌های (۵۰) و (۵۱) نشان دهنده تطابق قابل قبولی بین نتیجه‌های حالت نظری و آزمایشگاهی به ویژه در فشارهای بالاتر از ۲۰ مگاپاسکال است [۲۶]. بنابراین نتیجه‌های به دست آمده از این کار پژوهشی بیان‌گر آن است که در صورت محاسبه دقیق

و برای کار هسته گذاری داریم:

$$w\{\rho\} = \int_V \{ [f(r) - \mu_{old}] \rho(r) + \rho \} dr \quad (55)$$

معادله (۲-۳۲) کار شکل‌گیری نوسان چگالی با پروفایل  $\rho(r)$  در سیستم تک جزئی تحت شرایط هم دما و هم فشار که تمایزی بین توده وفاز جدید وجود ندارد، است [۱۱، ۱۲].  
کار هسته گذاری بحرانی  $w^*$ ، کار شکل‌گیری نوسان چگالی خاصی است:

$$w^* = w\{\rho^*\} \quad (56)$$

که

$$\left( \frac{\partial w\{\rho\}}{\partial \rho} \right)_{\rho=\rho^*} = 0 \quad (57)$$

$\rho^*(r)$  را از حل معادله (۵۷) می‌توان یافت.  
برای حل معادله‌های (۵۶) و (۵۷) تابع انرژی آزاد  $f(r)$  باید مشخص باشد. رایج‌ترین روش تعریف این تابع استفاده از توابع پتانسیل مولکولی است.

برای نخستین بار کاهن و هیلارد، از نظریه عاملیت چگالی برای بررسی هسته‌گذاری در سیالی دو جزئی که انرژی آزاد آن بر اساس مدل محلول منظم محاسبه شده بود، استفاده کردند. نتیجه‌های آن‌ها برای هسته‌های بحرانی با نتیجه‌های نظری کلاسیک هسته‌گذاری متفاوت بود که با نزدیک شدن به ناحیه ناپایدار، اندازه هسته‌ها بزرگ‌تر و انرژی هسته‌گذاری کاهش می‌یافت. از این نظریه تاکنون برای بررسی هسته‌گذاری در موردهای گوناگونی استفاده شده است. در برخی از پژوهش‌ها اثر اندازه و انحناى سطح هسته‌ها بر تنش بین سطحی با استفاده از این نظریه محاسبه و از نتیجه‌های آن در نظریه کلاسیک هسته‌گذاری استفاده شده است. همچنین انرژی هسته‌گذاری به صورت مستقیم محاسبه گردیده که به طور معمول مقادیر کمی‌تری نسبت به نظریه کلاسیک هسته‌گذاری به دست آمده است. از نظریه‌های بر پایه این دیدگاه نیز در محاسبه انرژی هسته‌گذاری اسفنج‌های بسپاری استفاده شده است. در این نظریه برای محاسبه انرژی هسته‌گذاری از مدل‌های مولکولی ساده‌ای همچون پتانسیل‌های کروی استفاده شده که این مدل قابلیت پیش‌بینی رفتار به نسبت پیچیده مواد مورد استفاده در آزمایش‌ها را ندارد. بنابراین از این نظریه فقط برای بررسی اثر عوامل مؤثر و دستیابی به شناخت از هسته‌گذاری و افزایش بازده آن استفاده شده و با نتیجه‌های آزمایشگاهی قابل مقایسه نیستند [۲۱، ۱۷-۲].

در نزدیکی یا درون ناحیه ناپایدار پیش‌بینی نمی‌کند. در نظریه کلاسیک هسته‌گذاری ویژگی‌های ترمودینامیکی هسته‌ها بر پایه ویژگی‌های ترمودینامیکی توده محاسبه و مرزی به طور کامل مشخص بین هسته و توده فرض می‌شود درحالی‌که در واقع برای هسته‌ها مرزی مشخص از نظر فیزیکی قابل پیگیری نیست. در این نظریه تنش بین‌سطحی بین توده و هسته ماکروسکوپی بوده و بر پایه مرزی صاف و بدون انحنا محاسبه می‌شود که موجب خطا می‌شود. در نتیجه برای رفع این چنین شبهه‌هایی، از نظریه عاملیت چگالی به عنوان برای مدل‌سازی هسته‌گذاری استفاده می‌شود [۵۴ - ۱۷، ۲۱].

در مکانیک آماری بین روش‌های ترمودینامیکی ماکروسکوپی و روش‌های بر پایه شبیه‌سازی میکروسکوپی، نظریه عاملیت چگالی روشی جدید برای مطالعه مواد است. در این روش، جزئیات مولکولی مواد در حدی که زمان محاسباتی منطقی و درک فیزیکی قابل قبولی ایجاد شود، به کار گرفته می‌شوند [۵۴].

در این نظریه، هسته‌گذاری به صورت نوسان موضعی چگالی در نظر گرفته شده و با حذف مرز مشخص بین فاز جدید و قدیم، انرژی آزاد سامانه بر اساس نوسان چگالی یا ترکیب درصد اجزا محاسبه می‌شود.

اگر  $\rho(r)$  چگالی مولکول‌ها در نقطه  $(x, y, z)$  با بردار مکان  $r(x, y, z)$  باشد در آن صورت ناهمگنی فضایی یا نوسان چگالی مولکولی در سامانه خواهیم داشت که سبب نوسان ویژگی‌های کمی نیز می‌شود. انرژی آزاد هلمهولتز موضعی بر واحد مولکول  $f$  تابعی از  $r$ ، چگالی و مشتق‌های آن است و انرژی آزاد سامانه در حالت دو فازی با معادله زیر بیان می‌شود:

$$f_v(\rho) = \int_V f(r) \rho(r) dr \quad (52)$$

که  $\rho(r) dr$  تعداد مولکول‌ها در یک حجم دیفرانسیلی بسیار کوچک  $dr = dx dy dz$  حول نقطه  $r$  است.  
برای انرژی آزاد گیبس داریم:

$$G_v = F_v + PV \quad (53)$$

معادله (۵۲) تابعی از تابع چگالی است. وقتی تابعی، تابعیتی از تابع دیگر داشته باشد به آن عاملیت می‌گویند.  
در نظریه کلاسیک هسته‌گذاری و عاملیت چگالی، کار هسته‌گذاری  $w$  به ترتیب تابعی از اندازه هسته و تابع چگالی است.

$$G_v\{\rho\} = \int_V [f(r) \rho(r) + \rho] dr \quad (54)$$

مشتق‌های معادله (۵۸) نسبت به توابع یاد شده، دسته‌ای از معادله‌های غیرخطی را به وجود آورده و به همراه معادله حالتی متناسب با سامانه بسپاری با روش قائم به ذات<sup>(۴)</sup> حل می‌شوند که انرژی سامانه دو فازی به دست می‌آید [۲،۲۲]. در ادامه به پژوهش‌هایی که از این نظریه برای بررسی پدیده هسته‌گذاری در محلول‌های بسپاری استفاده شده، پرداخته می‌شود.

مهم‌ترین علل ناهمخوانی نتیجه‌های نظریه کلاسیک هسته‌گذاری و آزمایشگاهی در نظر نگرفتن اثر کاهش اندازه سلول‌ها و انحناهای سطح مشترک بر تنش بین‌سطحی و همچنین خطا در محاسبه تفاوت انرژی حجمی هسته و توده (اختلاف فشار) است. نظریه SCFT مدلی میکروسکوپی، در برگیرنده درجه‌های آزادی مولکولی و جایگزینی برای نظریه کلاسیک هسته‌گذاری است. در نتیجه در اغلب مطالعه‌ها نتیجه‌های دو نظریه با یکدیگر مقایسه شده و در مورد علل میکروسکوپی ناتوانی پیش‌بینی درست نظریه کلاسیک هسته‌گذاری بحث می‌شود. همچنین به‌طور معمول نتیجه‌های این نظریه قابلیت مقایسه با نتیجه‌های آزمایشگاهی را نداشته و تنها به بررسی کیفی و روند عوامل مؤثر می‌پردازد [۲،۲۲].

ابتدا تنش بین‌سطحی و تفاوت انرژی حجمی با استفاده از SCFT محاسبه شده و سپس مقادیرهای به دست آمده در رابطه انرژی نظریه کلاسیک هسته‌گذاری جایگزین می‌شوند. استفاده از نظریه کلاسیک هسته‌گذاری به معنای پذیرش فرض‌های اولیه آن یعنی سطح مشترکی مشخص بین هسته و توده است. انرژی هسته‌گذاری به صورت مستقیم نیز از حل معادله (۵۸) که انرژی آزاد حبابی از حلال در زمینه بسپاری است، محاسبه می‌شود. با توجه به شکل ۷، نظریه کلاسیک هسته‌گذاری شعاع بحرانی و انرژی هسته‌گذاری بیشتری را محاسبه می‌کند. استفاده از نظریه SCFT قابلیت اعمال اثر انحناهای سطح مشترک در مقیاس مولکول‌های بسپاری را به وجود آورده و موجب اعمال اثر افزایش آرایش‌های<sup>(۵)</sup> مولکول‌های بسپاری (افزایش بی‌نظمی) و کاهش انرژی داخلی بر تنش بین‌سطحی و انرژی هسته‌گذاری شده و آن‌ها را کاهش می‌دهد. همچنین با کاهش اندازه سلول‌ها تفاوت نتیجه‌های دو نظری افزایش می‌یابد [۲۲].

در پژوهش دیگری از نظریه SCFT برای بررسی انرژی بحرانی هسته‌گذاری، اندازه بحرانی و چگالی سلول‌ها استفاده شده است.

اندازه به تقریب یکسان زنجیرهای بسپاری و وزن مولکولی بسیار بالای آن‌ها موجب شده تا جزئیات اتمی، نقش کوچکی نسبت به رفتار کلی آن‌ها در تعیین ویژگی‌های و شکل گیری نظریه‌های مشترک برای مدل‌سازی سامانه‌های بسپاری داشته باشند. ویژگی دیگر سامانه‌های بسپاری، تعدد آرایش فضایی که موجب تماس یک مولکول بسپار با صدها مولکول دیگر و کاهش اثر روابط بین مولکولی می‌شود، است. این ویژگی‌ها استفاده از نظریه‌های میدان متوسط را در مدل‌سازی و توصیف سامانه‌های بسپاری امکان‌پذیر نموده است [۵۲،۵۵].

نظریه میدان متوسط پرکاربرد SCFT با فرض‌های اصولی و قابل‌اعتماد برای مطالعه سطح مشترک در آمیزه‌های بسپاری، جذب بسپار در سطوح، جدایی میکرو فاز در کوبسپارهای دسته‌ای<sup>(۱)</sup> و جدایی فازی آمیزه‌ها و محلول‌های بسپاری استفاده می‌شود. این نظریه که بیان‌گر تغییرات انرژی آزاد محلول بسپاری با تغییرات ترکیب درصد بوده رقیبی برای نظریه عاملیت چگالی برای محاسبه انرژی هسته‌گذاری در اسفنج‌های بسپاری می‌باشد [۵۵،۵۶]. با استفاده از SCFT انرژی آزاد حبابی از سیال در محلول بسپاری و محلول بسپاری تک فاز به ترتیب با رابطه‌های زیر بیان می‌شوند:

$$F \equiv \frac{NF}{\rho_s k_B T V} = \quad (58)$$

$$-(1-\phi_s) \ln \left[ \frac{Q_p}{V(1-\phi_s)} \right] - \left( \frac{Q_s \alpha}{V \phi_s} \right) + \frac{1}{V} \left[ \text{dr} \left[ \chi N \phi_p(r) \phi_s(r) - w_s(r) \phi_s(r) - w_p(r) \phi_p(r) \right] \right]$$

که  $\phi_p(r)$  و  $\phi_s(r)$  به ترتیب کسرهای حجمی موضعی بسپار و حلال،  $(1-\phi_s)$  و  $\phi_s$  به ترتیب کسرهای حجمی کلی بسپار و حلال و  $Q_p$  و  $Q_s$  به ترتیب تابع ناحیه‌ای<sup>(۲)</sup> تک مولکول بسپار و حلال هستند. نسبت حجم مولکول حلال به مولکول بسپار با  $\alpha$ ، حجم یک سگمنت بسپار با  $\rho_s^{-1}$  و درجه پلیمریزاسیون با  $N$  نشان داده می‌شوند. پارامتر فلوری هاگینز  $\chi$  بیان‌گر میزان جدایی و ماهیت شیمیایی مولکول‌های حلال و بخش‌های<sup>(۳)</sup> بسپار بوده و به طور معکوس با دما متناسب است.  $w_{s,p}(r)$  بیان‌گر برهم‌کنش بین مولکول‌های حلال و بخش‌های بسپاری به ترتیب با دیگر مولکول‌های حلال و بخش‌های بسپاری و نوع میدان متوسط بودن نظریه SCF هستند.

(۱) Block

(۲) Partition function

(۳) Segment

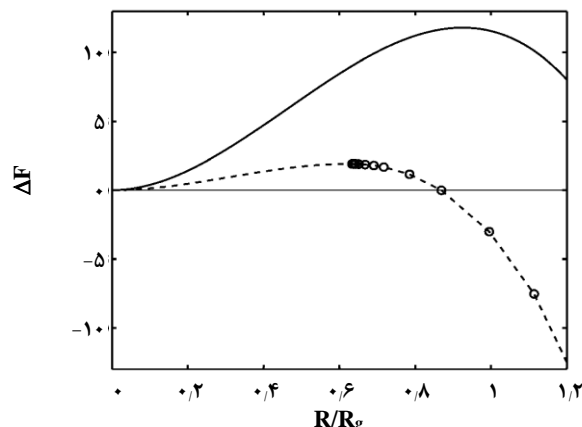
(۴) Self consistent

(۵) Conformation

اسفنج و کاهش اندازه سلول‌ها است، در نتیجه شناخت و بررسی نظریه‌های هسته‌گذاری و پی بردن به نقاط قوت و ضعف آن‌ها کمک شایانی به کنترل ساختار نهایی اسفنج‌های گرمانرم می‌کند. پدیده هسته‌گذاری در اسفنج‌های بسیاری از دیدگاه انتقال فازی درجه اول مولکول‌های حلال (گاز) در بستر بسیار مورد بررسی قرار می‌گیرد. نظریه کلاسیک هسته‌گذاری روش اصلی و اولیه بررسی پدیده هسته‌گذاری در انتقال‌های فازی درجه اول بوده است. مبنای رابطه‌های ترمودینامیک این نظریه وجود صفحه جداکننده بین دو توده تعادلی هسته و فاز اولیه می‌باشد که باعث به‌وجود آمدن ترم‌های تنش بین‌سطحی و اختلاف فشار بین آن‌ها می‌شود. محاسبه نکردن دقیق و صحیح این متغیرها، اعمال نکردن اثر زنجیرهای بسیاری بر انرژی آزاد سامانه و نبود اثر زمان و نرخ افت فشار از نقاط ضعف اصلی و علل ناهمخوانی نتیجه‌های این نظریه با نتیجه‌های آزمایشگاهی به شمار می‌روند.

در نظریه عاملیت چگالی فرض صفحه مشترک بین هسته و فاز اولیه و خطاهای ناشی از آن حذف می‌شود. در این نظریه، هسته‌گذاری به صورت نوسان موضعی چگالی در نظر گرفته شده، تفاوت و مرزی بین فاز اولیه و فاز قدیم وجود نداشته و انرژی آزاد سامانه براساس نوسان چگالی یا ترکیب درصد اجزا محاسبه می‌شود. از این نظریه در موردهای بسیاری برای بررسی پدیده هسته‌گذاری در انتقال فازی استفاده شده است. در برخی از پژوهش‌ها اثر اندازه و انحناى سطح هسته‌ها و شرایط آزمایش بر تنش بین سطحی با استفاده از این نظریه محاسبه و از نتیجه‌های آن در نظریه کلاسیک هسته‌گذاری استفاده شده است. همچنین انرژی هسته‌گذاری به صورت مستقیم محاسبه شده که به طور معمول مقدارهای کم‌تری نسبت به نظریه کلاسیک هسته‌گذاری به دست آمده است. البته نتیجه‌های این نظریه با نتیجه‌های آزمایشگاهی مقایسه نشده و از آن برای بررسی هسته‌گذاری در مقیاس‌های مولکولی استفاده می‌شود.

نظریه میدان متوسط SCFT که بیان‌گر تغییرهای انرژی آزاد محلول بسیاری با تغییرهای ترکیب درصد می‌باشد، قابلیت اعمال اثر انحناى سطح مشترک در مقیاس مولکول‌های بسیاری را به‌وجود آورده و از آن برای بررسی بحرانی هسته‌گذاری، اندازه بحرانی و چگالی سلول‌ها استفاده می‌شود. اما SCFT روش مناسبی برای پیش‌بینی نتیجه‌های نظری و مقایسه آنها با نتیجه‌های آزمایشگاهی نبوده و تنها شرایط دستیابی به اسفنجی با ساختار دلخواه را به صورت نظری و کیفی بررسی می‌کند.



شکل ۷- تغییر انرژی هسته‌گذاری دو نظریه کلاسیک هسته‌گذاری (CNT) و SCF.

هدف اصلی آن دستیابی به مسیر آزمایشگاهی ساخت اسفنجی با کیفیت بالا شامل ویژگی‌هایی همچون کوچکترین اندازه ممکن هسته، بیش‌ترین مقدار مساحت بین‌سطحی و هسته‌هایی بدون زنجیرهای بسیاری می‌باشد که با تغییر مقدارهای ورودی، اثر آن‌ها را بر روی ویژگی‌های یاد شده بررسی نموده است. از آنجایی که SCFT نظریه‌ای بر پایه مکانیک آماری تعادلی بوده و اطلاعاتی راجع به سینتیک هسته‌گذاری نمی‌دهد، روش مناسب پیش‌بینی نتیجه‌های نظری و مقایسه آن‌ها با نتیجه‌های آزمایشگاهی نبوده و تنها شرایط دستیابی به اسفنجی با ساختار ایده‌آل از نظر نظری و کیفی را بررسی می‌کند. همچنین این نظریه بیش‌ترین چگالی سلولی قابل دستیابی را به صورت نظری برای شرایط گوناگون محاسبه کرده و مقدار دقیق و واقعی آن را پیش‌بینی نمی‌کند. اطلاعات به دست آمده از آن برای تحلیل مولکولی، شناخت عمیق‌تر پدیده هسته‌گذاری، مشخص نمودن مسیر و بازه شرایط آزمایش‌ها و کاهش تعداد آن‌ها استفاده می‌شود [۲].

## نتیجه‌گیری

با رخداد پدیده فراسیر شدگی در محلول‌های بسیاری دارای گاز فوق بحرانی و بسیار گرمانرم و ایجاد اختلاف پتانسیل شیمیایی، مولکول‌ها به صورت موضعی کنار یکدیگر قرار گرفته و نوسانی از چگالی و انرژی ایجاد می‌شود که در صورت غلبه بر سدی از انرژی، انرژی آزاد سیستم کاهش یافته و ناحیه‌های پایداری از فاز جدید در فاز اولیه یا قدیمی شکل گرفته و هسته‌گذاری روی می‌دهد. مرحله هسته‌گذاری عاملی کنترل‌کننده در ساختار نهایی



تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۴/۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱/۲۱

## مراجع

- [1] Colton J.S., Suh N.P., [The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additives. Part I. Theoretical Considerations](#), *Polym. Eng. Sci.*, **27**:485-492 (1987).
- [2] Kima Y., Park C.B., Chen P., Thompson R.B., [Towards Maximal Cell Density Predictions for Polymeric Foams](#), *Polym.*, **52**:5622-5629 (2011).
- [3] Janani H., 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).
- [4] Maghsoud Z., Famili M.H.N., Madaeni S.S., [Phase Diagram Calculations of Water/Tetrahydrofuran/Poly\(vinyl chloride\) Ternary System Based on a Compressible Regular Solution Model](#), *I.P.J.*, **19**:581-588 (2010).
- [5] Enayati M.S., Famili M.H.N., Janani H., [Production of Polystyrene Open-Celled Microcellular Foam in Batch Process by Supercritical CO<sub>2</sub>](#), *Iran. J. Polym. Sci. Tech. (Persian)*, **23**:223-234 (2010).
- [6] Enayati M.S., Famili M.H.N., Janani H., [Open-Celled Microcellular Foaming and the Formation of Cellular Structure by a Theoretical Pattern in Polystyrene](#), *I.P.J.*, **22**:417-428 (2013).
- [7] Gutierrez C., Rodriguez J.F., Gracia I., [Development of a Strategy for the Foaming of Polystyrene Dissolutions in scCO<sub>2</sub>](#), *J. Supercrit. Fluids*, **76**:126-134 (2013).
- [8] Liu T., Li D., Zhao L., [Manipulation of Polymer Foam Structure Based on CO<sub>2</sub>-Induced Changes in Polymer Fundamental Properties](#), *Particuology*, **8**:607-612 (2010).
- [9] Baoa M.B., Liua T., Zhao L., [A Two-Step Depressurization Batch Process for the Formation of Bi-Modal Cell Structure Polystyrene Foams Using scCO<sub>2</sub>](#), *J. Supercrit. Fluids*, **55**:1104-1114 (2011).
- [10] Tomasko D.L., Burley A., [Development of CO<sub>2</sub> for Polymer Foam Applications](#), *J. Supercrit. Fluids*, **47**:493-499 (2009).
- [11] Kashchiev D., "Nucleation: Basic Theory with Applications", Butterworth-Heinemann, UK (2000).
- [12] Vehkamäki H., "Classical Nucleation Theory in Multicomponent Systems", Springer, Finland (2006).
- [13] Merikanto J., Lauri A., Vehkama H., [Origin of the Failure of Classical Nucleation Theory: Incorrect Description of the Smallest Clusters](#), *Phys. Rev. Lett.*, **98**:145702-145706 (2007).
- [14] Goel S.K., Beckman E.J., [Generation of Microcellular Polymeric Foams Using Supercritical Carbon Dioxide. I: Effect of Pressure and Temperature on Nucleation](#), *Polym. Eng. and Sci.*, **34**:1137-1147 (1994).

- [15] Han J.H., Han C.D., [Bubble Nucleation in Polymeric Liquids. II. Theoretical Considerations](#), *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **28**: 743-761 (1990).
- [16] Kima Y., Park Ch.B., Chen P., Thompson R.B., [Maximal Cell Density Predictions for Compressible Polymer Foams](#), *Polym.*, **54**: 841-845 (2013).
- [17] Talreja M., "Towards Understanding Interfacial Phenomena in Polymer-CO<sub>2</sub> Systems", PhD Thesis, USA, The Ohio State University (2010).
- [18] Talreja M., Kusaka I., Tomasko D.L., [Density Functional Approach for Modeling CO<sub>2</sub> Pressurized Polymer Thin Films in Equilibrium](#), *J. Phys. Chem.*, **130**: 084902-084907 (2009).
- [19] Ghosh S. and Ghosh S.K., [Density Functional Theory of Size-Dependent Surface Tension of Lennard-Jones Fluid Droplets Using a Double Well Type Helmholtz Free Energy Functional](#), *J. Phys. Chem.*, **135**: 124710-124718 (2011).
- [20] Ghosh S., Ghosh S.K., [Homogeneous Nucleation in Vapor-Liquid Phase Transition of Lennard-Jones Fluids: A Density Functional Theory Approach](#), *J. Phys. Chem.*, **134**: 024502-024510 (2011).
- [21] Parra I.E., Graa J.C., [Influence of the Attractive Pair-Potential in Density Functional Models of Nucleation](#), *The J. Phys. Chem.*, **132**:034702-034711 (2010).
- [22] Kima Y., Park C.B., Chen P., Thompson R.B., [Origins of the Failure of Classical Nucleation Theory for Nanocellular Polymer Foams](#), *Soft. Matter.*, **7**:7351-7358 (2011).
- [23] Kiran E., [Foaming Strategies for Bioabsorbable Polymers in Supercritical FLuid Mixtures. Part II. Foaming of poly\( \$\epsilon\$ -caprolactone-co-lactide\) in Carbon Dioxide and Carbon Dioxide + Acetone Fluid Mixtures and Formation of Tubular Foams Via Solution Extrusion](#), *J. Supercrit. Fluids*, **54**: 308-319 (2010).
- [24] Han J.H., Han C.D., [Bubble Nucleation in Polymeric Liquids. I. Bubble Nucleation in Concentrated Polymer Solutions](#), *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **28**: 711-741 (1990).
- [25] Han J.H., Han C.D., [Bubble Nucleation in Polymeric Liquids. II. Theoretical Considerations](#), *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **28**: 743-761 (1990).
- [26] Ott B.A., Caneba G., [Solubility of Supercritical CO<sub>2</sub> in Polystyrene during Foam Formation via Statistical Associated Fluid Theory \(SAFT\) Equation of State](#), *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, **9**:411-426, (2010).
- [27] Kasturirangan A., Teja A.S., [Correlation of Cloud Points in CO<sub>2</sub> Fluorinated Polymer Systems](#), *J. Chem. Eng. Data.*, **55**: 4385-4389 (2010).
- [28] Yuan Y., Teja A.S., [Extension of a Compressible Lattice Model to CO<sub>2</sub> + Cosolvent + Polymer Systems](#), *J. Supercrit. Fluids*, **55**:358-362 (2010).
- [29] Kasturirangan A., Koh C.A., Teja A.S., [Glass-Transition Temperatures in CO<sub>2</sub> Polymer Systems: Modeling and Experiment](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**:158-162 (2011).
- [30] Xiong Y. and Kiran E., [Kinetics of pressure-Induced Phase Separation \(PIPS\) in Polystyrene + Methylcyclohexane Solutions at High Pressure](#), *Polym.*, **41**:3759-3777 (2000).

- [31] Mortezaie M., Famili M.H.N., Kokabi M., [Influence of the Particle size on the Viscoelastic Glass Transition of Silica-Filled Polystyrene](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**: 969-975 (2010).
- [32] Zakian S.E, Famili M.H.N., Ako M., [Heterogeneous Nucleation in Batch Foaming of Polystyrene in Presence of Nanosilica as a Nucleating Agent](#), *Iran. J. Polym. Sci. Tech. (persian)*, **25**:231-240 (2012).
- [33] Famili M.H.N., Janani H., Enayati M.S., [Foaming of a Polymer–Nanoparticle System: Effect of the Particle Properties](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**:2847-2856 (2011).
- [34] Mortezaie M., Famili M.H.N., Kalae M.R., [Effect of Immobilized Interfacial Layer on the Maximum Filler Loading of Polystyrene/Silica Nanocomposites](#), *J. Reinfo. Plas. and Compo.*, **30**:593-599 (2011).
- [35] Hwang S.S., Peming P.H., [Effects of Silica Particle Size on the Structure and Properties of Polypropylene/Silica Composites Foams](#), *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**: 1377–1383 (2013).
- [36] Zeng ch., Hossieny N., Wang B., [Morphology and Tensile Properties of PMMA Carbon Nanotubes Nanocomposites and Nanocomposites Foams](#), *Compos. Sci. Technol.*, **82**:29–37 (2013).
- [37] Costeux S., Zhu L., [Low Density Thermoplastic Nanofoams Nucleated by Nanoparticles](#), *Polym.*, **54**:2785-2795 (2013).
- [38] Soares F.A., Nachtigall S.M, [Effect of Chemical and Physical Foaming Additives on the Properties of PP/Wood Flour Composites](#), *Polym. Test.*, **32**:640-646 (2013).
- [39] Nofar M.R., Tabatabaei A.R., Park C.B., [Effects of Nano-/Micro-Sized Additives on the Crystallization Behaviors of PLA and PLA/CO<sub>2</sub> Mixtures](#), *Polymer*, **54**:2382-2391 (2013).
- [40] Goren K., Chen L., Ozisik R., [Influence of Nanoparticle Surface Chemistry and Size on Supercritical Carbon Dioxide Processed Nanocomposite Foam Morphology](#), *J. Supercrit. Fluids*, **51**:420-427 (2010).
- [41] Salerno A., Maioc E., Iannace S., Netti P.A., [Solid-State Supercritical CO<sub>2</sub> Foaming of PCL and PCL-HA Nano-Composite: Effect of Composition, Thermal History and Foaming Process on Foam Pore Structure](#), *J. Supercrit. Fluids*, **58**:158-167 (2011).
- [42] Thanh V., Duchet J., Gerard J., [Processing of Nanocomposite Foams in Supercritical Carbon Dioxide. Part I: Effect of Surfactant](#), *Polym.*, **51**:3436–3444 (2010).
- [43] Gang Z.C., [Irreversible Thermodynamics of Nucleation](#), *J. Coll. Int. Sci.*, **124**: 262-268 (1988).
- [44] Zeng ch., Hossieny N., Wang B., [Synthesis and Processing of PMMA Carbon Nanotube Nanocomposite Foams](#), *Polym.*, **51**:655–664 (2010).
- [45] Chen L., Ozisik R., Schadler L.S., [The Influence of Carbon Nanotube Aspect Ratio on the Foam Morphology of MWNT/PMMA Nanocomposite Foams](#), *Polymer*, **51**:2368-2375 (2010).
- [46] Kim S.G., Siu N.L., Chul B.P., Sain M., [The Effect of Dispersed Elastomer Particle Size on Heterogeneous Nucleation of TPO with N<sub>2</sub> Foaming](#), *Chem. Eng. Sci.*, **66**:3675-3686 (2011).

- [47] Riahihnezhad M., Ghasemi I., Karrabi M., 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. Composite.*, **31**:1808–1816 (2010).
- [48] Ghasemi I., Farsheh A.T., 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. Addit. Techn.*, **18**:161-167 (2012).
- [49] Zakian S.E, Famili M.H.N., Ako M., [Controlling Foam Morphology of Polystyrene via Surface Chemistry, Size and Concentration of Nanosilica Particles](#), *J. Mate. Sci.*, **49**:6225-6239 (2014).
- [50] Liao X., Yaogai G.L., C.B. Park, Chen P., [Interfacial Tension of Linear and Branched PP in Supercritical Carbon Dioxide](#), *J. Supercrit. Fluids*, **55**:386–394 (2010).
- [51] Tsvintzelis I., Angelopoulou A.G., Panayiotou C., [Foaming of Polymers with Supercritical CO<sub>2</sub>: An experimental and Theoretical Study](#), *Polymer*, **48**:5928-5939 (2007).
- [52] Panayiotou C., Pantoula M., Stefanis E., Tsvintzelis I., [Nonrandom Hydrogen-Bonding Model of Fluids and Their Mixtures. 1. Pure Fluids](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**:6592-6606 (2004).
- [53] Panayiotou C., Tsvintzelis I., Economou I.G., [Nonrandom Hydrogen-Bonding Model of Fluids and Their Mixtures. 2. Multicomponent Mixtures](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**:2628-2636 (2007).
- [54] Oxtoby D.W., [Density functional Methods in the Statistical Mechanics of Materials](#), *Annu. Rev. Mater. Res.*, **32**:39-52 (2002).
- [55] Schmelzer J.W.P., [Comments on the Nucleation Theorem](#), *J. Colloid Interface Sci.* **242**:354–372 (2001).
- [56] Oxtoby D.W., [Density Functional Methods in the Statistical Mechanics of Materials](#), *Annu. Rev. Mater. Res.*, **32**:39-52 (2002).