

Characterization of Phase Separation in Polymer Blends

Sanaz Babadi, Mohammad Barmar, Shervin Ahmadi
Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 8 November 2015, Accepted: 1 October 2016

Abstract

Polymers are widely used in different industries because of their wide range of applications. The use of polymer combinations as blends is common because one single polymer alone does not provide the desired properties required for some specific applications. There are two methods for preparation of polymer combinations: chemical (copolymerization) and physical (blending). Polymer combination leads to better performance, physical and mechanical properties while it reduces the cost effectively. Mixing of polymers is usually difficult because the entropy of mixing is low, and induces phase separation in polymer blend. The properties of polymer blends are affected through phase separation. The properties of polymer blends are associated with their morphology and affected by the miscibility of components and phase separation mechanism. Phase separation in polymer blends can be explained by a combination of kinetic and thermodynamic effects. The physical origin of phase separation is due to fluctuations that include different mechanisms such as nucleation, diffusion, growth and coalescence. So it is of utmost importance to know the governing mechanisms and the factors affecting the phase separation. There are many ways to identify this phenomenon, among them the rheological measurements are the best. This article provides a comprehensive view of the field of phase separation in the polymer blends, the dominant mechanisms, the effective parameters and the methods of determining the phenomenon.

Keywords

blend,
entropy,
phase separation,
mechanism,
rheology

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.barmar@ippi.ac.ir

بسیار ش

فصلنامه علمی-ترویجی

سال هفتم، شماره ۱

صفحه ۱۲۵-۱۱۴، ۱۳۹۶

ISSN: 2252-0449

شناسایی جدایی فاز در آمیخته‌های پلیمری

ساناز بابادی، محمد برمر، شروین احمدی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۴/۸/۱۷، پذیرش: ۱۳۹۵/۷/۱۰

در سال‌های اخیر، پلیمرها به دلیل کاربردهای گسترده و متنوع در صنایع مختلف، بسیار استفاده شده‌اند. از آنجا که پلیمرها به‌تنهایی خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوبی برای بسیاری از کاربردها ندارند، معمولاً از ترکیب آن‌ها با یکدیگر استفاده می‌شود. این عمل می‌تواند به طور فیزیکی (آمیخته‌سازی) یا شیمیایی (کوپلیمرشدن) انجام شود. این کار به بهبود خواص، افزایش کارایی و کاهش هزینه‌ها منجر می‌شود. اختلاط پلیمرها به دلیل وجود زنجیرهای بلند در ساختار آن‌ها از نظر آنتروپی نامطلوب است و جدایی فاز برای آمیخته‌های پلیمری مشاهده می‌شود. جدایی فاز در پلیمر بر خواص نهایی محصول تولید شده اثرگذار است. اصولاً خواص آمیخته‌های پلیمری به شکل‌شناسی آن‌ها مرتبط است که وابسته به امتزاج‌پذیری اجزا و سازوکار جدایی فاز است. جدایی فاز در آمیخته‌های پلیمری ترکیبی از سینتیک و ترمودینامیک است. منشأ فیزیکی جدایی فاز به طور عمده وابسته به مقدار نوسانات است که شامل سازوکارهای مختلف مانند هسته‌گذاری، نفوذ، رشد و انعقاد است. بنابراین شناخت این پدیده، سازوکارهای حاکم و عوامل مؤثر بر آن از اهمیت زیادی برخوردار است. روش‌های مختلفی برای شناسایی این پدیده وجود دارند که در میان آن‌ها اندازه‌گیری‌های رئولوژی حائز اهمیت است. در این مقاله سعی شده است تا به طور کلی فرایند جدایی فاز آمیخته‌های پلیمری، سازوکارهای غالب، عوامل مؤثر بر آن و روش‌های تشخیص این پدیده مرور شود.

چکیده



ساناز بابادی



محمد برمر



شروین احمدی

واژگان کلیدی

آمیخته،
آنتروپی،
جدایی فاز،
سازوکار،
رئولوژی

مقدمه

در مخلوط‌های پلیمری داشتن اطلاعات دقیق از جدایی فاز بسیار حائز اهمیت است. عامل منحصر به فرد مؤثر بر امتزاج‌پذیری پلیمرها وزن مولکولی زیاد آنهاست. در وزن‌های مولکولی کم مخلوط، مهم‌ترین عامل برای ایجاد امتزاج‌پذیری سهم آنتروپی ترکیبی است. آنتروپی اختلاط برای زوج پلیمری به دلیل طولانی بودن زنجیر هر پلیمر کمتر است که ناشی از وزن مولکولی زیاد آنهاست. طبق معادله انرژی آزاد گیبس ($\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$) تغییرات آنتروپی (ΔG_m) برای اختلاط مطلوب است، ولی چون نسبت به تغییرات مثبت آنتالپی (ΔH_m) خیلی کمتر است، تغییرات انرژی آزاد گیبس منفی خواهد بود. همین موضوع موجب تمایل پلیمرها به امتزاج‌ناپذیری می‌شود [۱، ۲].

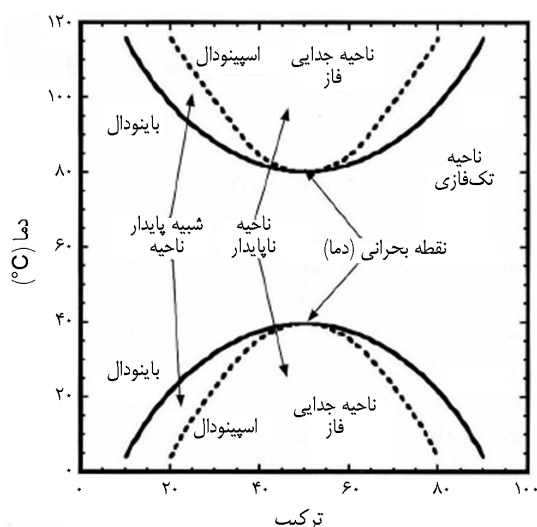
اصولاً خواص آمیخته‌های پلیمری مربوط به شکل‌شناسی آنهاست. شکل‌شناسی سامانه‌ها نیز وابسته به امتزاج‌پذیری اجزا، سازوکار و سینتیک جدایی فاز است. در برخی کاربردها، بهبود خواص مکانیکی، مانند چقرمگی ضربه، نیازمند آگاهی از شکل‌شناسی جدایی فاز است. درحالی‌که در سایر موارد، نظیر بهبود فرایندپذیری، از آمیخته امتزاج‌پذیر استفاده می‌شود [۳]. جدایی فاز آمیخته‌های پلیمری ترکیبی از سینتیک و ترمودینامیک است [۴]. منشأ فیزیکی جدایی فاز به طور عمده وابسته به مقدار نوسانات است. جدایی فاز شامل سازوکارهای مختلف، مانند هسته‌گذاری، نفوذ، رشد و انعقاد است [۵]. ساختار پلیمرها، نظم فضایی، شاخه‌ای شدن، وزن مولکولی، فشار، تاریخچه گرمایی و پرکننده از جمله عوامل مؤثر بر رفتار فاز پلیمرها هستند [۴].

در این مطالعه، ابتدا سازوکارهای جدایی فاز و زبردگی و در ادامه اثر نانوذرات به عنوان عامل مؤثر بر رفتار فاز و روش‌های تشخیص جدایی فاز بررسی می‌شود.

سازوکارهای جدایی فاز

نواحی فازی شامل دو ناحیه همگن و ناهمگن هستند. در ناحیه همگن سامانه پایدار بوده و انرژی آزاد کمترین مقدار را دارد. در ناحیه ناهمگن، انرژی آزاد گیبس سامانه کاملاً مخلوط نشده، کمتر از انرژی آزاد سامانه همگن است. این ناحیه شامل دو بخش شبه‌پایدار و ناپایدار است (شکل ۱) [۲، ۳]. سازوکارهای جدایی فاز، هسته‌گذاری و رشد و تجزیه اسپینودال هستند.

در ناحیه شبه‌پایدار با شروع جدایی فاز، انرژی آزاد سامانه افزایش می‌یابد. بنابراین، جدایی فاز نمی‌تواند به طور خودبه‌خود پیش رود. این مرحله با هسته‌گذاری و رشد پیش می‌رود. ناحیه دوم درون



شکل ۱ - منحنی‌های باینودال، اسپینودال و نقطه بحرانی در منحنی فازی آمیخته پلیمری دوتایی [۲].

ناحیه بین دو فاز قرار گرفته است. در این ناحیه، انرژی آزاد از راه فرایند عدم اختلاط کاهش می‌یابد. اگر جدایی فاز در این شرایط رخ دهد، تجزیه اسپینودال با فازهای پیوسته انجام می‌شود. هر دوی این سازوکارها در سه مرحله ابتدایی، میانی و نهایی اتفاق می‌افتند. در سازوکار اول، تکامل تدریجی جدایی فاز به وسیله مقدار نوسانات موضعی انجام می‌گیرد. در ناحیه اسپینودال، مقدار نوسانات نامستقر است و جدایی فاز خودبه‌خود و به شکل تجزیه اسپینودال رخ می‌دهد. در ناحیه شبه‌پایدار برای آغاز جدایی فاز باید سازوکار فعال‌سازی وجود داشته باشد، ولی در ناحیه ناپایدار جدایی فاز به طور خودبه‌خود آغاز می‌شود و نیازی به راه‌اندازی نیست. مخلوط شبه‌پایدار با سازوکار هسته‌گذاری و رشد دچار جدایی فاز می‌شود [۳]. هسته‌ها با افزایش مقدار یکی از اجزای آمیخته در محیط همگن ظاهر می‌شوند. اگر گرانشی به اندازه کافی زیاد باشد، سامانه با کاهش دما یکنواخت می‌ماند. با ورود به ناحیه ناپایدار ترمودینامیکی که دارای نوسانات کوچک با طول موج معین است، مقدار طول موج‌ها متغیر می‌شود. در این شرایط، فرایند جدایی فاز تجزیه اسپینودال است.

انتقالات ناشی از تجزیه اسپینودال خارج از ناحیه تعادل اتفاق می‌افتند. تجزیه اسپینودال فرایندی بازگشت‌ناپذیر است. در این سازوکار، انتقال از راه نفوذ انجام نمی‌شود، بلکه با نوسانات محلی در مقدار فازها رخ می‌دهد [۶]. تجزیه اسپینودال با فرایندی پیوسته اتفاق می‌افتد، بنابراین انرژی آزاد باید از فازی به فاز دیگر منتقل شود [۷]. تفاوت‌های سازوکارهای مختلف جدایی فاز در جدول ۱ و شکل ۲ ارائه شده است [۸، ۹].

جدول ۱- تفاوت سازوکارهای هسته‌گذاری و رشد و تجزیه اسپینودال طی جدایی فاز هم‌دما [۸].

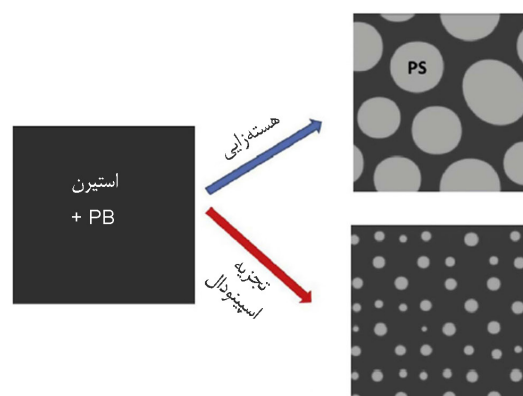
تجزیه اسپینودال	هسته‌گذاری و رشد
تغییرات پیوسته هر دو جریان با زمان تا هنگام رسیدن به مقادیر تعادلی وجود دارد.	ترکیب فاز دوم با زمان در دمای ثابت متغیر است.
فصل مشترک بین فازها ابتدا خیلی پراکنده است و در نهایت واضح می‌شود.	فصل مشترک بین فازها همیشه با وضوح یکسان رشد می‌کند.
توزیع فاز دوم در اندازه و موقعیت با فضاهای هندسی مشخص می‌شود.	تمایل به توزیع تصادفی اندازه و موقعیت در ماتریس وجود دارد.
تمایل به جدایی فاز دوم به شکل غیرکروی با پیوستگی زیاد است.	تمایل به جدایی فاز دوم به شکل قطره‌های کروی با پیوستگی کم است.

پدیده زبرشدگی

زبرشدگی فرایند افزایش اندازه ذرات فاز پراکنده است که در این حالت، مقدار و کسر حجمی دو فاز ثابت هستند. نیروی محرکه برای زبرشدگی، کاهش سطح داخلی یا انرژی بین‌سطحی است. سازوکارهای رسیدن استوالد (Ostwald ripening)، و انعقاد برای زبرشدگی در نظر گرفته شده است [۱۰]. Buckley و Abhijit برای اولین بار زبرشدگی را در آمیخته‌های پلیمری با در نظر گرفتن هر دو سازوکار انعقاد و رسیدن استوالد بررسی کردند. سازوکار زبرشدگی با کنترل ترکیب آمیخته می‌تواند از انعقاد به رسیدن استوالد تبدیل شود [۱۱].

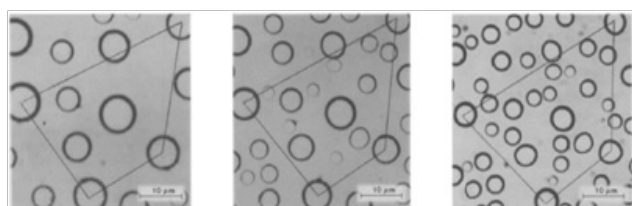
نظریه استوالد

پدیده رسیدن استوالد (تبخیر-چگالش)، رشد تدریجی ذرات بزرگ‌تر با مصرف ذرات کوچک‌تر از راه نفوذ مولکولی است



شکل ۲- دو سازوکار جدایی فاز، هسته‌زایی نیازمند دانه‌های کوچکی از فاز پراکنده پلی‌استیرن (PS) و ترکیبی از سامانه در ناحیه شبه‌پایدار باینودال است. تجزیه اسپینودال به دانه نیاز ندارد، اما سامانه باید در ناحیه اسپینودال با انرژی زیاد قرار گیرد [۹].

[۱۱، ۱۲]. طی رسیدن استوالد قطره‌های کوچک‌تر حل می‌شوند و قطره‌های بزرگ‌تر رشد می‌کنند. در این فرایند، مرکز جرم ذرات ساکن است و تبخیر باعث ناپدید شدن کوچک‌ترین قطره‌ها می‌شود [۱۳، ۱۴]. این نوع زبرشدگی از اختلاف در ماتریس ناشی می‌شود که وابسته به شعاع ذرات (r) است. برای هر ترکیب ماتریس، ذراتی با شعاع بحرانی r_c وجود دارند. ابعاد چنین ذراتی به دلیل اینکه هیچ گرادیان محلی نزدیک آن‌ها وجود ندارد، تغییری نمی‌کند. گرادیان منفی نزدیک سطح مشترک ذرات کوچک‌تر ($r < r_c$) و گرادیان مثبت نزدیک ذرات بزرگ‌تر ($r > r_c$) وجود دارد. این تفاوت‌ها موجب انتقال نفوذی از ذرات کوچک‌تر به بزرگ‌تر می‌شود [۱۱]. در سامانه‌های با پراکندگی زیاد، ابعاد ذرات بزرگ‌تر با مصرف ذرات کوچک‌تر افزایش می‌یابد. اندازه ذرات کوچک‌تر تا وقتی کاهش می‌یابد که کاملاً ناپدید شوند در مرحله بعد، تفاوت در اندازه ذرات بزرگ‌تر اتفاق می‌افتد (شکل ۳). طبق برخی نظریات، فرایند رسیدن استوالد با ادغام همه ذرات کامل می‌شود، اما در عمل این اتفاق رخ نمی‌دهد. این موضوع به دلیل کاهش درخور توجه سرعت فرایند در اثر افزایش میانگین اندازه ذرات است [۱۵]. میانگین اندازه ذرات با زمان به شکل $r \sim Kt$ افزایش می‌یابد. K ثابت زبرشدگی است و



شکل ۳- پدیده رسیدن استوالد ۲، ۱-دی‌کلرواتان در آب که رشد قطره‌ها از چپ به راست نشان داده شده است. قطره‌ها روی صفحه شیشه‌ای ثابت شده‌اند [۱۵].

برای تعیین سرعت انعقاد و رسیدن استوالد محاسبه می‌شود. انعقاد در آمیخته‌هایی مطلوب است که ماتریس آن‌ها دارای گرانیوی کم باشد. فرایند رسیدن استوالد هنگامی غالب است که انحلال‌پذیری و نفوذپذیری جزء کمتر در ماتریس زیاد باشد [۸،۱۱].

کسر حجمی بیشتر فاز پراکنده به شکل‌گیری قطره‌های بزرگ‌تر طی جدایی فاز منجر می‌شود [۱۶]. صرف‌نظر از سازوکار، جدایی فاز با تغییرات جزئی در مقدار فازها تا نزدیک مقادیر تعادل ادامه می‌یابد. فرایند جدایی فاز از راه عدم توازن بین مقادیر توده و تعادل پیش می‌رود. وقتی تعادل واقعی به دست آمد انرژی آزاد اضافی سطح، بیشتر از انرژی بین‌سطحی است. این موضوع ممکن است با کاهش نسبت سطح داخلی به حجم انجام شود. بنابراین، محدوده اندازه ذرات در اثر زبرشدگی کاهش می‌یابد، درحالی که مقدار و کسر حجمی ثابت هستند. جدایی فاز تا نقطه‌ای رخ می‌دهد که کسر حجمی و مقدار فازها در وضعیت تعادل یا نزدیک آن باشند [۱۱].

فرایند انعقاد

در فرایند انعقاد، ذرات فاز پراکنده درون ماتریس حرکت کرده و با یکدیگر برخورد می‌کنند تا ذرات بزرگ‌تر تشکیل شوند. در آزمایش‌های انجام شده توسط Smoluchowski مشخص شد، حرکت ذرات با حرکت‌های براونی تصادفی در فاز ماتریس انجام می‌گیرد و فقط حرکت‌های دوتایی در نظر گرفته می‌شوند [۱۳،۱۴]. انعقاد، وابستگی زیادی به تحرک سطح مشترک دارد. تحرک فصل مشترک در سامانه‌های پلیمری زیاد است. افزایش فعال‌کننده سطح مانند کوپلیمر دسته‌ای از هر دو جزء می‌تواند تحرک القایی بین‌سطحی را افزایش دهد. این موضوع موجب کاهش انعقاد می‌شود. براساس نتایج پژوهش‌های Mirabella پیش‌بینی می‌شود، عامل زبرشدگی از راه انعقاد، حرکت براونی است. در حرکت براونی، ذرات از راه تغییر موقعیت نسبی حرکت می‌کنند. اطلاعات به دست آمده نشان داد، ضریب نفوذ مولکولی سامانه، عامل مؤثری در تعیین اهمیت یکی از سازوکارها بر دیگری است. ضریب نفوذ کلی سامانه دو مرتبه بزرگ‌تر از ضریب نفوذ همه ذرات است [۱۷].

وقتی یک قطره به دو نیمه تقسیم می‌شود، اگر اندازه قطره فقط کمی بیش از بیشینه پایدار شود، انعقاد‌های تکرار شده حالت شکست را تغییر می‌دهند. آن‌ها به شکل نخ‌مانند کشیده شده و از راه رشد موج‌های ریلی به خط‌هایی از قطره‌ها تبدیل می‌شوند. وقتی کسر حجمی و احتمال انعقاد این گونه باشد، نواحی گسترش یافته می‌توانند پیش از اینکه به شکست برسند، منعقد شوند [۱۱].

برای سامانه‌های با گرانیوی مذاب کمتر، سازوکار انعقاد اهمیت بیشتری دارد. همچنین، کاهش امتزاج‌پذیری فاز زبرشده در فاز ماتریس، اهمیت انعقاد را بیشتر می‌کند. اثر متقابل این دو سازوکار و پارامترهای مؤثر بر اهمیت اثرگذاری سازوکار بر دیگری، به طور جزئی‌تر توسط Crist و Nesarik بررسی شده است [۱۱].

اثر نانوذرات بر رفتار فازی

در اثر افزودن نانوذرات به ماتریس پلیمری، رفتار فازی ممکن است، پیچیده شود. این پیچیدگی ناشی از تغییر شکل منحنی فازی، تغییر عامل برهم‌کنش بین دو جزء و افزایش یا کاهش دمای جدایی فاز است. پرکننده‌ها تنها شکل منحنی فازی را تغییر نمی‌دهند، بلکه موجب تغییر در سیستیک جدایی فاز می‌شوند [۱۸،۱۹]. فرایند جدایی فاز در مجاورت نانوذرات آهسته‌تر می‌شود. ذرات، تحرک درشت‌مولکول‌ها را کاهش می‌دهند. در واقع، در اثر استفاده از نانوذرات شبکه جامد سه‌بعدی شکل می‌گیرد. این شبکه سه‌بعدی می‌تواند قطره‌ها را به دام اندازد یا مانع حرکت آن‌ها شود و بدین ترتیب از انعقاد جلوگیری می‌شود. استفاده از پرکننده سرعت جدایی فاز را کم می‌کند و موجب تولید فاز پراکنده کروی می‌شود که دارای مقیاس طول کوچک‌تری نسبت به مواد پرنشده است [۳]. در اکثر موارد آمیخته‌های پرنشده با نانوذرات امتزاج‌پذیری بهتری نسبت به آمیخته‌های پرنشده دارند [۱].

به‌طور کلی چند پدیده ممکن است در اثر افزودن نانوذرات، به تغییرات شکل‌شناسی منجر شود:

- ۱- کاهش انرژی بین سطحی،
 - ۲- ممانعت از انعقاد به‌وسیله وجود مانع جامد در اطراف قطره‌های فاز پراکنده،
 - ۳- تغییرات گرانیوی فازها به دلیل توزیع نایک‌نواخت پرکننده،
 - ۴- نداشتن قابلیت حرکت قطره‌های فاز پراکنده (یا ماتریس) با ایجاد شبکه فیزیکی ذرات، هنگامی که مقدار جامد بیشتر از حد نفوذ است و
 - ۵- برهم‌کنش قوی زنجیرهای پلیمری با ذرات جامد که ممانعت فضایی ایجاد می‌کند [۱].
- شعاع نانوذرات، طول زنجیر پلیمری و وجود نانوذرات می‌تواند پیش‌برنده یا ممانعت‌کننده اختلاط پلیمرها شود. نانوذرات طبق اندازه بر شکل و نحوه قرارگیری منحنی اسپینودال اثر می‌گذارند. اگر شعاع نانوذرات از شعاع ژیراسیون زنجیرهای پلیمری کوچک‌تر باشد، افزودن ذرات جامد به پدیدار شدن فاز همگن منجر می‌شود. چون تعداد برهم‌کنش‌های نامطلوب پلیمر-پلیمر

چگونگی اثرگذاری برهم‌کنش متقارن نانوذرات با پلیمر روی رفتار آمیخته ارائه داد. بسته به شعاع ذرات و طول زنجیر پلیمر، وجود نانوذرات می‌تواند پیش‌برنده یا مانع اختلاط پلیمر شود. در واقع، نانوذرات طبق اندازه آن‌ها روی شکل و محل قرارگیری منحنی اسپینودال اثر می‌گذارند. اگر شعاع نانوذرات کوچک‌تر از شعاع ژیراسیون درشت‌مولکول‌ها باشد، افزودن ذرات جامد فاز همگن را پایدار می‌کند. زیرا تعداد برهم‌کنش‌های نامطلوب پلیمر-پلیمر را کاهش داده و بنابراین آنتالپی را کاهش می‌دهد. هنگامی که اندازه ذرات بزرگ‌تر از شعاع ژیراسیون باشد، فاز غنی از ذرات حتی در مقادیر کم از آمیخته جدا می‌شود. از این رو، نانوذراتی قابلیت بهبود امتزاج‌پذیری آمیخته پلیمری را دارند که اندازه آن‌ها کمتر از شعاع ژیراسیون پلیمر باشد. افزون بر این، آنتروپی زیاد چنین ذرات کوچکی می‌تواند به کاهش انرژی آزاد و در نتیجه پایداری فاز همگن کمک کند [۲۲].

اثر نشانیدن پرکننده با رفتار ویژه مولکول‌های پلیمر در فصل مشترک با جامد تعیین شده است. از نقطه نظر فیزیکی، دلایل اصلی تقویت کنندگی به عوامل زیر وابسته است:

- ۱- جذب پلیمرها در فصل مشترک،
- ۲- استحکام برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی بین سطح و پلیمر،
- ۳- محدودکردن حرکت مولکولی زنجیرهای پلیمری مرزی در فصل مشترک،
- ۴- تغییر خواص آسودگی پلیمرها و
- ۵- تشکیل لایه سطحی و واسطه با خواص متفاوت نسبت به توده. در تعادل ترمودینامیکی توزیع نانوذرات در آمیخته‌های پلیمری امتزاج‌ناپذیر، با کاهش انرژی آزاد کلی سامانه تعیین می‌شود. انرژی آزاد سامانه با سه نوع سطح مشترک پلیمر ۱-پلیمر ۲، پلیمر ۱-پرکننده و پلیمر ۲-پرکننده تأمین می‌شود.

نانوذرات ممکن است به طور نایک‌نواخت در میان فازها توزیع شوند یا اینکه لایه‌ای در سطح مشترک شکل گیرد و سطح مشترک پلیمر-پلیمر را کاهش دهد. در سامانه‌های گرانبه مثل پلیمرها توزیع تعادلی پرکننده‌ها پس از یک دوره زمانی (در حدود چند دقیقه) به دست می‌آید. در این حالت، ذرات جامد پیش از اینکه به پایداری بهتری برسند، درون آمیخته حرکت می‌کنند. Fenouillot و همکاران توزیع نانوذرات را در یک آمیخته پلیمری دوتایی بررسی کردند. اثر نانوذرات بر شکل‌شناسی آمیخته‌های پلیمری و ممانعت آن‌ها از انعقاد توسط Tambe و همکاران و اخیراً توسط Ave-yard و همکاران بررسی شده است. آن‌ها نشان دادند، ذرات متراکم در فصل مشترک به عنوان مانع مکانیکی عمل کرده و از انعقاد

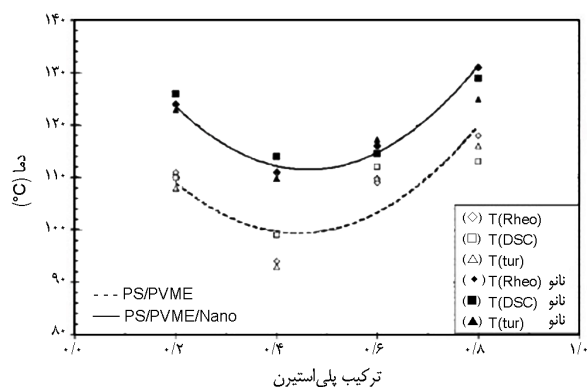
کاهش می‌یابد، در نتیجه آنتالپی آمیخته کاهش می‌یابد. وقتی اندازه نانوذرات از شعاع ژیراسیون پلیمر بزرگ‌تر باشد، ناحیه غنی از ذرات در آمیخته تفکیک می‌شود. در واقع، نانوذراتی قابلیت تولید آمیخته‌های پلیمری امتزاج‌پذیر را دارند که اندازه آن‌ها کوچک‌تر از شعاع ژیراسیون پلیمر است. افزون بر این، آنتروپی زیاد چنین ذرات کوچکی می‌تواند به کاهش انرژی آزاد کمک کند و در نتیجه موجب پایداری فاز همگن شود [۱].

Maccay و همکاران نشان دادند، امتزاج‌پذیری پلیمرهای دارای نانوذرات به اندازه ذرات و شعاع ژیراسیون پلیمر وابسته است. آن‌ها دریافتند، وقتی شعاع ذرات کوچک‌تر از شعاع ژیراسیون پلیمر ماتریس باشد، امتزاج‌پذیری به دست می‌آید. بر اساس این مطالعات، به دلیل افزایش تماس‌های مولکولی در سطوح نانوذرات پراکنده نسبت به نانوذرات در وضعیت جدایی فاز، افزایش آنتالپی مشاهده می‌شود. با افزایش اندازه نانوذرات بیش از ابعاد مارپیچ پلیمر، ذرات از ماتریس خارج می‌شوند و جدایی فاز در مقیاس بزرگ رخ می‌دهد. این مورد توسط Tompson و همکاران نیز تأیید شده است. این مسئله از راه کاهش آنتروپی صورت‌بندی ایجاد می‌شود، زیرا زنجیرهای پلیمری باید اطراف ذرات جامد کشیده شوند. در سامانه‌های دوپلیمری، تشخیص اینکه ذرات در آمیخته به‌طور گزینشی به‌وسیله یک جزء جذب می‌شوند یا اینکه به مقدار کم جذب هر دو جزء می‌شوند، دارای اهمیت است.

برای حالت اول Ginzburg و همکاران بیان کردند، کاهش اندازه ذره کمتر از شعاع ژیراسیون روی امتزاج‌پذیری مؤثر است. گرچه در مورد آخر وقتی کشش بین‌سطحی دو پلیمر از تفاوت کشش بین‌سطحی مخلوط با دو جزء بیشتر باشد، وضعیت متفاوت است. سامانه به شدت با کشش بین‌سطحی میان دو جزء آمیخته کنترل می‌شود. Hore و همکاران دریافتند، جدایی فاز در مقیاس بزرگ برای حالت کشش بین‌سطحی کم بین دو جزء، به دلیل جذب ناکافی نانوذرات مطلوب است [۲۰]. Ginzburg نشان داد، وقتی شعاع نانوذرات کوچک‌تر از شعاع ژیراسیون پلیمر باشد، مقدار پارامتر برهم‌کنش افزایش می‌یابد و فاز همگن را پایدار می‌کند.

دلیل این موضوع جابه‌جایی هوموپلیمر با نانوذرات است که تعداد برهم‌کنش‌های نامطلوب بین دو پلیمر را کاهش می‌دهد. افزون بر این، آنتالپی انتقالی چنین ذرات کوچکی بزرگ‌تر از مقدار آن برای پلیمرهاست. به‌طور کلی، اثر آن مشابه با افزودن یک هوموپلیمر است که به هنگام ازدیاد مقدار افزودنی، اسپینودال را به پارامتر برهم‌کنش بیشتر منتقل می‌کند [۲۱].

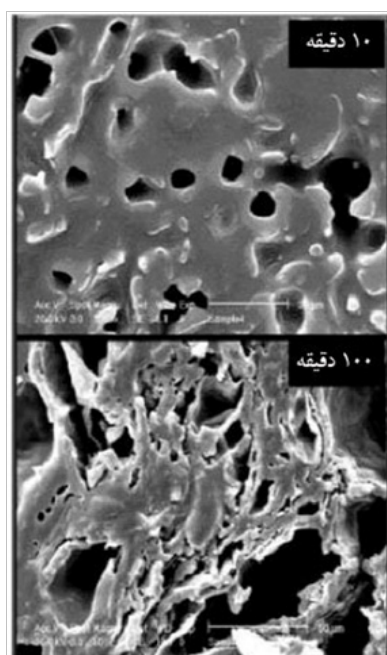
در زمینه مدل‌سازی، Ginzburg نظریه‌ای برای پیش‌بینی



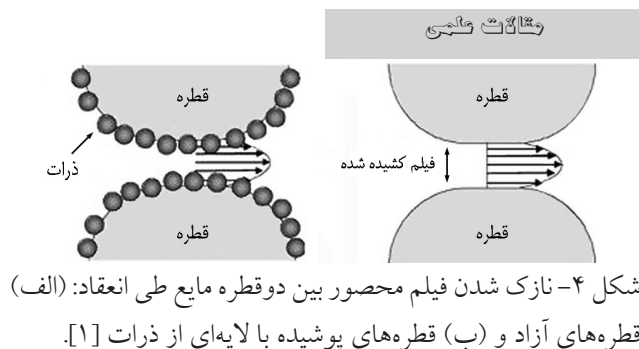
شکل ۶- منحنی فازی برای آمیخته‌های PS/PVME/Nano و PS/PVME به دست آمده از روش‌های مختلف، اندازه‌گیری‌های رئولوژی، DSC و اندازه‌گیری‌های مقدار کدری. شکل‌ها نشانگر تطابق خوب بین روش‌های مختلف است [۴].

نانوذرات را در یک آمیخته دوتایی حاوی ذرات سخت با به کارگیری نظریه سینتیکی و شبیه‌سازی رایانه‌ای بررسی کردند. طبق مطالعات آن‌ها در حالت پیوستگی ترجیحی زیاد، یکی از اجزای پلیمر، ذرات در آن جزء متمرکز شده و از رشد محدوده آخر تجزیه اسپینودال کاسته می‌شود.

Fu و همکاران اثر نانوذرات سیلیکا را در سامانه پلی‌اتیلن-پلی‌استیرین بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند، نانوذرات باعث امتزاج‌پذیری کنترل شده از نظر سینتیکی می‌شوند. این اثر ناشی از کاهش اندازه فاز پلی‌استیرین در زمان‌های کوتاه اختلاط و افزایش



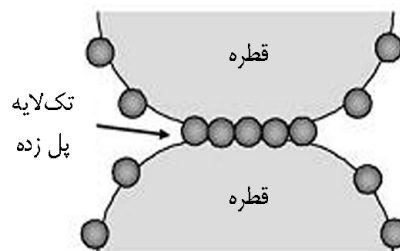
شکل ۷- تصاویر SEM برای PS/PVME/Nano با نسبت: (الف) ۴۰:۶۰:۰ و (ب) ۴۰:۶۰:۴ در ۱۳۰ °C [۴].



شکل ۴- نازک شدن فیلم محصور بین دو قطره مایع طی انعقاد: (الف) قطره‌های آزاد و (ب) قطره‌های پوشیده با لایه‌ای از ذرات [۱].

جلوگیری می‌کنند. این مانع مکانیکی از شکست فیلم مایع بین دو قطره زیر برش جلوگیری می‌کند (شکل ۴). تحرک فصل مشترک عامل مؤثری در فرایند خروج لایه نازک ماتریس از بین قطره‌هاست. سطح مشترک متحرک، اجازه خروج سریع‌تر لایه را می‌دهد، درحالی‌که سطح مشترک سخت این فرایند را کند می‌کند. برهم‌کنش ذره-ذره نیز اثر درخور توجهی بر پایداری و استحکام لایه جامد دارد. حرکت ذره در طول سطح مشترک، ناحیه تماس فصل مشترک را حرکت می‌دهد. این ذرات تک‌لایه متراکم پایدار در برابر انعقاد ایجاد می‌کنند. در این وضعیت، به پوشش‌دهی کلی قطره‌ها نیازی نیست. در اصطلاح به این فرایند پل‌زدن می‌گویند که به پایداری بیشتر سامانه منجر می‌شود (شکل ۵) [۱].

گوهرپی و همکاران اثر نانوذرات آب‌دوست کروی سیلیکای گرامزاد (fumed or pyrogenic silica) را بر رفتار فازی آمیخته پلی‌استیرین-پلی‌وینیل‌متیل‌اتر (PS/PVME) مشاهده کرده و جدایی فاز را با روش‌های مختلف ارزیابی کردند. آن‌ها نشان دادند، منحنی فازی در مجاورت نانوذرات حدود ۱۰ °C به سمت بالا جابه‌جا می‌شود (شکل ۶). تصاویر SEM به دست آمده نیز تأخیر در جدایی فاز را بر اثر استفاده از نانوذرات تایید می‌کنند (شکل ۷) [۴]. Laradji و همکاران نشان دادند، فرایند جدایی فاز در مجاورت نانوذرات آهسته‌تر می‌شود. در برخی موارد، دلیل تأخیر در جدایی فاز، واکنش یکی از اجزا با نانوذرات است. Balazs و همکاران اثر



شکل ۵- پل‌زدن لایه‌ای از نانوذرات طی نزدیک شدن قطره‌ها به یکدیگر، سازوکار ممکن برای جلوگیری از انعقاد است، بدون این‌که به پوشش کلی سطح قطره‌ها نیاز باشد [۱].

در معادله بالا، با فرض $\chi = B/T$ ، کاهش مؤثری در دمای اسپینودال آمیخته دوتایی در مجاورت نانوذرات به دست می‌آید:

$$\left[\frac{\Delta T}{T} \right]_{sp} = - \left[\frac{\Delta(\chi N)}{\chi N} \right]_{sp} \approx -\psi \quad (5)$$

تعیین رفتار فازی با استفاده از رئولوژی

روش‌های مختلفی برای تعیین جدایی فاز استفاده می‌شوند. اثر رفتار فازی آمیخته‌های پلیمری بر خواص گرانشی و رئولوژی در اطراف ناحیه جدایی فاز بسیار مورد توجه قرار گرفته است. رئولوژی در مقایسه با روش‌های نوری با حساسیت بیشتری مراحل اولیه جدایی فاز را مشخص می‌کند. دمای بحرانی جدایی فاز، تا زمانی که خواص گرانشی دو جزء آمیخته متفاوت است، با تحلیل‌های رئولوژیکی تعیین می‌شود. تحلیل‌های رئولوژیکی با ارزیابی زمانی مدول دینامیک هر یک از نواحی شبه پایدار یا ناپایدار همراه است. با پیشرفت جدایی فاز، مدول دینامیک می‌تواند با افزایش یا کاهش یکنواخت همراه باشد که وابسته به شکل‌شناسی سامانه است. افزون بر این، اگر مقیاس زمانی تفکیک امواج به اندازه کافی کوچک باشد، پاسخ مدول طی مراحل اولیه جدایی فاز به دلیل از بین رفتن این پیوستگی کاهش می‌یابد. Wang و همکاران منحنی فازی را با استفاده از نظریه فلوری-هاگینز به دست آوردند. نزدیک دمای جدایی فاز آمیخته‌های پلیمری انتظار می‌رود که خواص گرانشی غیرعادی بروز کند [۵].

Huang و همکاران انطباق‌پذیری اصل زمان-دما، وابستگی دمایی منحنی‌های Han و Cole-Cole و منحنی فازی مربوط به آمیخته‌های پلی‌متیل متاکریلات (PMMA)-پلی‌استیرن آکریلونیتریل (SAN/SiO₂) را بررسی کردند.

در نمودار Han که $\log G'$ در برابر $\log G''$ رسم می‌شود، اثر دما و بسامد حذف شده است. اصل انطباق زمان-دما (TTS) به خوبی در ناحیه همگن و دور از دمای جدایی فاز قابل اعمال است، ولی در ناحیه دوفازی این اصل برقرار نیست. اگر جدایی فاز رخ دهد، اصل انطباق زمان-دما از بین می‌رود. در بسامدهای کم شانه‌ای در منحنی مدول ذخیره ظاهر می‌شود که نشانه‌ای از جدایی فاز آمیخته است. منحنی‌های Han و Cole-Cole که به ترتیب η بر حسب η' و G' بر حسب G'' را در دماهای مختلف نشان می‌دهند، نسبت به اصل انطباق زمان-دما دارای حساسیت بیشتری به جدایی فاز هستند [۵، ۲۶].

همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده شده است، مخلوط PMMA/SAN(70/30)/SiO₂-5 در دماهای ۱۷۰-۱۹۰°C برهم

انرژی اتصال سطح مشترک ناشی از نفوذ ذرات به آن است. Nesterov و همکاران مشاهده کردند، منحنی LCST برای PVA/PMMA به دماهای بیشتر منتقل شده و محدوده امتزاج‌پذیری در مجاورت پرکننده زیاد می‌شود [۲۳]. Lipatov و همکاران دریافتند، نشان دادن سیلیکا بر پلی‌اتیلن کلردار شده-اتیلن وینیل‌الکل به کاهش یا افزایش ناحیه دوفازی منجر می‌شود که وابسته به مقدار پرکننده است [۲۴].

Laradji و Hore اثر ذرات کروی را را شبیه‌سازی کردند که به طور متقارن با هر دو سیال برهم‌کنش دارند. آن‌ها مشاهده کردند، ذرات درست پس از القای فرایند جدایی فاز به سطح مشترک مهاجرت می‌کنند. مهاجرت ذرات به کاهش محدوده رشد سینتیکی منجر می‌شود. این پژوهشگران دریافتند، قطر ذرات عامل مهمی است که روی محدوده ابعاد نهایی و سینتیک جدایی فاز اثر می‌گذارد. ذرات کوچک‌تر احتمال بیشتری برای دفع از سطح مشترک دارند و بنابراین، تولید ذرات با ابعاد بزرگ‌تر را ممکن می‌سازند. ذرات با ابعاد بزرگ‌تر در سطح مشترک باقی می‌مانند که به جدایی فاز منجر می‌شود [۲۵].

نظریه اثر نانوذرات

Ginzburg مدلی را برای آمیخته‌های دوتایی ارائه کرده است. در این مدل فرض شده که یکی از اجزاء، سطح نانوذرات را پوشانده است [۲۱]. از انرژی آزاد برای بررسی اثر نانوذرات روی موقعیت منحنی فازی استفاده شده است:

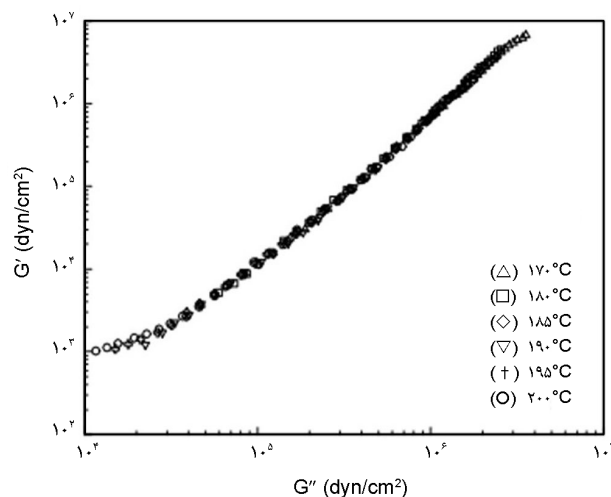
$$F = F_{pol} + F_{part} + F_{int} \quad (1)$$

$$F_{pol} = \frac{(1-\psi)\phi}{N} \ln \left[\frac{(1-\psi)\phi}{N} \right] + \frac{(1-\psi)(1-\phi)}{N} \ln \left[\frac{(1-\psi)(1-\phi)}{N} \right] + \chi(1-\psi)^2\phi(1-\phi) \quad (2)$$

$$F_{int} = \frac{\psi}{V_p} (1-\psi) p \left(\frac{R_p}{r_0} \right) \frac{3R_p^2}{2N_p^2} + \chi\psi \left[\frac{r_0}{R_p} \right] (1-\psi)(1-\phi) \quad (3)$$

معادله (۱) در معادله (۳) حالت ساده شده و اصلاح شده فلوری-هاگینز است تا حجم اشغال شده به وسیله نانوذرات در نظر گرفته شود. معادله (۲)، سهم آنتروپی ذرات را نشان می‌دهد که شامل دو بخش انرژی آزاد ذرات سخت ایده‌آل و غیرایده‌آل است. معادله (۳) نشان‌دهنده برهم‌کنش آنتالپی بین ذرات و پلیمر است. در نهایت Ginzburg دریافت که:

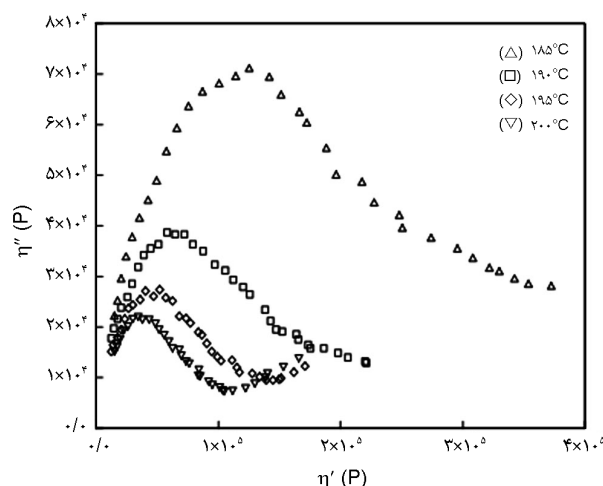
$$\frac{(\chi N)_{sp}(\psi)}{(\chi N)_{sp}(0)} \leq \frac{1}{1-\psi} \approx 1+\psi \quad (4)$$



شکل ۸- منحنی اصلی Han (log G' در برابر log G'') PMMA/SAN(70/30)/SiO₂-5 [۲۷].

منطبق‌اند، اما برای دماهای ۱۹۵ و ۲۰۰°C انحراف مشاهده می‌شود که نشان دهنده جدایی فاز است. نتایج به دست آمده از اصل انطباق زمان-دما نیز تایید کننده این نتیجه هستند. منشأ فیزیکی این رفتار به افزایش مقدار نوسانات در ناحیه همگن نسبت داده می‌شود. وجود دو پیک یا یک پیک با انحراف دنباله در نمودار Cole-Cole نشانگر جدایی فاز است. زیر دمای اسپینودال تنها یک قوس دایره‌ای وجود دارد که نشان‌دهنده آمیخته همگن است.

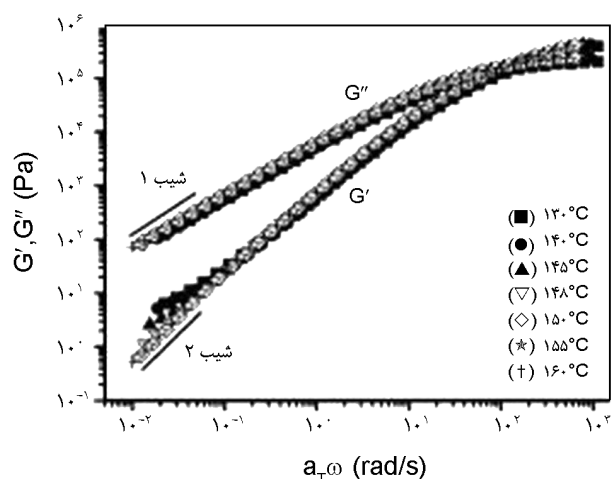
وجود دنباله در منحنی که به ایجاد دایره دوم منجر می‌شود، نمایانگر تشکیل فاز دوم است. در شکل ۹ این نمودار نشان داده شده است. واضح است که در دماهای ۱۹۵ و ۲۰۰°C دو ناحیه بسامدی مشخص ایجاد می‌شود که باید از راه دو سازوکار آسودگی متفاوت ایجاد شده باشند [۲۷]. این پدیده توسط Chopra و



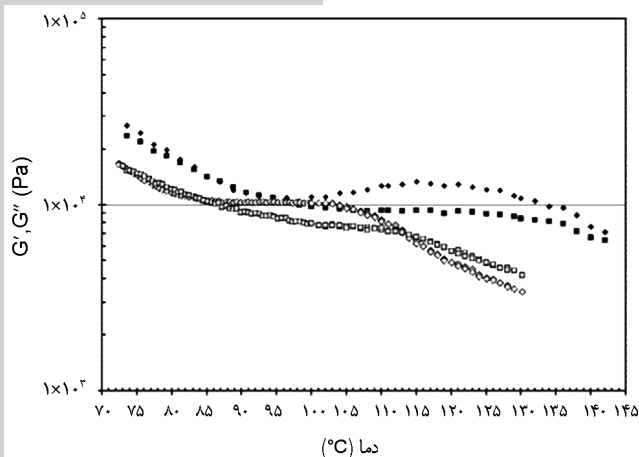
شکل ۹- نمودار Cole-Cole برای مخلوط PMMA/SAN (70/30)-SiO₂-5 که نشانگر ایجاد دنباله پس از ۱۹۵°C است [۲۷].

همکاران نیز بررسی شده است. در بسامدهای زیاد آسودگی به طور عمده ناشی از آسودگی مولکولی در فازهاست. در حالی که در بسامدهای کم آسودگی در کل ناشی از قابلیت تغییر شکل قطره‌های ایجاد شده از راه جدایی فاز ماتریس است [۲۸]. گرچه همه این روش‌ها می‌توانند ناحیه همگن را از ناحیه جدایی فاز شده مجزا کنند، اما نمی‌توانند به طور کمی دمای بحرانی جدایی فاز را تعیین کنند. روش کمی تعیین نقطه بحرانی استفاده از منحنی هم‌زمانی مدول ذخیره یا عامل اتلاف با دماست که به طور واضح تغییر شیب نزدیک ناحیه جدایش را نشان می‌دهد. این تغییر شیب ناشی از افزایش کشسانی است. Choplin و همکاران طبق نظریه متوسط جریان، روبش دما را برای به دست آوردن دمای باینودال به کار بردند [۱۹،۲۸،۲۹].

Niu و همکاران منحنی اصلی (master curve) سامانه تشکیل شده از کوپلیمر آماری پلی‌اتیلن-هگزین (PEH) و پلی‌اتیلن-بوتن (PEB) را به دست آورده و بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند، شیب حاصل از TTS تا زمانی که دما به دمای بحرانی برسد، به خوبی با G' و G'' مطابقت دارد (شکل ۱۰) [۵]. از بین رفتن انطباق زمان-دما در بسامد کم، ناشی از افزایش تغییر شکل کشسان و آسودگی ناشی از محدوده جدایی فاز است. زیر دمای بحرانی، افزایش کشسانی در بسامد کم به افزایش آسودگی کشش بین سطحی، به ویژه در مراحل آخر جدایی فاز، مربوط است. همچنین مشاهده شده است، G' حساس‌تر از G'' است که به دلیل افزایش آسودگی متناظر با تغییر شکل محدوده فازی در نزدیکی مرزهای فازی است [۵]. در ناحیه همگن بالای دمای بحرانی، G' به تدریج با کاهش



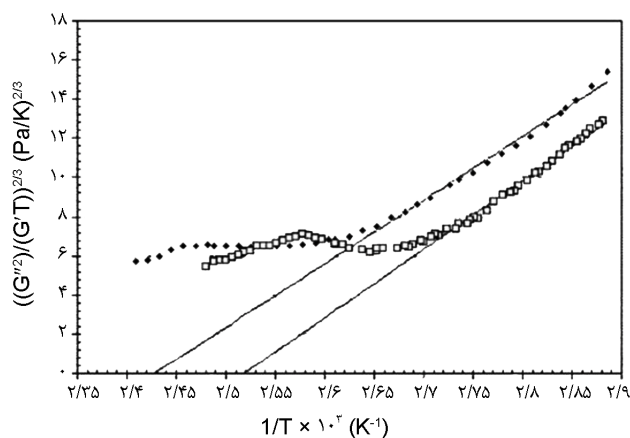
شکل ۱۰- منحنی اصلی، مدول ذخیره و اتلاف به عنوان تابعی از بسامد انتقال یافته $a_T \omega$ رسم شده‌اند که عامل انتقال دماست. دمای مرجع ۱۶۰°C در نظر گرفته شده است [۵].



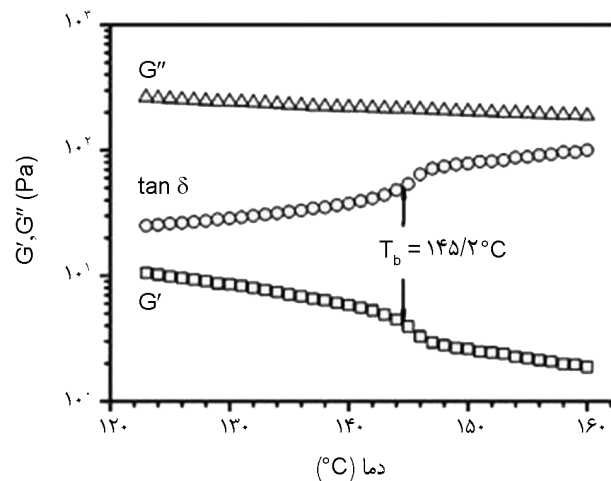
شکل ۱۲- روبش دینامیک دمای هم زمان ($f = 0.4 \text{ Hz}$) در کرنش ۱٪ و سرعت گرمادهی 0.5°C/min برای آمیخته PS/PVME/Nano. G' (□) و G'' (◊) و G' (■) و G'' (◆) $40/60/4$ و $40/60/0$.

نیروهای ترمودینامیکی غالب می‌شوند و مدول ذخیره به دلیل شکل‌گیری محدوده دینامیک افزایش می‌یابد. در مراحل آخر جدایی فاز، با ثابت شدن مقدار هر دو فاز، پدیده‌های بین‌سطحی غالب می‌شوند. البته مدول ذخیره به دلیل زبرشدگی، انعقاد یا شکست ساختارهای پیوسته، به طور مرتب کاهش می‌یابد. در خلال جدایی فاز، مدول دینامیک می‌تواند افزایش یا کاهش یکنواخت داشته باشد که وابسته به شکل‌شناسی پدید آمده است.

Kapnistos و همکاران نشان دادند، مدول ذخیره در مراحل اولیه تجزیه اسپینودال با زمان زیاد می‌شود. در مرحله آخر جدایی فاز، به دلیل از بین رفتن پیوستگی، مدول به طور تدریجی کاهش می‌یابد [۴]. گاهی یک فاز روی سطح نانوذرات قرار می‌گیرد و قابلیت حرکت آن‌ها را کاهش می‌دهد. در این وضعیت، بخش‌های مختلف



شکل ۱۳- ارزیابی کیفی رفتار گرانیو کشسانی آمیخته‌های PS/PVME/Nano: (□) $40/60/0$ و (◆) $40/60/4$ در ناحیه جدایی فاز و تعیین دمای اسپینودال [۴].



شکل ۱۱- تغییرات مدول ذخیره، مدول اتلاف و ضریب اتلاف در روبش دمای دینامیک در بسامد ثابت 0.3 rad/s و کرنش ۵٪: (الف) آمیخته PEH/PEB 65/35، (ب) آمیخته PEH/PEB 50/50 [۵].

دما افزایش می‌یابد که ناشی از کاهش تحرک مولکولی و افزایش اصطکاک بین مولکولی است. وقتی دما به مقدار بیشتری کاهش می‌یابد و به مرز فازی نزدیک می‌شود، G' به طور تصادفی افزایش می‌یابد که ناشی از همراهی دو اثر کاهش تحرک زنجیر مولکولی و افزایش کشش بین‌سطحی ناشی از کشسانی است.

Bousmina معتقد است که سطح مشترک شکل گرفته طی جدایی فاز، کشسانی به سامانه اعمال می‌کند. کشسانی اعمالی ناشی از تغییر شکل تأیید می‌کند که کشش بین‌سطحی اولین دلیل برای افزایش کشسانی است [۳۰]. کشش بین‌سطحی باید نقش غالبی در افزایش کشسانی سامانه داشته باشد، چون کاهش دما باعث می‌شود که مقدار نوسانات، کمتر درخور توجه باشد. در شکل ۱۱ نتایج برای G' ، G'' و $\tan \delta$ رسم شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است، G' و $\tan \delta$ در برابر جدایی فاز حساسیت بیشتری نسبت به G'' دارند. کاهش G' و افزایش $\tan \delta$ نشان‌دهنده جدایی فاز سامانه است [۵]. در هر یک از نواحی پایدار و شبه پایدار مدول ذخیره آمیخته جدایی فاز شده، کاهش می‌یابد. کاهش مدول ذخیره در ناحیه شبه پایدار کوچک‌تر از ناحیه ناپایدار است. در ناحیه شبه پایدار هسته‌زایی و رشد با نفوذ کنترل می‌شود و کشش بین‌سطحی ضعیف‌تر است. در حالی که در ناحیه پایدار نوسانات اسپینودال غالب است و کشش بین‌سطحی قوی‌تر است. کاهش مدول ذخیره در ناحیه شبه پایدار ناشی از رقابت آثار کاهش مساحت بین‌سطحی و افزایش قابلیت تغییر شکل است.

در اطراف نقطه جدایی فاز، همیشه رقابتی بین قابلیت حرکت و ترمودینامیک وجود دارد. وقتی دما به دمای جدایی فاز می‌رسد،

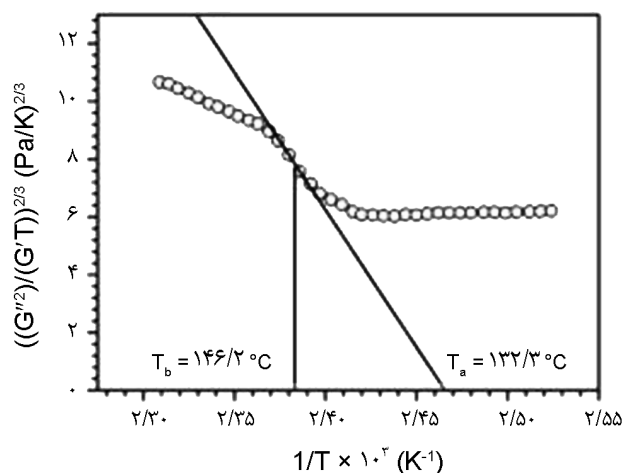
منحنی $(G''^2/G'T)^{2/3}$ بر حسب $1/T$ است. شکل ۱۴ وابستگی خطی $(G''^2/G'T)^{2/3}$ بر حسب $1/T$ را نشان می‌دهد که معکوس محل تقاطع با محور $1/T$ نشان دهنده دمای اسپینودال است. ناحیه خطی نشان داده شده در شکل، وجود ناحیه انتقال فاز را نشان می‌دهد و خط متناظر تخمینی از دمای اسپینودال در $132/3^\circ\text{C}$ برای آمیخته 50:50 PEH/PEB است. این خط اسپینودال اطلاعاتی از محدوده دمایی را برای تشخیص ناحیه شبه پایدار (برای سازوکار هسته‌گذاری و رشد) از ناحیه ناپایدار (برای مقدار نوسانات) نشان می‌دهد [۵].

نتیجه‌گیری

از آنجا که اکثر پلیمرها امتزاج ناپذیرند، جدایی فاز در سامانه‌های پلیمری از اهمیت زیادی برخوردار است. جدایی فاز خواص آمیخته تولیدی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. همان‌طور که اشاره شد، عوامل زیادی نظیر ساختار پلیمرها، شرایط فرایند و مواد افزودنی بر رفتار فازی آمیخته‌ها مؤثرند. جدایی فاز در آمیخته‌ها با استفاده از دو سازوکار هسته‌زایی و رشد و تجزیه اسپینودال انجام می‌گیرد. افزون بر این، پدیده زبرشدگی که به طور عمده ناشی از انعقاد و رسیدن استوالد است بر شکل‌شناسی و در نتیجه خواص آمیخته نهایی اثرگذار است. برای تشخیص جدایی فاز روش‌های مختلفی وجود دارد که از میان آن‌ها بررسی رفتار رئولوژیکی آمیخته‌ها به‌عنوان ابزار کارآمد استفاده می‌شود. با استفاده از تجزیه و تحلیل‌های رئولوژیکی می‌توان دمای باینودال، اسپینودال و در نتیجه محدوده جدایی فاز آمیخته‌ها را محاسبه کرد.

مراجع

1. Fenouillot F., Cassagnau P., and Majeste J.C., Uneven Distribution of Nanoparticles in Immiscible Fluids: Morphology Development in Polymer Blends, *Polymer*, **50**, 1333-1350, 2009.
2. Li L., *Kinetically Trapping Co-continuous Morphologies in Polymer Blends and Composites*, PhD Thesis, University of Massachusetts-Amherst, February 2012.
3. Vasile C. and Kulshreshtha A.K., *Handbook of Polymer Blends and Composites*, Rapra Technology, United Kingdom, 3A, 2-10, 2002.
4. Gharachorlou A. and Goharpey F., Rheologically Determined Phase Behavior of LCST Blends in Presence of Spherical Nanoparticles, *Macromolecules*, **41**, 3276-3283, 2008.
5. Niu Y. and Wang Z., Rheologically Determined Phase Diagram and Dynamically Investigated Phase Separation Kinetics of Polyolefin Blends, *Macromolecules*, **39**, 4175-4183, 2006.
6. Li N., Machui F., Waller D., Koppe M., and Brabec C.J., Determination of Phase Diagrams of Binary and Ternary Organic Semiconductor Blends for Organic Photovoltaic Devices, *Sol. Energ Mater Sol. Cells*, **95**, 3465-3471, 2011.



شکل ۱۴- ارزیابی کیفی رفتار گرانبوکشنی نزدیک به جدایی فاز و تعیین دمای اسپینودال برای آمیخته ۵۰:۵۰ PEH/HPB [۵].

قابلیت رسیدن به طولانی‌ترین زمان آسودگی پلیمر را دارند. همین موضوع باعث افزایش مدول ذخیره می‌شود. در شکل ۱۲ نقطه انحنای منحنی، دمای جدایی فاز رئولوژیکی (T_{Rheo}) را نشان می‌دهد. مدول اتلاف نیز دارای رفتاری مشابه، اما با حساسیت کمتر است. شکل ۱۳ اطلاعات را برای آمیخته حاوی نانوذره و بدون آن نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، خطوط نشان داده شده متناظر با تخمین دمای اسپینودال است [۴].

برای تعیین دمای باینودال، دما در انحنای منحنی G' و $\tan\delta$ که متناظر با دما در کمینه dG'/dT است، به عنوان دمای باینودال در نظر گرفته می‌شود. برای به دست آوردن کمی دمای جدایی فاز از نظریه Choplín استفاده می‌شود [۳۰]. با استفاده از این نظریه Wang و همکاران دمای اسپینودال را برای سامانه‌های مختلف به دست آوردند. روش دیگر برای تخمین دمای اسپینودال رسم

7. Yua W., Lib R., and Zhoua C., Rheology and Phase Separation of Polymer Blends with Weak Dynamic Asymmetry, *Polymer*, **52**, 2693–2700, 2011.
8. Binder K., Muller M., and Reister E., Spinodal Decomposition in a Binary Polymer Mixture: Dynamic Self-consistent-field Theory and Monte Carlo Simulations, *Phys. Rev. E.*, **64**, 54-71, 2001.
9. Vonka M. and Kosek J., Modelling the Morphology Evolution of Polymer Materials Undergoing Phase Separation, *Chem. Eng. J.*, **207-208**, 895-905, 2012.
10. Loan T.V. and Giannelis E.P., Compatibilizing Poly(vinylidene fluoride)/Nylon-6 Blends with Nanoclay, *Macromolecules*, **40**, 8271-8276, 2007.
11. Crist B. and Nesarikar R., Coarsening in Polyethylene-Copolymer Blends, *Macromolecules*, **28**, 890-896, 1995.
12. Hansen T.W., De La Riva A.T., Challa S.R., and Datye A.K., Sintering of Catalytic Nanoparticles: Particle Migration or Ostwald Ripening, *Acc. Chem. Res.*, **46**, 1720–1730, 2013.
13. Fakirov S., Bhattacharyya D., Lin R.J.T., Fuchs C., and Friedrich K., Contribution of Coalescence to Micro Fibril Formation in Polymer Blends During Cold Drawing, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **46**, 183-188, 2007.
14. Fortelny I., Ju Za J., and Dimzoski B., Coalescence in Quiescent Polymer Blends with a High Content of the Dispersed Phase, *Eur. Polym. J.*, **48**, 1230–1240, 2012.
15. Alexey S., Kabalno D., and Eugene D., Ostwald Ripening Theory: Applications to Fluorocarbon Emulsion Stability, *Adv. Colloid Interface*, **38**, 69-97, 1992.
16. Baldessari F., Effect of Overall Drop Deformation on Flow-induced Coalescence at Low Capillary Numbers, *Phys. Fluids*, **18**, 1-20, 2006.
17. Mirabella F.M. and Barley J.S., Ostwald Ripening in An Immiscible Hydrogenated Polybutadiene and High-density Polyethylene Blend, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **32**, 2187-2195, 1994.
18. Chen J., Shi Y., Yang J., Zhang N., Huang T., and Wang Y., Improving Interfacial Adhesion Between Immiscible Polymers by Carbon Nanotubes, *Polymer*, **54**, 464–471, 2013.
19. Nagarkar S. and Velankar S.S., Rheology and Morphology of Model Immiscible Polymer Blends with Monodisperse Spherical Particles at the Interface, *J. Rheol.*, **57**, 901-926, 2013.
20. Li Y., Kröger M., and Liu W.K., Nanoparticle Geometrical Effect on Structure, Dynamics and Anisotropic Viscosity of Polyethylene Nanocomposites, *Macromolecules*, **45**, 2099–2112, 2012.
21. Ginzburg V.V., Influence of Nanoparticles on Miscibility of Polymer Blends: A Simple Theory, *Macromolecules*, **38**, 2362-2367, 2005.
22. Halleden A., Ohlsson B., and Wesslen B., Poly(ethylene-g-ethylene oxide) (PE-PEO) and Poly(ethylene-co-acrylic acid) (PEAA) as Compatibilizers in Blends of LDPE and Polyamide-6, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 2416–2424, 2000.
23. Nesterov A.E. and Lipatov Y.S., Compatibilizing Effect of A Filler in Binary Polymer Mixtures, *Polymer*, **40**, 1347–1349, 1999.
24. Lipatov Y.S., Nesterov A.E., Ignatova T.D., and Nesterov D.A., Effect of Polymer-filler Surface Interactions on the Phase Separation in Polymer Blends, *Polymer*, **43**, 875-880, 2002.
25. Hore M.J. and Laradji M., Microphase Separation Induced by Interfacial Segregation of Isotropic, Spherical Nanoparticles, *J. Chem. Phys.*, **126**, 244903–244911, 2007.
26. Shirkavand M.J., Azizi H., Ghasemi I., and Karabi M., *Correlation Between Molecular Microstructure, ESCR and Rheological Properties of Different Polyethylene Nanocomposites*, MSc Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, September 2013.
27. Huang Y., Jiang S., Li G., and Chen D., Effect of Fillers on the Phase Stability of Binary Polymer Blends: A Dynamic Shear Rheology Study, *Acta Mater.*, **53**, 5117–5124, 2005.
28. Chopra D., Kontopoulou M., Vlassopoulos D., and Hatzikiriakos S.G., Effect of Maleic Anhydride Content on the Rheology and Phase Behavior of Poly(styrene-co-maleic anhydride)/Poly(methyl methacrylate) Blends, *Rheol. Acta*, **41**, 10-24, 2002.
29. Madbouly S.A. and Ougizawa T., Rheological Investigation of Shear Induced-mixing and Shear Induced-demixing for Polystyrene/Poly (vinyl methyl ether) Blend, *J. Chem. Phys.*, **205**, 1222-1230, 2004.
30. Bousmina, M. and Lavoie A., Phase Segregation in SAN/PMMA Blends Probed by Rheology, Microscopy, and Inverse Gas Chromatography Techniques, *Macromolecules*, **35**, 6274–6283, 2002.