Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian), Vol. 28, No. 4, 277-288 October-November 2015 ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883

Controlling the Kinetics of Spinodal Decomposition in LCST PS/PVME Blends in Presence of Spherical Nanoparticles

Jafar Khademzadeh Yeganeh^{*1}, Fatemeh Goharpey², and Reza Foudazi³

 Polymer Engineering Group, Faculty of Engineering, Qom University of Technology, P.O. Box: 37195-1519 Qom, Iran

2. Department of Polymer Engineering, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413

Tehran, Iran

3. Department of Chemical and Material Engineering, New Mexico State University, Las Cruces, New Mexico, 88003, USA

Received: 24 November 2014, accepted: 17 May 2015

ABSTRACT

he influence of hydrophilic spherical nanoparticles on the kinetics of spinodal decomposition (SD) in PS/PVME (polystyrene/polyvinyl methyl ether) blend was studied. For the PS/PVME 30/70 blend at 110°C a highly interconnected structure was developed in the early stages of phase separation as a characteristic of spinodal decomposition. Due to the presence of highly curved interface between the phases in a co-continuous morphology, a considerable free energy was stored at the interface. Thus, interconnected structure was not in thermodynamic equilibrium and broke up into droplet-matrix morphology. At later stages, droplets grew dramatically and a broad size distribution of droplets was observed. Phase contrast optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) were employed to investigate the morphological evolution of PS/PVME blends during the phase separation. In order to investigate the kinetics of phase separation in the presence of nanoparticles, OM observations and rheological analysis were employed. Nanosilica particles were strongly driven by the thermodynamic forces into the bulk of PVME-rich phase to reduce the free energy of the system during the phase separation, as verified by TEM micrographs and thermodynamic equation. Nanoparticles considerably slowed down phase separation kinetics of SD at a low volume fraction of 0.5% which was intensified as the volume fraction was increased to 1%. Surprisingly, at 2% nanoparticle loading phase separation was arrested and a stable co-continuous structure induced by SD was formed. TEM images indicated that double percolated structure was induced in the presence of 2% A200 nanoparticles: a network of nanoparticles was induced in the network of PVME-rich phase.

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

spinodal decomposition, kinetics, rheology, spherical nanoparticles, pinning

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

کنترل سینتیک تجزیه اسپینودال در آمیختههای PS-PVME با رفتار LCST با استفاده از نانوذرات کروی

جعفر خادمزاده يگانه'*، فاطمه گوهريي'، رضا فودازي"

۱- قم، دانشگاه صنعتی قم، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۵۱۹–۳۷۱۹۵ ۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۵۸۷–۱۵۸۷۵ ۳- آمریکا، ایالت نیومکزیکو، دانشگاه ایالتی نیومکزیکو، دانشکده مهندسی مواد و شیمی

دریافت: ۱۳۹۳/۹/۳، پذیرش: ۱۳۹٤/۲/۲۷

در پژوهش حاضر، اثر نانوذرات کروی بر سینتیک جدایی فاز اسپینودال در آمیخته پلی استیرن (PS) – یلم وینیل متیل اتر (PVME) مطالعه شد. برای مشاهده تغییرات شکل شناسی حین جدایی فاز نمونهها از تصاویر میکروسکوپی نوری، الکترونی عبوری (TEM) و الکترونی پویشی (SEM) استفاده شد. برای آمیخته PS/PVME ۳۰/۷۰ در دمای C°۱۱۰ در زمانهای اولیه جدایی فاز ساختاری هر دو فاز همیبوسته القا می شود که حاکی از سازوکار جدایی فاز اسپینودال است. به دلیل انرژی آزاد زیادی که در سطح مشترک دو فاز در ساختار هر دو فاز پیوسته وجود دارد، این ساختار پایدار نیست و به شکلشناسی قطره–ماتریس شکسته می شود. با ادامه جدایی فاز اندازه قطرهها بهطور قابل توجهی بزرگتر شده و توزیع پهنی از اندازه قطرهها مشاهده می شود. برای مطالعه سینتیک جدایی فاز، افزون بر تصاویر میکروسکوپی نوری از آزمون پویش بسامد مدل کشسان در ناحیه گرانروکشسان خطی در زمانهای مختلف جدایی فاز استفاده شد. تصاوير TEM نشان مي دهد، نانوذرات آبدوست حين جدايي فاز بهطور كامل جذب ترجيحي فاز غنی از PVME می شود که با پیش بینی رابطه ترمودینامیکی پارامتر تر شوندگی سازگار است. نانوذرات سينتيک جدايي فاز را در کسر حجمي کم ٪۰/۵ به مقدار قابلتو جهي کاهش مي دهند که با افزایش مقدار نانوذرات به ٪۱ شدت کاهش بهطور چشمگیری افزایش می یابد. در کسر حجمی ٪۲، نانوذرات بهطور كامل جدايي فاز را متوقف كرده و شكل شناسي كاملاً يايدار هر دو فاز ييوسته القا شده با سازوکار اسپینودال تشکیل می شود. تصاویر TEM نشان می دهد، ساختار فراگیر دوگانه با وجود ٪۲ نانوذرات Aerosil 200 تشکیل می شود.

مجله علوم و تكنولوژی پلیمر، سال بیست و هشتم، شماره ۴، صفحه ۲۸۸–۲۷۷. ۱۳۹۴ ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883

چکيده

واژههای کلیدی

تجزیه اسپینودال، سینتیک، رئولوژی، نانوذرات کروی، محصورشدن

* مسئول مكاتبات، پيامنگار: khademzadeh@qut.ac.ir

www.SID.ir

مقدمه

بحث جدایی فاز در آمیخته های پلیمری چالشی علمی بوده که شامل ترکیب پیچیده ای از ترمودینامیک و دینامیک پلیمرهاست. آمیخته های پلیمری با تغییر دما، فشار و ترکیب درصد می توانند به منطقه دوفازی وارد شده و برحسب شرایط، جدایی فاز به طور کلی یا یکی از سازو کارهای هسته گذاری و رشد (NG) در ناحیه شبه پایدار و تجزیه اسیینودال (SD) در ناحیه نایایدار روی می دهد [1].

بهبود سازگاری میان اجزای تشکیل دهند، آمیخته های پلیمری و کنترل شکل شناسی برای طراحی مواد پیشرفته با خواص ویژه مکانیکی، نوری و الکتریکی در صنعت پلیمر اهمیت ویژه ای دارد [۲،۳]. به عنوان مثال، در ساختار آمیخته به دلیل ایجاد شبکه فراگیر سه بعدی از هر دو فاز هم پیوسته در نمونه، خواص مکانیکی به طور قابل توجهی افزایش می یابد که در طراحی مواد با خواص مکانیکی ویژه از این ساختار استفاده می شود [۰،٤]. از ساختار هر دو فاز هم پیوسته به دلیل ساختار سه بعدی برای طراحی پلیمرهای رسانا [۲] یا طراحی غشاهای پلیمری [۷] استفاده می شود. اما، مشکل اصلی به کارگیری شکل شناسی هر دو فاز هم پیوسته ناپایدار بودن آن از نظر ترمودینامیکی است که برای استفاده از آن باید به نحوی این ساختار کاملاً پایدار شود. از چالش های مهم علمی و صنعتی پایدار سازی مؤثر شکل شناسی با حداقل سختی و هزینه است.

از روش های پایدارسازی ساختار آمیخته های پلیمری استفاده از سازگار کننده های کوپلیمرهای قطعه ای است که تنش بین سطحی را کاهش داده و باعث سازگاری دو پلیمر امتزاج ناپذیر می شود. اما، استفاده از کوپلیمر های قطعه ای دارای مشکلات و معایبی است از جمله: - جدایی میکروفازی که از ویژگی های ذاتی کوپلیمرهای قطعه ای است، منجر به افزایش قابل توجه گرانروی آنها می شود و پخش مؤثر آنها را در بستر آمیخته پلیمری با مشکل مواجه می کند [۸]. - کوپلیمرهای قطعه ای با وزن مولکولی زیاد تمایل زیادی به تشکیل میسل دارند و کمتر در سطح مشترک دو پلیمر قرار می گیرند که

از کارایی آنها در سازگاری بهطور قابل توجهی میکاهد [۹].

کوپلیمرهای قطعهای معمولاً گرانقیمت هستند و برای هر دو
جفت پلیمری به شکل آماده موجود نیستند [۱۰].

در سالهای اخیر، ذرات کلوئیدی Janus به عنوان سازگار کنندههای جدید معرفی شدهاند [11]. این ذرات کروی بوده که در هر نیم کره آن متناسب با پلیمرهای مورد استفاده اصلاح سطحهای متفاوت انجام گرفته است. برای مثال، یک نیم کره این ذرات می تواند قطبی و نیم کره دیگر آن غیرقطبی باشد. این ذرات کاملاً در سطح مشترک دو پلیمر قرار می گیرند و به طور مؤثر باعث سازگاری دو پلیمر می شوند.

اما، کنترل دقیق نسبت دو سطح نیمکره هنگام اصلاح سطحی به روشهای سنتز ویژهای نیاز دارد. افزون بر این، با استفاده از این روشهای سنتز فقط می توان در مقیاس آزمایشگاهی این ذرات را تولید کرد.

امروزه، بررسی نقش نانوذرات کروی که به یکی از پلیمرها تمایل نسبی دارند، به عنوان سازگار کننده در آمیخته های پلیمری بسیار مورد توجه قرار گرفته است [١٧-١٢]. حين جدايي فاز اين ذرات به درون فاز مطلوب نفوذ مي كنند. نانوذرات، به عنوان مثال نانوذرات ايروسيل (Aerosil) با اصلاح سطحی های متفاوت و در مقیاس صنعتی با قیمت مناسب در دسترس هستند. مطالعات تجربی نشان میدهد، این ذرات می توانند به طور قابل توجهی باعث کاهش سینتیک جدایی فاز شوند [۱۲–۱۲]. قراچورلو و گوهرپی رفتار فازی آمیخته /PS PVME را در مجاورت نانوذرات آبدوست مطالعه کردند. نتایج نشان میدهد، افزودن مقدار ٪٤ حجمی نانوذرات سرعت جدایی فاز را کاهش می دهد که دلیل آن به کاهش تحرک زنجیرهای PVME با وجود نانوذرات نسبت داده شده است [۱۲]. نتایجی مشابه در کار Xia و همکاران [۱۳] و Xavier و همکاران [۱٤] درباره اثر نانوذرات بر سینتیک جدایی فاز در آمیخته PS/PVME گزارش شده است. باید توجه شود، از نظر کاربردی و صنعتی پایداری کامل شکل شناسی حائز اهمیت است که در این مقالات پایداری مزبور با وجود نانوذرات بررسی نشده است. نانوذرات، افزون بر اینکه سرعت جدایی فاز را تغییر میدهند، شکل نمودار فازی را نیز تحت تأثیر قرار میدهند. مشاهده شده است، نانوذرات باعث سازگاری و افزایش محدوده دمای ناحیه تکفازی نمودار فازی می شوند [۱۷–۱۲،۱۵].

در مراجع تعدادی مقاله درباره رفتار فازی آمیخته های پلیمری در مجاورت نانو ذرات وجود دارد [۱۷–۱۲]، اما در اکثر آنها اثر نانو ذرات بر شکل نمودار فازی مطالعه شده است [۱۷–۱۲،۱۵]. اثر نانو ذرات بر شکل شناسی و سینتیک جدایی فاز به خوبی مطالعه نشده است. باید مشخص شود، نانو ذرات در چه شرایطی باعث کاهش سرعت جدایی فاز شده، در چه شرایطی باعث پایداری کامل ساختار می شوند و سازو کاری که باعث این تغییرات می شود، چیست. افزودن نانو ذرات مطالعه رفتار آمیخته های پلیمری را پیچیده تر می کند، زیرا باعث افزودن برهم کنش های اضافی ذره – ذره و پلیمر – ذره به سامانه شده و خواص رئولو ژیکی پلیمرها را نیز تغییر می دهد.

هدف اصلی این مطالعه، بررسی قابلیت نانوذرات کروی آبدوست در کنترل سینتیک جدایی فاز با کاهش سرعت جدایی فاز یا پایدارسازی کامل شکل شناسی در ناحیه اسپینودال نمودار فازی است. همان طور که پیش تر اشاره شد، در مراجع اثر نانوذرات بر

پایداری کامل شکل شناسی در آمیخته PS/PVME بررسی نشده است. در پژوهش حاضر، از آمیخته زوج پلیمر پلی استیرن (PS) – پلی وینیل متیل اتر (PVME) استفاده شده که نمودار فازی آن به شکل دمای محلول بحرانی کمتر (PVME) استفاده شده که مودار فازی آن به شکل الحتای محلول بحرانی کمتر (IA]. دمای محلول بحرانی کمتر (IA] استفاده شده آبدوست است و در نتیجه نانوذرات 200 Aerosil به کار گرفته شده آبدوست است و در نتیجه حین جدایی فاز، به فاز غنی از PVME نفوذ می کند. از رئولوژی به عنوان ابزاری برای مطالعه اثر نانوذرات بر رفتار فازی آمیخته /PS PVME استفاده شد.

تجربى

مواد

از پلیاستیرن (PS) نوع تجاری تهیه شده در شرکت پتروشیمی تبریز (PVME) و پلی(وینیل متیل اتر) (PVME) با نام تجاری Lutanol M40، تهیه شده از شرکت BASF استفاده شد. مشخصات پلیمرهای استفاده شده در جدول ۱ آمده است. در این مطالعه، از نوعی نانوذرات کروی با ماهیت سطح آبدوست استفاده شد که مشخصات آن در جدول ۲ آمده است.

دستگادها و روشها

تهيه نمونهها

آمیخته های PS/PVME به روش محلول در حلال تولوئن تهیه شدند. حلال تولوئن به طور کامل با هر دو پلیمر PS و PVME سازگار است و با اطمینان می توان آمیخته PS/PVME کاملاً یکنواخت تهیه کرد [۱۹،۲۰]. برای تهیه نمونه ها، ابتدا g ٥ از آمیخته PS/PVME به o. mL . جل شود. محلول حاصل به مدت h ٥ با همزن مغناطیسی همزده شد تا یکنواخت شود. در نمونه های حاوی نانوذرات، پس از توزین نانوذرات، حلال تولوئن به آن اضافه شد و مخلوط حاصل را به مدت در معرض فراصوت قرار گرفت تا ذرات تا حد امکان در

جدول ۲- مشخصات نانو ذرات استفاده شده.

جدول ۱- مشخصات پليمرهاي استفاده شده.

Tg (°C)	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	تأمين كنن <i>د</i> ه	پليمر
٩٥	۸۷/۰۰۰	۲۷٦/۰۰۰	پتروشیمی تبریز	PS
-۲۸/٦	٦٤/٠٠٠	177/	BASF	PVME

تولوئن يخش شود. محلول پليمر به مخلوط حلال-نانوذرات اضافه شد و مخلوط حاصل بهمدت h تحت اختلاط قرار گرفت. به دلیل مستعدبودن پليمر PVME به اکسایش گرمایی، حین تهیه نمونهها مقدار ٪۰۰۰ وزنی پایدارکننده گرمایی با نام تجاری Irganox 1010 تهیه شده از شرکت Ciba-Geigy، اضافه شد تا از تخریب نمونه ها حین انجام آزمونها جلوگیری شود. باید توجه شود، این مقدار پایدار کننده اثری بر Tg آمیختهها یا دمای جدایی فاز ندارد [۲۱]. یس از اختلاط، محلول حاصل روی صفحه شیشهای یخش و اجازه داده شد، حلال در دمای محیط به آهستگی به مدت یک هفته تبخیر شود. سیس نمونهها، در گرمخانه معمولی بهمدت چهار روز در دمای ٤٥°C قرار داده شد، خلأ بهطور آهسته روی آمیخته اعمال شد تا از ایجاد حباب در نمونهها جلوگیری شود. درنهایت، خلأ كامل در دمای C°V بهمدت ۲٤ h برای حذف هر گونه باقی مانده حلال روی نمونه ها اعمال شده است [۲۰،۲۲]. در این کار آمیخته های PS/PVME حاوی نانوذرات با اختصار M/N/x نشان داده شدهاند که M و N به ترتيب نشان دهنده کسر وزنی پليمرهای PS و PVME و x نشان دهنده کسر حجمی نانوذرات نسبت به حجم کل پلیمرها در آمیخته است.

مطالعات رئولوژيكي

اندازه گیری های رئولوژیکی با رئومتر دینامیکی مدل MCR 501 ساخت شرکت Paar Physica انجام شد. تمام آزمون ها با صفحه های موازی با قطر mm ۲۰ و فاصله بین دو صفحه mm ۱ انجام شد. برای مشخص کردن دمای جدایی فاز، آزمون دینامیکی پویش دمایی مدول اتلاف و ذخیره ('G و "G) در بسامد ثابت rad/s انجام شد. سرعت گرمادهی در تمام آزمون ها یکسان و برابر c/min

ماهيت سطح	گروہ عاملی روی سطح	چگالی (g/cm ³)	سطح ویژہ (m²/g)	قطر ذره (nm)	تأمين كننده	نانوذرات
آبدوست	OH	۲/۲	۲.,	١٢	Degussa	Aerosil A200

بود [۲۳،۲٤]. برای مطالعه اثر نانوذرات بر خواص گرانروکشسانی آمیختهها در ناحیه دوفازی، آزمون پویش بسامد مدول ذخیره در دمای ثابت ۲۰۰۵ انجام شد. تمام آزمونها در کرنش ثابت (٪۱) در ناحیه گرانروکشسان خطی انجام شد.

میکروسکوپی نوری

برای مشاهده تغییرات شکل شناسی حین جدایی فاز آمیخته PS/PVME در دمای ثابت ۲۰°۱۱ از میکروسکوپ نوری مدل DMRX ساخت شرکت Leica استفاده شد. ضخامت نمونهها برای آزمون میکروسکوپ نوری حدود ۲۰°۳–۲۰ بود. به علت تفاوت زیاد در ضریب شکست بین اجزای جدا شده، نمونههای ضخیمتر از این مقدار به شدت کدر شده و با میکروسکوپ نوری دیده نمی شدند. این ضخامت خیلی بیشتر از ضخامت بحرانی ۳۹ ۵ است که در کمتر از آن وابستگی جدایی فاز به ضخامت مشاهده می شود [۲۵]. میکروسکوپ نوری استفاده شده مجهز به دوربین بود که قابلیت ثبت تصاویر تغییرات شکل شناسی را در دمای ثابت ممکن می سازد.

ميكروسكوپي الكتروني عبوري

از میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک زیاد (HR-TEM) مدل JEOL ساخت شرکت JEOL با ولتاژ ۱۰۰ استفاده شد. نمونههایی با ضخامت ۲۰ nm ۲۰ به کمک Cryo-microtome در دمای ۲۰۰۵ – تهیه شدند. در تصاویر TEM فاز غنی از PV بدون رنگ کردن (staining) به طور طبیعی تیره تر از فاز غنی از PVME دیده می شود. زیرا، پلیمر PVME الکترون خواه تر است و در میدان الکترون به طور انتخابی الکترونها را جذب کرده، روشن تر دیده می شود [۲٦،۲۷].

میکروسکوپی الکترونی پویشی

میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل XL30 ساخت شرکت Phillips به کار گرفته شد. در مطالعات شکل شناسی آمیخته ها لازم است، فازها از یکدیگر متمایز و قابل تشخیص باشند. به همین دلیل پلیمر PVME به روش حکاکی با متانول استخراج شد.

اندازه گیری انرژی سطحی

برای اندازه گیری انرژی سطحی پلیمرها (جزء قطبی γ_p و جزء غیرقطبی γ_b)، دستگاه اندازه گیری زاویه تماس مدل G10 ساخت شرکت Kruss مجهز به نرمافزار تصویربرداری به کار گرفته شد. برای اندازه گیری انرژی سطحی نانوذرات، دستگاه ستون مویین اندازه گیری

تنش سطحی مدل Kruss K14 به کار گرفته شد.

نتايج و بحث

دمای جدایی فاز

همان طور که گفته شد، هدف این مطالعه بررسی اثر نانوذرات بر رفتار فازی آمیخته PS/PVME در ناحیه اسپینودال نمودار فازی است. بدین منظور در مطالعه حاضر، از آمیخته ۳۰/۷۰ PS/PVME استفاده شد.

همان طور که در بخشهای بعد نشان داده می شود، در دمای ۱۱۰۰^C این آمیخته در ناحیه اسپینودال قرار می گیرد. ابتدا، اثر نانوذرات A200 بر دمای جدایی آمیخته ۳۰/۷۰ PS/PVME بررسی می شود. برای به دست آوردن نمودار فازی از آزمون جاروب دمایی مدول کشسانی استفاده شد. آزمون های رئولوژیکی از روش های قابل اعتماد برای به دست آوردن نمودار فازی هستند. نمودار نوعی از تغییرات مدول کشسان ('G) بر حسب دما برای آمیخته ۲۰/۷۰ و نمونه متناظر حاوی /۲ حجمی نانوذرات A200 در شکل ۱ نشان داده شده است.

مشاهده می شود، در دماهای کم مدول کشسانی با افزایش دما کاهش می یابد. زیرا، با افزایش دما ضمن فاصله گرفتن از ناحیه شیشهای شدن آمیخته افزایش حرکت زنجیرهای پلیمری آسان تر



شکل ۱- وابستگی دمایی مدولهای ذخیره و اتلاف برای آمیخته خالص ۲۰/۷۰ PS/PVME و نمونه متناظر حاوی ٪۲ حجمی نانوذرات A200 در بسامد ثابت rad/s و سرعت گرمادهی ۰/۰°C/min (پیکانها نشاندهنده دمای جدایی فازند).

www.SID.ir

می شود. در نزدیکی دمای جدایی فاز همیشه رقابتی بین تحرک زنجیرها و حالتهای مطلوب ترمودینامیکی وجود دارد [۱۲]. زمانی که دما به ناحیه جدایی فاز می رسد، با تقویت نیروهای ترمودینامیکی 'G افزایش می یابد (تغییر جهت رو به بالای منحنی 'G). این موضوع می تواند به دلیل تشکیل نواحی دینامیکی غنی از ذرات سخت پلی استیرنی باشد که دینامیکی متفاوت از حالت تکفاز دارند [۲۰]. با ادامه افزایش دما به علت ظهور مجدد پدیده های کنترل شونده با نیروهای حرکتی زنجیرها مدول کشسانی شروع به کاهش می کند. دمایی که در آن مدول کشسانی شروع به افزایش می کند (نقطه کمینه) با وجود نانوذرات، کمینه در حدود ^C نسبت به نمونه خالص به دماهای بیشتر منتقل شده است که نشان دهنده افزایش ساز گاری پلیمرها در مجاورت نانوذرات است.

در مجاورت نانوذرات، زنجیرهای پلیمر جذب سطح نانوذرات شده و به تشکیل لایه پلیمری با تحرک کم روی سطح آنها منجر می شود. همان طور که در شکل ۱ دیده می شود، این کاهش کلی تحرک زنجیرهای پلیمری باعث افزایش مدول نسبت به نمونه خالص می شود. انتقال دمای جدایی فاز به دماهای بیشتر و افزایش ناحیه تکفاز با وجود نانوذرات را می توان به دلیل کاهش تحرک زنجیرهای پلیمری نسبت داد و نیز نانوذرات همانند مانعی برای نفوذ زنجیرها عمل کرده، نفوذ آنها را با مشکل مواجه می کند.

وابستگی دمایی طول همبستگی (٤) در محدوده دمای جدایی فاز را می توان به طور مستقیم از داده های آزمون پویش دمایی مدول های



شکل ۲- تغییرات طول همبستگی با دما در محدوده دمای جدایی فاز برای آمیخته ۳۰/۷۷ PS/PVME و نمونه متناظر حاوی ٪۲ حجمی نانوذرات A200 (پیکانها نشاندهنده دمای جدایی فازند).

$$\xi = \left[\frac{k_{\rm B}T}{30\pi} \frac{G'}{G''}\right]^{1/3} \frac{1}{\phi(1-\phi)} \tag{1}$$

جعفر خادمزاده یگانه و همکاران

در این معادله، k_B ثابت بولتزمن و φ کسر حجمی پلیمر است. طول همبستگی معیاری برای نوسانات غلظت است. در شکل ۲ تغییرات طول همبستگی با دما در محدوده دمای جدایی فاز برای آمیخته ۳۰/۷۰ مول همبستگی با دما در محدوده دمای جدایی فاز برای آمیخته ۹۲/۷۳ سرعت افزایش طوله متناظر حاوی ٪۲ حجمی نانوذرات A200 رسم شده است. مشاهده می شود، برای تمام نمونه ها در دمای جدایی فاز سرعت افزایش طول همبستگی بیشتر می شود که نشان دهنده افزایش نوسانات غلظت در دمای جدایی فاز است. مقدار طول همبستگی و دمایی که در آن طول همبستگی افزایش می یابد (دمای جدایی فاز)، در مجاورت نانوذرات کاهش می یابد. این موضوع نشان می دهد، نانوذرات باعث امتزاج پذیری در مقیاس مولکولی می شوند [۲2].

نانوذرات باعث کاهش طول همبستگی نسبت به نمونه خالص می شوند. این موضوع نشان می دهد، نانوذرات سینتیک جدایی فاز را کاهش می دهند. نانوذرات دمای جدایی فاز را تغییر چندانی نمی دهند، ولی به طور شایان توجهی باعث کاهش طول همبستگی می شوند. نانوذرات در آمیخته ۲۰/۷۰ به طور عمده سینتیک جدایی فاز را تغییر می دهند و اثر کمی بر ترمودینامیک دارند (سینتیک کنترل). طول همبستگی به دست آمده از معادله (۲) به خوبی در مقیاس طول همبستگی حاصل از small angle neutron scattering) است [۲۹].

مطالعه جدایی فاز آمیخته PS/PVME با وجود نانوذرات A200 در کسرهای حجمی ۵/۰، ۱ و ۲٪ وزنی بر روند اثر نانوذرات A200 در کسرهای حجمی ۵/۰، ۱ و ۲٪ وزنی بر روند جدایی فاز آمیخته ۳۰/۷۰ PS/PVME در دمای ثابت C°۱۰۱ مطالعه شده است. شکل ۳ تصاویر میکروسکوپی نوری تغییرات شکل شناسی حین جدایی فاز را برای آمیخته خالص ۲۰/۷۰ PS/PVME در دمای O°۱۰ نشان می دهد. مشاهده می شود، در زمان های آغاز جدایی فاز ساختار، هر دو فاز هم پیوسته شکل می گیرد که حاکی از قرار گرفتن این ترکیب درصد در ناحیه اسپینودال نمودار فازی است. به علت هر دو فاز هم پیوسته پایدار نیست و پس از مدتی ساختار شکسته و انرژی آزاد فراوانی که در سطح مشترک نهفته است، شکل شناسی به شکل شناسی قطره-ماتریس تبدیل می شود که در آن فاز پراکنده (قطرهها) غنی از پلیمر PVME است. در شکل ۶ تصاویر ساختار داده شده است. مناطق تیره در این تصاویر نشان دهنده فاز غنی از داده شده است. مناطق تیره در این تصاویر نشان دهنده فاز غنی از PVME بوده که با متانول تخلیه شده است. در این تصاویر ساختار



شکل ۳- تصاویر TEM آمیزه PS/PVME ۳۰/۷۰ در زمانهای محتلف جدایی فاز در دمای C[°]۱۱۰ (اندازه تمام خطهای نشانه سیاهرنگ برابر μm ۳۰ است).

هر دو فاز هم پیوسته در زمانهای اولیه جدایی فاز و ساختار قطره-ماتریس در زمانهای بعد بهخوبی مشاهده می شود. در شکل ۵-الف و ۵-ب رفتار فازی آمیخته ۳۰/۷۰ با وجود ۰/۵ و



شکل ٤- تصاویر SEM نمونه ۳۰/۷۰ PS/PVME: (الف) ۲ h پس از شروع جدایی فاز و (ب)h ٤ پس از شروع جدایی فاز.

//۱ حجمی نانوذرات A200 نشان داده شده است. مشاهده می شود، با ۵/۰ و /۱ حجمی نانوذرات همانند نمونه خالص جدایی فاز از روش تجزیه اسپینودال پیش می رود. در زمان های اولیه جدایی فاز به ساختاری هر دو فاز پیوسته شکل می گیرد که در ادامه جدایی فاز به شکل شناسی قطرههای فاز غنی از PVME در بستر فاز غنی از PS می شکند. با وجود نانوذرات شکل شناسی هر دو فاز پیوسته نسبت می شکند. با وجود نانوذرات شکل شناسی هر دو فاز پیوسته نسبت می ساختار رشد قطرههای فاز غنی از PVME با وجود نانوذرات به ویژه ساختار رشد قطرههای فاز غنی از PVME با وجود نانوذرات به ویژه در کسر حجمی /۱ به طور قابل توجهی کاهش می یابد که حاکی از قابلیت زیاد نانوذرات در پایدارسازی ساختار است.



شکل ۵- تصاویر TEM در زمانهای مختلف جدایی فاز در دمای ۲۰°۱۱ برای نمونه ۳۰/۷۰ PS/PVME حاویA200: (الف) ٪۰/۰ حجمی و (ب) ٪۱ حجمی (اندازه تمام خطهای نشانه سیاهرنگ برابر ۳۰ µm ۳۰ است).

$$\omega_{12} = \frac{\Gamma_{s-PVME} - \Gamma_{s-PS}}{\Gamma_{12}} \tag{Y}$$

در این معادله، $_{12}^{0}$ ضریب ترشوندگی، $_{12}^{1}$ تنش بین سطحی در آمیخته PS و PVME، $_{S.PS}^{0}$ تنش میان سطحی بین نانو ذرات و پلی استیرن و تنش میان سطحی بین نانو ذرات و PVME است. وقتی ا[<] $_{21}^{0}$ باشد، نانو ذرات به PS تمایل دارند. در نتیجه، حین جدایی فاز، نانو ذرات به فاز غنی از PS نفو ذ می کنند. اگر ۱->₂₁ نانو ذرات حین جدایی فاز در فاز غنی از PVME قرار می گیرند. در مقادیر میانی ضریب خیس شدگی (۱>₂₁ ω >۱-) تمایل ذرات به هر دو پلیمر یکسان است و در سطح مشترک دو فاز قرار می گیرند. برای به دست آوردن تنش بین سطحی بین دو جزء ۱ و ۲ می توان از معادله

Γ^{P}	Γ^{d}	Γ (mN/m)	مادہ
٦/١	٣٤/٥	٤ • /٧	PS
78	٣٥/٥	०९/०	PVME
٥•/٦	29/2	٨٠	A200 silica

با قرارگرفتن در محدوده دوفازی نمودار فازی، سامانه تلاش خواهد کرد تا انرژی آزاد را با کاهش عوامل انرژی مؤثر کاهش دهد که منجر به کاهش سطح مشترک دو فاز و نیز نفوذ نانوذرات به فاز مطلوب می شود. در آمیختههای دوجزئی، تمایل نانوذرات به یکی از اجزا و در نتیجه استقرار نانوذرات در فاز مطلوب حین جدایی فاز را



شکل ٦- تصاویر TEM نمونه PS/PVME ۳۰/۷۰ حاوی نانوذرات: (الف) و (ب) ٪۱ حجمی پیش از جدایی فاز (تکفاز) و پس از ۷ h جدایی فاز در دمای ۲°۱۰ (ج) ٪۰/۰ حجمی و (د) ٪۱ حجمی.

ترل سینتیک تجزیه اسپینودال در آمیزههای پلیمری با رفتار LCST با استفاده از نانوذرات

Owens-Wendt استفاده کرد [۳۲]:

$$\Gamma_{12} = \Gamma_1 + \Gamma_2 - 2\sqrt{\Gamma_1^d \Gamma_2^d} - 2\sqrt{\Gamma_1^p \Gamma_2^p} \tag{(\Upsilon)}$$

در این معادله، p جزء قطبی و b جزء غیرقطبی تنش سطحی است. در جدول ۳ دادههای تنش سطحی مواد استفاده شده آمده PVME با استفاده از معادله (۲) ضریب ترشدگی برای آمیخته /PS PVME حاوی A200 برابر با ۲/۷۳ بهدست آمد. در نتیجه انتظار می رود، حین جدایی فاز برای کاهش انرژی آزاد سامانه با نیروهای ترمودینامیکی ذرات A200 به درون فاز غنی از PVME نفوذ کنند.

در شکل ۲-الف و ۲-ب تصویر TEM آمیخته ۳۰/۷۰ حاوی ٪۱ حجمی نانوسیلیکا در ناحیه تکفازی نشان داده شده است (نمونه بدون جدایی فاز). مشاهده می شود، نانوذرات و خوشههای آنها به خوبی در نمونه پراکنده شدهاند. در شکل ۲ -ج و ۲-د به ترتیب تصاویر TEM برای نمونههای حاوی ٥/٥ و ٪۱ نانوذرات در ناحیه دوفازی پس از ۲ ۲ جدایی فاز در دمای ۲۰°۱۱ نشان داده شده است. همان طور که در بخش تجربی توضیح داده شد، به علت جذب الکترونها به وسیله PVME، در تصاویر TEM فاز غنی از PVME فاز روشن و فاز تیره رنگ فاز غنی از SP است.

TEM تصویر TEM نشان می دهد، نانوذرات کاملاً در فاز غنی از PVME قرار گرفتهاند که نشان دهنده برهم کنش مطلوب میان ذرات A200 و فاز غنی از PVME است. تصاویر TEM با پیش بینی پارامتر ترشدگی (معادله ۲) کاملاً سازگار است.

نانوذرات A200 آبدوست بوده، در حالی که فاز غنی از PS آبگریز است. بنابراین، برهم کنش آنتالپی نامطلوب قوی میان ذرات و فاز غنی از PS منجر می شود، نانوذرات برای کاهش انرژی آزاد در فاز غنی از PVME خودگردهمایی (self-assembling) کنند. به دلیل تجمع نانوذرات درون قطرههای فاز غنی از PVME و تشکیل خوشه در آنها، تحرک قطرههای غنی از PVME به طور شایان توجهی کاهش می یابد، در نتیجه فرایند به هم پیوستن و رشد قطرهها به مقدار چشمگیری کند می شود. به عبارت دیگر، سینتیک جدایی فاز با وجود نانوذرات کند می شود.

A200 در شکل ۷ رفتار فازی آمیخته ۳۰/۷۰ با وجود ۲٪ نانوذرات A200 نشان داده شده است. برای این نمونه هم جدایی فاز از راه اسپینودال پیش میرود و در زمانهای اولیه جدایی فاز ساختاری هر دو فاز پیوسته شکل می گیرد. پس از مدتی جدایی فاز متوقف شده، ساختار هر دو فاز پیوسته کاملاً پایدار می شود که نشان دهنده محصور شدن (pinning) است. به این کار، به دام افتادن (trapping) یا گیرافتادن (-resting)



شکل ۷- تصاویر TEM آمیخته PS/PVME ۳۰/۷۰ حاوی ٪۲ نانوذرات A200 در زمانهای محتلف جدایی فاز در دمای C۱۰۰C (اندازه تمام خطهای نشانه سیاهرنگ برابر ۳۱ س۳ است).

است [۲۷،۳۳]. همان طور که در مقدمه توضیح داده شد، پایدارسازی کامل ساختار هر دو فاز هم پیوسته چالشی علمی و صنعتی است. در شکل ۸ تصویر TEM این آمیخته پس از ۷ جدایی فاز در دمای °C نشان داده شده است. تصویر TEM نشان می دهد، نانوذرات درون فاز غنی از PVME قرار گرفته و شبکهای فراگیر از نانوذرات تشکیل شده است. در نتیجه ساختار فراگیر دوگانه ای PVMe (double می شود که در آن فاز غنی از PVMe نانوذرات درون آن هر دو دارای ساختار شبکه فراگیر هستند [۳۲]. در ساختار فراگیر دوگانه، شبکهای شدن نانوذرات در فاز پلیمری



شکل ۸- تصاویر TEM از مکانهای مختلف برای آمیخته ۳۰،۷۰ PS/PVME حاوی ۲٪ حجمی نانوذرات A200 پس از h ۷ جدایی فاز در دمای ۲۰۰۲.

تنش بین سطحی برای شکستن این فاز عملاً بی اثر است. peng و همکاران [۳۵] اثر نانوذرات میله ای را، که سطح آن با پلیمر A پوشیده شده بود، بر شکل شناسی آمیخته دوجزئی AB شبیه سازی کردند. آنها مشاهده کردند، نانوذرات درون فاز A در کسر حجمی خیلی کم نصف مقدار لازم در پلیمر خالص A، شبکه فراگیر تشکیل می دهند. این مسئله (تشکیل فاز فراگیر از نانوذرات در کسر حجمی کم) می دهند. این مسئله (تشکیل فاز فراگیر از نانوذرات در کسر حجمی کم) نود آمیخته ۲۰/۷۰ PS/PVME با وجود ۲٪ حجمی نانوذرات نیز دیده می شود. در نتیجه در آمیخته های دوجزئی، ایجاد شبکه فراگیر از نانوذرات به علت جذب ترجیحی، تا اندازه زیادی تقویت می شود. به دوگانه به طور چشمگیر کاهش می یابد، امروزه این ساختار برای طراحی پلیمرهای رسانا کاربرد زیادی دارد. کاهش آستانه فراگیری در نانوذرات گران قیمت از نظر اقتصادی اهمیت زیادی دارد و باعث روی می دهد که خود دارای ساختاری شبکهای است. درباره سازو کار محصور شدن، شکل شناسی هر دو فاز پیوسته با وجود ۲٪ حجمی نانوذرات می توان گفت، با قرار گرفتن نمونه در ناحیه دوفازی جدایی فاز به سرعت آغاز می شود و نواحی فازی غنی از PS و PVME تشکیل می شود. جدایی فاز با کاهش سطح مشترک دو فاز ادامه می یابد. حین جدایی فاز دات A200 با نیروهای ترمودینامیکی به درون فاز مطلوب غنی از PVME رانده می شوند. وقتی که نانوذرات درون فاز غنی از PVME تشکیل شبکه پایدار با ضخامتی حدود ضخامت فاز غنی از PVME تشکیل می دهند، جدایی فاز متوقف نانوذرات با فاز نامطلوب S منجر می شود (به تصویر MET شکل ۸ توجه شود). همچنین، به علت تراکم زیاد نانوذرات درون فاز غنی از PVMP، این فاز همانند جامد بوده که نیروهای هیدرودینامیکی و



شکل ۹– آزمون پویش بسامد مدول کشسانی در زمانهای مختلف جدایی فاز در دمای C°۱۱۰ برای آمیخته PS/PVME ۳۰/۷ با وجود مقادیر حجمی مختلف نانوذرات A200: (الف) ۰، (ب) ٪۰/۰، (ج) ٪۱ و (د) ٪۲.

نتيجه گيري

کنترل شکل شناسی و سینتیک جدایی فاز در ناحیه اسپینودال نمودار فازی به کمک نانوذرات کروی در آمیخته PS/PVME مطالعه شد. نانوذرات آبدوست بوده و تصاویر TEM و رابطه ترمودینامیکی پارامتر خیس شوندگی نشان داد، حین جدایی فاز نانوذرات جذب ترجیحی فاز غنی از PVME می شوند. مطالعه تصاویر میکروسکوپ نوری و حواص گرانروکشسانی خطی آمیخته PS/PVME در مجاورت مقادیر مختلف نانوذرات حین جدایی فاز نشان داد، نانوذرات، سینتیک جدایی فاز را در کسر حجمی کم ٪۰/۰ به مقدار قابل توجهی کاهش می دهند که با افزایش مقدار آن به ٪۱ شدت کاهش به مقدار زیادی افزایش می یابد. در کسر حجمی ٪۲، نانوذرات به طور کامل جدایی فاز را متوقف کرده، شکل شناسی کاملاً پایدار هر دو فاز پیوسته القا شده با سازوکار اسپینودال تشکیل می شود. تصاویر TEM نشان می دهد، ساختاری فراگیر دوگانه با وجود ٪۲ حجمی نانوذرات

مراجع

- Nishi T., Wang T.T., and Kwei T.K., Thermally Induced Phase Separation Behavior of Compatible Polymer Mixtures, *Macromolecules*, 8, 227-238, 1975.
- Shin M., Kim H., Park J., Nam S., Heo K., Ree M., Ha C.S., and Kim Y., Abrupt Morphology Change upon Thermal Annealing in Poly(3-hexylthiophene)/Soluble Fullerene Blend Films for Polymer Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, 20, 748-754, 2010.
- Iwashita Y. and Tanaka H., Self-Organization in Phase Separation of a Lyotropic Liquid Crystal into Cellular, Network and Droplet Morphologies, *Nat. Mater.*, 5, 147-152, 2006.
- Xie H.Q., Xu J., and Zhou S., Polymer Blends with Two Kinds of Elastomeric Ionomers, *Polymer*, **32**, 95-102, 1991.
- Liu Z.H., Marechal P., and Jerome R., Blends of Poly(vinylidene fluoride) with Polyamide 6: Interfacial Adhesion, Morphology and Mechanical Properties, *Polymer*, **39**, 1779-1785, 1998.
- Hoppe H. and Sariciftci N.S., Morphology of Polymer/Fullerene bulk Heterojunction Solar Cells, *J. Mater. Chem.*, 16, 45-61, 2006.
- Kesting R.E., Synthetic Polymeric Membranes: A Structural Perspective, Wiley-Interscience, New York, 368, 1985.

میشود، فرایندپذیری پلیمر نیز زیاد تحت تأثیر قرار نگیرد.

مطالعه رئولوژی اثر نانوذرات بر سینتیک جدایی فاز

در شکل ۹ نمودار پویش بسامد آمیخته ۳۰/۷۰ PS/PVME خالص و نیز با ۲۰/۵، ۱ و ۲/۲ حجمی نانوذرات A200 نشان داده شده است. مشاهده می شود، با افزودن نانوذرات در تمام محدوده بسامد مدول افزایش می یابد و وابستگی مدول به بسامد در بسامدهای کم کاهش می یابد. این موضوع نشان می دهد، نانوذرات تحرکهای دوربرد و کوتاهبرد زنجیرهای پلیمری را تحت تأثیر قرار می دهند و باعث کندشدن تحرک مولکول ها می شوند [۳٦]. با افزون نانوذرات روند کاهش مدول کشسانی به مقدار شایان توجهی کاهش می یابد که نشان دهنده کاهش سینتیک جدایی فاز در مجاورت نانوذرات است. محدوده بسامد در زمان های مختلف جدایی فاز تقریباً ثابت است و ساختار در مجاورت نانوذرات است. ساختار در مجاورت نانوذرات است.

- Ghijsels A. and Raadsen J., A Collaborative Study on the Melt Rheology of a Styrene-Butadiene-Styrene Block Copolymer, *Pure Appl. Chem.*, 52, 1359-1386, 1980.
- Hobbs S.Y., Dekkers M.E.J., and Watkins V.H., Effect of Interfacial Forces on Polymer Blend Morphologies, *Polymer*, 29, 1598-1602, 1988.
- Macosko C.W., Guegan P., Khandpur A.K., Nakayama A., Marechal P., and Inoue T., Compatibilizers for Melt Blending: Premade Block Copolymers, *Macromolecules*, **29**, 5590-5598, 1996.
- Jiang S., Chen Q., Tripathy M., Luijten E., Schweizer K.S., and Granick S., Janus Particle Synthesis and Assembly, *Adv. Mater*, 22, 1060-1071, 2010.
- Gharachorlou A. and Goharpey F., Rheologically Determined Phase Behavior of LCST Blends in the Presence of Spherical Nanoparticles, *Macromolecules*, 41, 3276-3283, 2008.
- Xia T., Huang Y., and Peng X., Li G., Morphological Transition Induced by Nanoparticles in Dynamically Asymmetric PS/ PVME Blends, *Macromol. Chem. Phys.*, 211, 2240-2247, 2010.
- 14. Xavier P. and Bose S., Multiwalled-Carbon-Nanotube-Induced

Miscibility in Near-Critical PS/PVME Blends: Assessment through Concentration Fluctuations and Segmental Relaxation, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 8633-8646, 2013.

عفر خادمزاده یگانه و همکارا^{ن،}

- Lipatova Y. S., Phase Separation in Filled Polymer Blends, J. Macromol. Sci., Part B: Phys., 45, 871-888, 2006.
- 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.
- Huang C., Gao J., Yu W., and Zhou C., Phase Separation of Poly(methyl methacrylate)/Poly(styrene-coacrylonitrile) Blends with Controlled Distribution of Silica Nanoparticles, *Macromolecules*, 45, 8420-8429, 2012.
- Yeganeh J.K., Goharpey F., and Foudazi R., Rheology and Morphology of Dynamically Asymmetric LCST Blends: Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether), *Macromolecules*, 43, 8670-8685, 2010.
- Tanaka H., Universality of Viscoelastic Phase Separation in Dynamically Asymmetric Fluid Mixtures, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 787-790, 1996.
- Kapnistos M., Vlassopoulos D., Anastasiadis S.H., Stammer A., and Wolf B.A., Rheology of a Lower Critical Solution Temperature Binary Polymer Blend in the Homogeneous, Phase-Separated, and Transitional Regimes, *Macromolecules*, 29, 7155-7163, 1996.
- Kim J.H., Kwei T.K., and Pearce E.M., Thermal Oxidation of Polymer Blends Containing an Antioxidant, *Chem. Eng. Comm.*, 116, 105-116, 1992.
- Yeganeh J.K., Goharpey F., and Foudazi F., Anomalous Phase Separation Behavior in Dynamically Asymmetric LCST Polymer Blends, *RSC Adv.*, 4, 12809-12825, 2014.
- Mabrouk K.E. and Bousmina M., Effect of Hydrodynamics on Dynamics of Phase Separation in Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether) Blend, *Polymer*, 46, 9005-9014, 2005.
- Xavier P. and Bose S., Multi-walled Carbon Nanotube Induced Miscibility in Near-Critical PS/PVME Blends: Assessment through Concentration Fluctuations and Segmental Relaxation, *J. Phys. Chem.* B., **117**, 8633-8646, 2013.
- Reich S. and Cohen Y., Phase Separation of Polymer Blends in Thin Films, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 19, 1255-1267, 1981.

- Polios I.S., Soliman M., Lee C., Gido S.P., Roher S.K., and Winter H.H., Late Stages of Phase Separation in a Binary Polymer Blend Studied by Rheology, Optical and Electron Microscopy, and Solid State NMR, *Macromolecules*, **30**, 4470-4480, 1997.
- Li L., Miesch C., Sudeep P.K., Balazs A.C., Emrick T., Russell T.P., and Hayward R.C., Kinetically Trapped Co-continuous Polymer Morphologies through Intraphase Gelation of Nanoparticles, *Nano Lett.*, **11**, 1997-2003, 2011.
- Zou F., Dong X., Liu W., Yang J., Lin D., Liang A., Li W., and Han C.C., Shear Induced Phase Boundary Shift in the Critical and Off-Critical Regions for a Polybutadiene/Polyisoprene Blend, *Macromolecules*, 45, 1692-1700, 2012.
- Ajji A. and Choplin L., Rheology and Dynamics near Phase Separation in a Polymer Blend: Model and Scaling Analysis, *Macromolecules*, 24, 5221-5223, 1991.
- Yeganeh J.K., Goharpey F., and Foudazi R., Controlling the Kinetics of Viscoelastic Phase Separation through Self-Assembly Of Spherical Nanoparticles or Block Copolymers, *Soft Matter*, 10, 9270-9280, 2014.
- Vandebril S., Vermant J., and Moldenaers P., Efficiently Suppressing Coalescence in Polymer Blends Using Nanoparticles: Role of Interfacial Rheology, *Soft Matter*, 6, 3353-3362, 2010.
- Daniel O.K. and Wendt R.C., Estimation of the Surface Free Energy of Polymers, J. Appl. Polym. Sci, 13, 1741-1747, 1969.
- Balazs A.C., Ginzburg V.V., Qiu F., Peng G., and Jasnow D., Multi-Scale Model for Binary Mixtures Containing Nanoscopic Particles, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3411-3422, 2000.
- Cohen E., Zonder L., Ophir A., Kenig S., McCarthy S., Barry C., and Mead J., Hierarchical Structures Composed of Confined Carbon Nanotubes in Cocontinuous Ternary Polymer Blends, *Macromolecules*, 46, 1851-1859, 2013.
- Peng G., Qiu F., Ginzburg V.V., Jasnow D., and Balazs A.C., Forming Supramolecular Networks from Nanoscale Rods in Binary, Phase-Separating Mixtures, *Science*, 288, 1802-1804, 2000.
- Du F., Scogna R.C., Zhou W., Brand S., Fischer J.E., and Winey K.I., Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites: Rheology and Electrical Conductivity, *Macromolecules*, **37**, 9048-9055, 2004.