

Effect of Nanocellulose on Phase Behavior of Off-Critical PS/PVME Blend

Mohamad Ali Sanjari Shahrezaei¹, Fatemeh Goharpey^{1*}, and
Jafar Khademzadeh Yeganeh²

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

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

Received: 8 June 2017, accepted: 8 December 2017

ABSTRACT

Hypothesis: The influence of hydrophobic nanocellulose on phase separation behavior of off-critical PS/PVME (polystyrene/polyvinyl methyl ether) blends was studied. While the effect of spherical nanoparticles (NPs) on the phase behavior of polymer blends has been previously explored, the impact of rod-like NPs on the phase behavior has not been well studied. Compared to nanospheres, nanorods are associated with much lower critical percolation concentration, due to the high aspect ratio of nanorods.

Methods: For this purpose, neat PS/PVME blends with compositions of 40/60 and 10/90 and in the presence of 2% nanocellulose were investigated. The temperature sweep of storage modulus, from the one-phase region temperature to those higher than the two-phase region temperature, was used to investigate the effect of nanoparticles on phase separation temperature. Phase-contrast optical microscopy (OM) was employed to investigate the morphological evolution of PS/PVME blends during the phase separation. TEM images indicated the localization of hydrophobic nanocellulose in the PS-rich phase which was consistent with the prediction of thermodynamic wetting parameter.

Findings: Viscoelastic phase separation (VPS) controlled the phase behavior of PS/PVME 10/90 blend which in the presence of nanoparticles increased the stability of the PS-rich network structure even at high temperatures. The PS/PVME 40/60 blend was phase separated under the nucleation and growth mechanism (NG), and there was a wide distribution of droplets size in the late stage of phase separation. With increasing the quench depth, the dynamic asymmetry increased, leading to transition of the phase separation mechanism from NG to VPS. The addition of nanoparticles enhanced the dynamic asymmetry which induced the VPS at lower temperatures.

Keywords:

viscoelastic phase separation, nucleation and growth, rheology, nanocellulose, dynamic asymmetry

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: goharpey@aut.ac.ir

Please cite this article using:

Sanjari Shahrezaei M.A., Goharpey F., and Khademzadeh Yeganeh J., Effect of Nanocellulose on Phase Behavior of Off-Critical PS/PVME Blend., *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 531-545, 2018.

اثر نانو سلولوز بر رفتار فازی آمیخته PS/PVME در نواحی دور از ترکیب درصد بحرانی

محمدعلی سنجری شهرضایی^۱، فاطمه گوهرپی^{۱*}، جعفر خادمزاده یگانه^۲

۱- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵
۲- قم، دانشگاه صنعتی قم، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۳۷۱۹۵-۱۵۱۹

دریافت: ۱۳۹۶/۳/۱۸، پذیرش: ۱۳۹۶/۹/۱۷

چکیده

در این مطالعه، اثر نانو سلولوز آبگریز بر رفتار فازی آمیخته پلی استیرن (PS)-پلی وینیل متیل اتر (PVME) در ترکیب درصدی دور از ناحیه بحرانی بررسی شده است. بدین منظور، آمیخته‌های خالص PS/PVME با ترکیب درصدی ۱۰/۹۰ و ۴۰/۶۰ با ۲٪ نانوذرات بررسی شدند. برای مطالعه اثر نانوذرات بر دمای جدایی فاز، از آزمون پویای مدول دخیره (از ناحیه تکفاز تا دماهای بیشتر از جدایی فاز) استفاده شد. برای مشاهده تغییرات شکل‌شناسی حین جدایی فاز نمونه‌ها از تصاویر میکروسکوپی نوری استفاده شد. تصاویر TEM نشان می‌دهد، حین جدایی فاز، نانو سلولوز آبگریز در فاز غنی از PS قرار گرفته که این موضوع با پیش‌بینی رابطه ترمودینامیکی پارامتر رشدگی سازگار است. برای آمیخته ۱۰/۹۰ PS/PVME جدایی فاز گراندروکشسان کنترل‌کننده جدایی فاز است. وجود نانوذرات باعث شد تا در دماهای زیاد، شبکه ایجاد شده از فاز پلی استیرن پایدار باشد. جدایی فاز برای آمیخته ۴۰/۶۰ PS/PVME طبق سازوکار هسته‌گذاری و رشد است و با ادامه جدایی فاز اندازه قطره‌ها به‌طور شایان توجهی بزرگ‌تر شده و توزیع پهنی از اندازه قطره‌ها مشاهده می‌شود. افزایش دما موجب بیشتر شدن بی‌تقارنی دینامیکی شده و در نتیجه در دماهای بیشتر تغییر سازوکار جدایی فاز از هسته‌گذاری و رشد به جدایی فاز گراندروکشسان مشاهده می‌شود. وجود نانوذرات در فاز پلی استیرن هم‌راستا با افزایش دما موجب افزایش بی‌تقارنی دینامیکی شده و در نتیجه از دماهای کمتر جدایی فاز طبق سازوکار گراندروکشسان مشاهده می‌شود.

واژه‌های کلیدی

جدایی فاز گراندروکشسان،
هسته‌گذاری و رشد،
رنولوژی،
نانو سلولوز،
بی‌تقارنی دینامیکی

مقدمه

از دیرباز مطالعه جدایی فاز در سیالات همچون پلیمرها، کلوئیدها و مواد زیستی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این زمینه، پژوهشگران زیادی مطالعات تجربی، نظری و شبیه‌سازی انجام داده‌اند. درک سازوکار جدایی فاز و کنترل شکل‌شناسی حین جدایی فاز برای طراحی مواد پیشرفته با خواص مکانیکی، الکتریکی و نوری اهمیت زیادی دارد [۱-۳]. به‌طور سنتی سازوکار جدایی فاز به دو دسته هسته‌گذاری و رشد و اسپینودال دسته‌بندی می‌شده است [۴،۵]. حدود دو دهه پیش، Tanaka برای اولین بار سازوکار جدایی فاز گرانروکشسان (VPS) را در آمیزه‌هایی کشف کرد که از نظر دینامیکی نامتقارن هستند. این سازوکار جدایی فاز نتیجه غلبه تنش‌های خودالقایی بر نیروهای ترمودینامیکی است [۶،۷]. وقتی زمان‌های آسودگی مولکول‌های دو جزء آمیخته با یکدیگر اختلاف زیادی داشته باشند، در اصطلاح گفته می‌شود، این دو از نظر دینامیکی نامتقارن هستند، معمولاً در حالتی روی می‌دهد که اندازه مولکول‌های دو جزء بسیار متفاوت بوده یا اختلاف دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) دو جزء زیاد باشد. به عبارت دیگر، وقتی ترکیبی از نظر دینامیکی نامتقارن است که از دو جزء یکی با مولکول‌های متحرک تند و دیگری کند تشکیل شده باشد. در این نوع ترکیب‌ها که در آن جزء با زمان آسودگی بیشتر حتی در ترکیب درصد‌های کم به‌عنوان فاز پیوسته عمل می‌کند و ساختار شبکه‌ای تشکیل می‌دهد، با گذشت زمان و با جدایی فاز، وارونگی فاز روی می‌دهد. یعنی فاز ماتریس حالت شبکه‌ای خود را از دست می‌دهد و به فاز پراکنده تبدیل می‌شود. این سازوکار جدایی فاز، جدایی فاز گرانروکشسان (VPS) نامیده می‌شود.

افزایش سازگاری میان اجزای تشکیل‌دهنده آمیخته‌های پلیمری و کنترل شکل‌شناسی برای طراحی مواد پیشرفته با خواص ویژه مکانیکی، نوری و الکتریکی در صنعت پلیمر اهمیت ویژه‌ای دارد. به‌عنوان مثال، در ساختار ایجاد شده به‌وسیله شبکه با جدایی فاز گرانروکشسان، به دلیل ایجاد شبکه فراگیر سه‌بعدی، خواص مکانیکی به‌طور شایان توجهی افزایش می‌یابد. این شکل از فازها در طراحی مواد با خواص مکانیکی ویژه استفاده می‌شود [۸،۹]. این ساختار سه‌بعدی برای طراحی پلیمرهای رسانا یا طراحی غشاهای پلیمری استفاده می‌شود. اما، مشکل اصلی به‌کارگیری شکل‌شناسی، ناپایداری از نظر ترمودینامیکی و نایکنواختی آن است که برای استفاده از شکل‌شناسی باید به نحوی تغییرات این ساختار کاملاً کنترل شده و پایدار باشد. از مباحث مهم علمی و صنعتی کنترل و پایدارسازی مؤثر شکل‌شناسی است. یکی از روش‌های پایدارسازی جدایی فاز در آمیخته‌های پلیمری استفاده از سازگارکننده‌های کوپلیمرهای قطعه‌ای است که

تنش بین‌سطحی را کاهش می‌دهد تا دو پلیمر امتزاج‌ناپذیر سازگار شوند [۱۰]. استفاده از کوپلیمرهای قطعه‌ای دارای مشکلات و معایبی است که کارایی این مواد را در سازگاری به‌طور شایان توجهی کم می‌کند [۱۱،۱۲]. همچنین، به دلیل قیمت زیاد کوپلیمرهای قطعه‌ای و موجود نبودن آن برای هر دو جفت پلیمری استفاده از این مواد را محدود کرده است [۱۳-۱۵].

امروزه، بررسی نقش نانوذرات که به یکی از پلیمرها تمایل نسبی داشته باشد، به‌عنوان کنترل‌کننده جدایی فاز آمیخته‌های پلیمری بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۶]. حین جدایی فاز این ذرات به درون فاز مطلوب نفوذ کرده یا در سطح مشترک آن‌ها قرار می‌گیرند [۱۷]. به‌طور مثال، نانوذرات سیلیکا با اصلاح‌های سطحی متفاوت در مقیاس صنعتی با قیمت مناسب در دسترس هستند. مطالعات نشان می‌دهد، نانوذرات افزون بر اینکه شکل‌شناسی آمیخته را تغییر می‌دهند، باعث کاهش سرعت جدایی فاز می‌شوند [۱۸]. فراجورلو و گوهرپی با مطالعه رفتار فازی آمیخته PS/PVME در مجاورت نانوذرات آب‌دوست سیلیکا نشان دادند، افزودن ۴٪ حجمی نانوذرات سرعت جدایی فاز را کاهش می‌دهد که دلیل این موضوع به کاهش تحرک زنجیرهای PVME با وجود نانوذرات نسبت داده شد [۱۵]. پژوهشگران دیگری از جمله Xia و همکاران، Xavir و همکاران، Kar و همکاران و Bose و همکاران روی اثر نانوذرات کروی مختلف با خواص سطحی متفاوت و نیز نانوذرات صفحه‌ای و لوله‌ای بر شکل‌شناسی، دمای جدایی فاز و سرعت جدایی فاز در آمیخته PS/PVME گزارش‌های داده‌اند [۱۶،۱۷،۱۹،۲۰]. همچنین، افزایش سازگاری با وجود نانوذرات موجب افزایش محدوده دمای ناحیه تک‌فازی می‌شود [۲۱،۲۲،۱۵،۱۰]. شایان توجه است، در این مقالات اثر نانوذرات کروی بر رفتار فازی بررسی شده است.

امروزه استفاده از نانوذرات میله‌ای برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری اهمیت زیادی پیدا کرده است. نانوذرات میله‌ای نسبت منظر (نسبت طول به قطر) بزرگی دارند که باعث می‌شود تراوایی (percolation) نانومیله‌ها و تشکیل ساختار و در نتیجه نقش تقویتی نانوپرکننده در بهبود خواص در مقادیر کم ذرات مشاهده شود [۲۳-۲۵]. بنابراین نانوذرات میله‌ای نسبت به ذرات کروی در تقویت‌کنندگی مکانیکی بسیار مؤثرترند. با وجود مطالعات فراوانی که درباره اثر نانوذرات میله‌ای بر خواص فیزیکی مکانیکی پلیمرها انجام شده [۲۶،۲۷] تاکنون به‌طور تجربی اثر آن‌ها بر رفتار فازی آمیزه‌های پلیمری به‌خوبی بررسی نشده است. امروزه، نانوسلولوز به‌عنوان نانوذرات میله‌ای توجه زیادی را به خود جلب کرده است. سلولوز به‌عنوان یکی از اعضای خانواده کربوهیدرات‌ها فراوان‌ترین

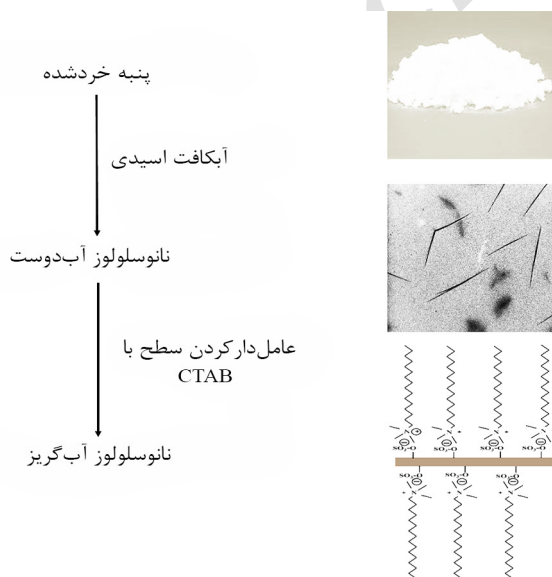
جدول ۱- مشخصات پلیمرهای استفاده شده.

پلیمر	شرکت تولیدکننده	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	T_g (°C)
PS	پتروشیمی تبریز	۳۴۰,۰۰۰	۱۳۰,۰۰۰	۹۵
PVME	BASF	۱۱۰,۰۰۰	۶۴,۰۰۰	-۳۲

سرباره اسیدی هر لوله دور ریخته شد. سپس، آب مقطر جدید به لوله اضافه شد و پس از همزدن و همگن سازی، مجدداً تحت مرکزگریزی قرار گرفت. در هر دوره فرایند مرکزگریزی، زمان عملیات افزایش یافته تا ذرات کاملاً رسوب کنند. پس از اتمام مراحل جداسازی مرکزگریزی pH نمونه حدود ۴ بود.

ج- دیالیز: پس از این مرحله برای یکنواخت شدن، تعلیق حاصل با همزن به مدت ۵ min همزده و سپس دیالیز شد. تعلیق حاصل از مرحله جداسازی مرکزگریزی در لوله دیالیز ریخته شده و در مقابل آب مقطر دیالیز شد. دیالیز به مدت ۳ تا ۵ روز در این شرایط انجام و هر روز آب مقطر اطراف لوله دیالیز تعویض شد. د- عملیات فراصوت دهی: تعلیق حاصل به مدت ۵ min، با فراصوت دهی (sonicator)، تحت عملیات فراصوت دهی قرار گرفت. برای جلوگیری از افزایش دما، تعلیق حاصل درون حمام آب و یخ قرار گرفت. در ادامه، برای اطمینان از خلوص تعلیق و استخراج بلورهای ناپایدار، تعلیق به مدت ۹۰ min تحت مرکزگریزی قرار گرفت و در نهایت سرباره جداسازی شد.

ه- عامل دار کردن نانو سلولوز و آب گریز شدن آن: نانومیله های حاصل



شکل ۱- فرایند تهیه نانو سلولوز و آب گریز کردن آن با CTAB.

زیست پلیمر تجدیدشونده طبیعی است. نانو سلولوزها از جمله مشتقات سلولوزی بسیار مهم دارای خواص منحصر به فردی از جمله فراوانی منابع تجدیدپذیری، زیست تخریب پذیری، قیمت کم و مقاومت ویژه زیاد هستند.

هدف از این پژوهش، مطالعه اثر نانو سلولوز بر رفتار فازی آمیخته PS/PVME بود که نمودار فازی آن به حالت محلول با دمای بحرانی کم (LCST) است. هر دو پلیمر PS و PVME کاملاً بی شکل بوده و به دلیل اختلاف زیاد در دمای T_g آن‌ها (حدود 125°C) این آمیزه از نظر دینامیکی نامتقارن است. در آمیخته PS/PVME نقطه بحرانی در ترکیب درصد ۳۰/۷۰ اتفاق می افتد [۲۸،۲۹]. در این پژوهش، اثر نانو سلولوز بر جدایی فاز و شکل شناسی آمیخته ها با ترکیب درصد های دورتر از ترکیب درصد بحرانی بررسی شده است. بدین منظور، آمیخته های PS/PVME با ترکیب درصد های ۱۰/۹۰ و ۴۰/۶۰ بررسی شدند. نانوذرات استفاده شده با اصلاح سطحی آب گریز از پنبه بهداشتی استخراج شدند که شکل میله ای دارند و حین جدایی فاز، به فاز غنی از PS نفوذ می کنند.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از پلی استیرن (PS) تجاری تهیه شده از شرکت پتروشیمی تبریز (GPPS 1160) و پلی وینیل متیل اتر (PVME) با نام تجاری Lutanol M40، ساخت شرکت BASF استفاده شد که مشخصات آن در **جدول ۱** آمده است. نانو سلولوز مصرفی با سطح آب دوست از پنبه به روش آبکافت اسیدی استخراج شد [۲۳،۲۶،۳۰،۳۱]. در ادامه با استفاده از ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) سطح آن آب گریز شد که مراحل آن به تفصیل در زیر بیان شده و در **شکل ۱** آمده است.

الف- آبکافت اسیدی: ابتدا ۵ g پنبه بهداشتی وزن و به ابعاد کوچک تر از ۵ mm ریز شد. سپس، این مقدار پنبه به محلول ۶۴٪ وزنی سولفوریک اسید درون حمام آب پیش گرمایش 45°C (با نسبت محلول به پنبه ۲۰ به ۱)، اضافه شد و با همزن مکانیکی تحت اختلاط قرار گرفت. پس از ۴۵ min، فرایند با افزودن مقداری یخ آب مقطر متوقف و تعلیق حاصل اندکی رقیق شد.

ب- جداسازی مرکزگریزی: پس از آبکافت اسیدی، تعلیق حاصل در ویال مخصوص در پنج نوبت با سرعت ۴۵۰۰ rpm تحت جداسازی مرکزگریزی قرار گرفت. پس از هر بار مرکزگریزی،

سرعت $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ انجام شد [۲۲،۳۲].

میکروسکوپی نوری

برای مشاهده تغییرات شکل شناسی، دمای آمیخته PS/PVME از 90°C تا 150°C با استفاده از میکروسکوپ نوری افزایش یافت. ضخامت نمونه‌ها برای آزمون میکروسکوپ نوری حدود $25-30\ \mu\text{m}$ بود. این ضخامت خیلی بیشتر از ضخامت بحرانی $5\ \mu\text{m}$ است که در کمتر از آن وابستگی جدایی فاز به ضخامت مشاهده می‌شود [۳۳]. میکروسکوپ نوری استفاده شده مجهز به دوربین است که قابلیت ثبت تصاویر تغییرات شکل شناسی را ممکن می‌سازد.

میکروسکوپی الکترونی عبوری

از میکروسکوپ الکترونی عبوری با ولتاژ $100\ \text{kV}$ استفاده شد. نمونه‌هایی با ضخامت $60\ \text{nm}$ به کمک Cryo-microtome در دمای 100°C - تهیه شدند. در این تصاویر به دلیل خاصیت الکترون‌خواهی پلی‌وینیل متیل اتر، فاز غنی از پلی‌استیرین تیره‌تر از فاز غنی از پلی‌وینیل متیل اتر دیده می‌شود [۳۴،۳۵].

اندازه‌گیری انرژی سطحی

برای اندازه‌گیری جزء قطبی (γ_p) و جزء پراکنده (γ_d) از انرژی سطحی پلیمرها، دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس به کار گرفته شد. به منظور تعیین انرژی سطحی نانوذرات از دستگاه ستون موئین اندازه‌گیری تنش سطحی استفاده شد.

نتایج و بحث

دمای جدایی فاز

همان‌طور که گفته شد، هدف از این مطالعه بررسی اثر نانوذرات میله‌ای آب‌گریز بر رفتار فازی آمیخته PS/PVME در نواحی دور از نقطه بحرانی نمودار فازی است. بدین منظور در مطالعه حاضر، از دو آمیخته $10/90$ PS/PVME و $40/60$ PS/PVME استفاده شد. برای به دست آوردن دمای جدایی فاز از آزمون جاروب دمایی مدول کشسانی استفاده می‌شود. آزمون‌های رئولوژیکی از روش‌های با دقت زیاد است که برای به دست آوردن نمودار فازی استفاده می‌شود [۱۶،۲۱،۳۶،۳۷]. نمودار تغییرات مدول ذخیره G' برحسب دما برای آمیخته‌های PS/PVME و نمونه‌های متناظر دارای ۲٪ حجمی نانوسلولوز در شکل ۲ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود،

به دلیل وجود گروه‌های سولفونیت روی سطح آن خاصیت آب‌دوست دارند و تعلیقی پایدار را در آب تشکیل می‌دهند. برای آب‌گریز کردن نانومیله‌ها از CTAB استفاده شد. گروه آمونیوم از عامل CTAB می‌تواند به صورت الکتروستاتیک جذب گروه سولفونیت شده (شکل ۱) و باعث آب‌گریز شدن نانومیله‌ها شود.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، رئومتر دینامیکی مدل UDS 200 ساخت شرکت Paar Physica، میکروسکوپ نوری مدل DMRX ساخت شرکت Leica، میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل JEM-2100 ساخت شرکت JEOL، دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مدل G10 ساخت شرکت Kruss و دستگاه ستون موئین اندازه‌گیری تنش سطحی مدل Kruss K14 به کار گرفته شد.

روش‌ها

تهیه نمونه

آمیخته‌های PS/PVME به روش محلولی در حلال تولوئن تهیه شدند. برای تهیه نمونه‌ها، ابتدا $5\ \text{g}$ آمیخته PS/PVME به $50\ \text{mL}$ حلال تولوئن اضافه و به مدت $24\ \text{h}$ زمان داده شد تا کل پلیمر حل شود. محلول حاصل به مدت $2\ \text{h}$ تحت اختلاط مکانیکی قرار داده شد تا کاملاً یکنواخت شود. برای نمونه‌های دارای نانوذرات، ابتدا نانوذرات داخل حلال تولوئن به مدت $5\ \text{min}$ در معرض اختلاط فراصوتی قرار گرفتند و در ادامه محلول پلیمر به مخلوط حلال-نانوذرات اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت $2\ \text{h}$ تحت اختلاط مکانیکی قرار گرفت. پس از اختلاط، محلول روی سطح شیشه ریخته شده تا حلال آن در دمای محیط به‌آهستگی طی مدت یک هفته تبخیر شود. سپس نمونه‌ها، درون گرم‌خانه خلأ به مدت چهار روز در دمای 45°C قرار داده شدند و خلأ به‌طور آهسته بر آمیخته‌ها اعمال شد تا از ایجاد حباب در نمونه‌ها جلوگیری شود. در نهایت، خلأ کامل در دمای 70°C به مدت $24\ \text{h}$ برای حذف هرگونه حلال باقی‌مانده روی نمونه‌ها اعمال شد. در این کار، ترکیب درصد آمیخته‌های PS/PVME با اختصار X/Y نشان داده شده‌اند که X و Y به ترتیب نشان‌دهنده کسر وزنی پلی‌استیرین و پلی‌وینیل متیل اتر است.

اندازه‌گیری‌های رئولوژی

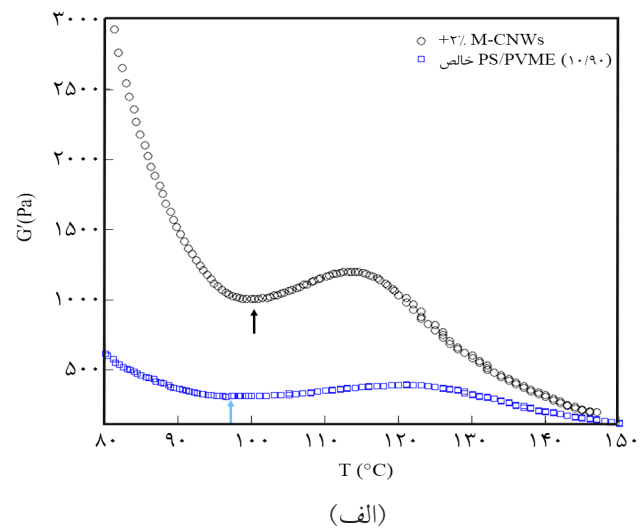
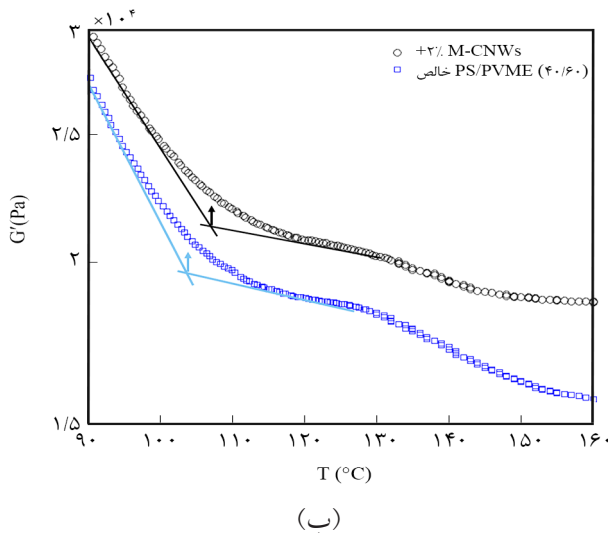
آزمون‌های رئولوژی با رئومتر دینامیکی انجام شد. تمام آزمون‌ها با صفحه‌های موازی با قطر $25\ \text{mm}$ و فاصله صفحه‌های برابر با $1\ \text{mm}$ انجام شد. آزمون دینامیکی روبش دمایی مدول‌های اتلاف و ذخیره با

روی سطح نانوذرات منجر می‌شود. همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود، این کاهش کلی دینامیک زنجیره‌های پلیمری باعث افزایش مدول نسبت به نمونه خالص می‌شود. انتقال دمای جدایی فاز به دماهای بیشتر و افزایش ناحیه تک‌فازی به علت وجود نانوذرات را می‌توان به دلیل کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمری نسبت داد و نیز نانوذرات همانند مانعی برای نفوذ زنجیره‌ها عمل کرده و نفوذ آن‌ها را با مشکل مواجه می‌کنند.

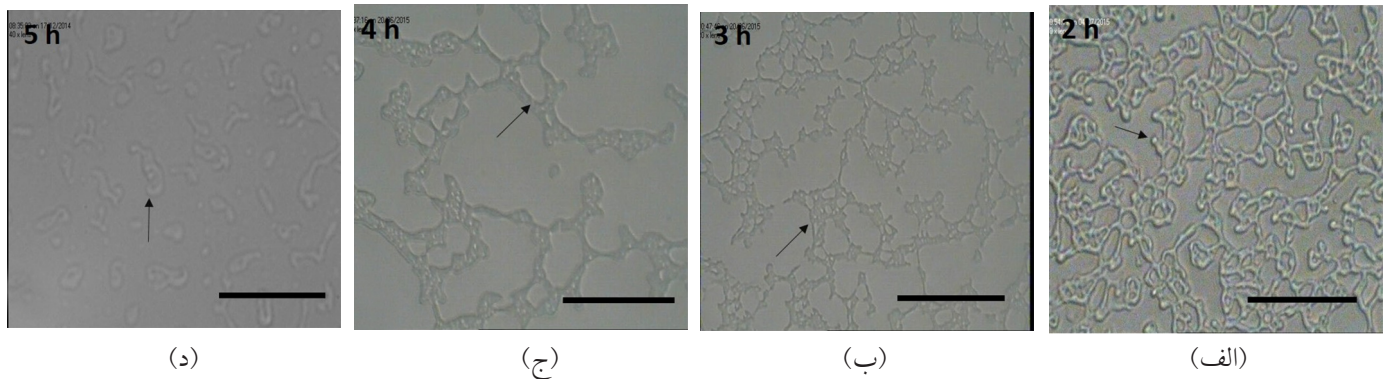
مطالعه شکل‌شناسی آمیخته‌های PS/PVME با زمان در دمای ثابت

تغییرات شکل‌شناسی با زمان برای آمیخته ۱۰/۹۰ PS/PVME در شکل ۳ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، فاز غالب غنی از PVME (فاز با کسر حجمی بیشتر) با شکل‌های غیرکروی و نامعین در زمان‌های اولیه جدایی فاز هسته‌گذاری می‌کند و تشکیل فاز پراکنده را می‌دهد. فاز غنی از PS که کسر حجمی کمی از آمیزه را تشکیل می‌دهد، ساختار شبکه‌ای تشکیل داده و فاز پیوسته و ماتریس را شکل می‌دهد. با ادامه جدایی فاز، به علت پدیده جمع‌شدگی حجمی فاز پراکنده غنی از PVME رشد می‌کند و فاز غنی از PS به شکل شبکه گسترده فراگیر (percolated network structure) تبدیل می‌شود (شکل ۳-ب). با گذشت زمان ساختار شبکه‌ای فاز غنی از PS شکسته می‌شود و وارونگی فازی روی می‌دهد. فاز غنی از PS نیز به فاز پراکنده و فاز غنی از PVME به فاز ماتریس و پیوسته تبدیل می‌شود. در نتیجه، برای این ترکیب درصد سازوکار جدایی فاز تحت

در دماهای کم مدول کشسانی، G' ، با افزایش دما کاهش می‌یابد. زیرا با افزایش دما ضمن فاصله گرفتن از ناحیه شیشه‌ای شدن آمیزه، افزایش حرکت زنجیره‌های پلیمری آسان می‌شود. در نزدیکی دمای جدایی فاز همیشه رقابتی بین تحرک زنجیره‌ها و حالت‌های مطلوب ترمودینامیکی وجود دارد. زمانی که دما، به ناحیه جدایی فاز می‌رسد، با تقویت نیروهای ترمودینامیکی G' افزایش می‌یابد (تغییر جهت رو به بالای منحنی G' برای نمونه ۱۰/۹۰) یا شیب کاهش G' تغییر می‌کند (نمونه ۴۰/۶۰). این موضوع می‌تواند به دلیل تشکیل نواحی دینامیکی غنی از ذرات سخت پلی‌استیرنی باشد که دینامیکی متفاوت از حالت تک‌فاز دارند [۷، ۳۸، ۳۹]. همچنین، سطح مشترک ایجاد شده با جدایی فاز باعث ایجاد کشسانی اضافی در سامانه می‌شود [۲۹]. با ادامه افزایش دما به علت ظهور مجدد پدیده‌های کنترل‌شونده به وسیله نیروهای حرکتی زنجیره‌ها مدول کشسانی شروع به کاهش می‌کند. دمایی که در آن مدول کشسانی شروع به افزایش می‌کند (نقطه کمینه در شکل ۲-الف) یا تغییر در سرعت کاهش مدول کشسان ایجاد می‌شود (برخورد خطوط مماس در شکل ۲-ب) به عنوان دمای شروع جدایی فاز (دمای باینودال) در نظر گرفته می‌شود [۴۰]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، وجود نانوذرات در هر دو ترکیب درصد از آمیخته توانسته دمای شروع جدایی فاز را حدود 5°C – 3°C نسبت به نمونه خالص افزایش دهد که نشانگر افزایش سازگاری پلیمرها در مجاورت نانوذرات است. با وجود نانوذرات، زنجیره‌های پلیمر جذب سطح آن‌ها شده و به تشکیل لایه پلیمری با تحرک کم



شکل ۲- وابستگی دمایی مدول ذخیره برای: (الف) آمیخته خالص ۱۰/۹۰ PS/PVME و نمونه متناظر دارای ۲٪ حجمی نانوسلولوز آب‌گریز و (ب) آمیخته خالص ۴۰/۶۰ PS/PVME و نمونه متناظر دارای ۲٪ حجمی نانوسلولوز آب‌گریز در بسامد ثابت 0.3 rad/s و سرعت گرمادهی $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (پیکان‌ها بیانگر دمای شروع جدایی فاز هستند).



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ نوری در دمای 110°C و زمان‌های مختلف برای آمیخته $10/90$ PS/PVME پس از: (الف) ۲ h، (ب) ۳ h، (ج) ۴ h و (د) ۵ h جدایی فاز (اندازه تمام خط‌های نشانه سیاه‌رنگ برابر $30\ \mu\text{m}$ است و نواحی غنی از PS با خطوط نشانه مشخص شده‌اند).

دینامیکی نامتقارن هستند، در عمق‌های زیاد جدایی فاز اتفاق می‌افتد. زیرا در این حالت، فازهای جدا شده اختلاف T_g زیادی دارد، در نتیجه امکان وقوع سازوکار VPS وجود دارد [۴۱، ۴۲]. با رسم خطوط رابط نمودار فازی، مشخص است هر چقدر از دمای بحرانی فاصله گرفته شود، مقدار PS در فاز غنی از PS بیشتر و مقدار آن در فاز غنی از PVME کمتر می‌شود.

در شکل ۴ تغییرات شکل‌شناسی حین جدایی فاز برای آمیخته $40/60$ PS/PVME در دمای 110°C نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، فاز غنی از PVME به شکل قطره‌های کروی هسته‌گذاری می‌کند و با گذشت زمان اندازه آن‌ها بزرگ‌تر می‌شود. نتایج نشان می‌دهد، این ترکیب درصد در ناحیه باینودال نمودار فازی قرار گرفته و سازوکار هسته‌گذاری و رشد کنترل‌کننده رفتار فازی است. در کل سه سازوکار متفاوت برای رشد قطره‌ها در آمیزه‌های در حال جدایی فاز ارائه شده است:

۱- تبخیر- چگالش (EC) یا Ostwald ripening، طبق این سازوکار مولکول‌ها از قطره‌های کوچک‌تر از راه بستر ماتریس به قطره بزرگ‌تر نفوذ می‌کنند. در نتیجه قطره‌های کوچک‌تر ناپدید شده و قطره‌های درشت‌تر، بزرگ‌تر می‌شوند. به این سازوکار Lifshitz-Wagner-Slyozov (LSW) نیز گفته می‌شود [۴۳].

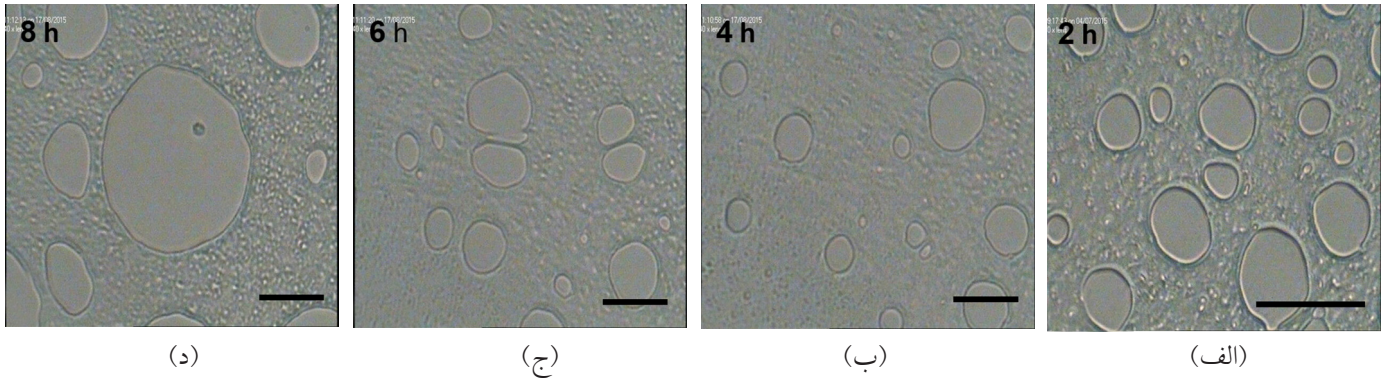
۲- حرکت براونی (آزادانه)-انعقاد (Brownian-coagulation, BC) که در آن قطره‌ها آزادانه، بدون هیچ برهم‌کنشی و فقط با انرژی گرمایی و حرکت براونی حرکت کرده و با یکدیگر برخورد می‌کنند و پدیده ائتلاف روی می‌دهد. به این سازوکار Binder-Stauffner (BS) نیز گفته می‌شود [۴۴].

۳- ائتلاف القاشده با ائتلافی دیگر (collision induced collision, CIC) که طبق این سازوکار اگر بین دو قطره ائتلافی انجام گیرد: جریان هیدرودینامیکی در سامانه القا می‌شود که به القای ائتلافی

کنترل جدایی فاز گرانووکشسان انجام می‌گیرد.

در نمونه‌هایی که از نظر دینامیکی نامتقارن هستند، با قرار گرفتن نمونه در ناحیه دوفازی، فاز با T_g بیشتر تحرک خیلی کمتری نسبت به جزء دیگر دارد که باعث ایجاد سرعت نسبی بین دو جزء می‌شود. این سرعت نسبی باعث ایجاد تغییر شکل در اجزا و ایجاد تنش‌های خودالقایی گرانووکشسان در فازها می‌شود که باعث ایجاد اتصال بین مولکول‌های جزء کندتر شده و در اصطلاح ژل گذرا تشکیل می‌شود [۳۸، ۳۹]. در نتیجه، جزء با T_g بیشتر که کسر حجمی کمتری دارد، فاز ماتریس می‌شود. این برخلاف معمول است که جزء با کسر حجمی خیلی کمتر فاز پراکنده را تشکیل می‌دهد. در ادامه، از کسر حجمی فاز ماتریس کاسته شده (شکل ۳-ب) که به آن پدیده جمع‌شدگی حجمی گفته می‌شود و مخصوص جدایی فاز گرانووکشسان است. باید توجه داشت، تنش‌های خودالقایی در رقابت با تنش‌های بین‌سطحی هستند. تنش‌های خودالقایی مانع از این می‌شوند که تنش بین‌سطحی باعث شکست شکل‌شناسی شبکه‌ای شده و تا سطح مشترک کاهش یابد. به همین دلیل است که فاز با کسر حجمی کمتر به‌عنوان فاز ماتریس عمل می‌کند. در مراحل نهایی، جدایی فاز سامانه به حالت تعادل خود نزدیک می‌شود که موجب کاهش سرعت رشد فازها می‌شود. در نتیجه سرعت تغییر شکل کاهش می‌یابد و کمتر از مقیاس زمان آسودگی جزء آهسته‌تر می‌شود. در این زمان، تنش در پلیمر آسوده شده و شبکه ناپایدار می‌شود و اثر تنش بین‌سطحی بر نیروهای گرانووکشسان در تعیین شکل‌شناسی غالب می‌شود. تحت تأثیر تنش بین‌سطحی، ساختار تمایل دارد به پایدارترین و کمترین سطح انرژی خود برسد. در این زمان وارونگی فازی روی می‌دهد (شکل ۳-ج) و فاز با شکل‌شناسی اولیه شبکه فراگیر به شکل قطره‌های پراکنده در جزء دیگر تبدیل می‌شود.

Tanaka در مقالات خود بیان می‌کند، در آمیزه‌هایی که از نظر



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ نوری در دمای 110°C و زمان‌های مختلف برای آمیخته $40/60$ PS/PVME پس از: (الف) ۲ h، (ب) ۴ h، (ج) ۶ h و (د) ۸ h جدایی فاز (اندازه تمام خط‌های نشانه سیاه رنگ برابر $30\ \mu\text{m}$ بوده و نواحی دایره‌ای فاز غنی از PVME است).

به هر دو پلیمر تمایل یکسان دارند، به همین دلیل در سطح مشترک دو فاز قرار می‌گیرند. برای به‌دست آوردن تنش بین‌سطحی بین دو جزء می‌توان از معادله (۲) استفاده کرد که Owens-Wendt ارائه کرده‌اند [۴۸]:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 \left(\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \right) \quad (2)$$

در این معادله، p و d به ترتیب نشانگر جزء قطبی و غیرقطبی تنش‌سطحی است. در جدول ۲ اطلاعات تنش سطحی مواد استفاده شده آمده است. با استفاده از معادله (۱) ضریب ترشدگی برای آمیخته PS/PVME دارای نانوسلولوز آب‌گریز برابر با $2/33$ محاسبه شده است. در نتیجه، حین جدایی فاز نانوذرات به منظور کاهش انرژی آزاد سامانه درون فاز غنی از PS جاگیری می‌کنند. با توجه به مقدار انرژی سطحی ذرات و فاز پلیمری، مقدار برهم‌کنش (انرژی چسبندگی) پلیمر PS با این نانوذرات را می‌توان به کمک معادله Young-Dupré محاسبه کرد [۴۹]:

$$W_a = 2 \left(\sqrt{\gamma_F^d \gamma_P^d} + \sqrt{\gamma_F^p \gamma_P^p} \right) \quad (3)$$

در این معادله، F و P به ترتیب نشانگر نانوذرات و پلیمر و D و P به ترتیب بیانگر جزء قطبی و غیرقطبی انرژی سطحی

جدول ۲- مشخصات انرژی سطحی مواد و نانوذرات.

γ^p (mN/m)	γ^d (mN/m)	Γ (mN/m)	ماده
۶/۱	۳۴/۵	۴۰/۷	پلی‌استیرن
۲۴	۳۵/۵	۵۹/۵	پلی‌وینیل متیل اتر
۰/۶	۲۹	۲۹/۶	نانوسلولوز اصلاح شده

دیگر در سامانه منجر می‌شود.

اطراف قطره بزرگ‌تر ایجاد شده به وسیله ائتلاف نیروی جاذبه‌ای تشکیل می‌شود که باعث جذب قطره‌های دیگر می‌شود. این سازوکار معمولاً وقتی روی می‌دهد که غلظت فاز پراکنده زیاد باشد [۴۵،۴۶].

مطالعه شکل‌شناسی در عمق‌های مختلف جدایی فاز در آمیخته‌های

PS/PVME در زمان ثابت و اثر نانوسلولوز بر آن

در این بخش اثر نانوسلولوز در کسر حجمی ۲٪ بر روند جدایی فاز آمیخته $10/90$ PS/PVME و $40/60$ PS/PVME در عمق‌های مختلف و زمان‌های یکسان جدایی فاز (۲ h) بررسی شده است. نکته مهمی که در این بخش بررسی می‌شود، جاگیری نانوذرات در فاز پلیمری گزینشی است که به وسیله نیروهای ترمودینامیکی تعیین می‌شود. زمانی که آمیخته در محدوده دمای دوفازی قرار می‌گیرد، سامانه تلاش می‌کند تا انرژی آزاد را با کاهش عوامل انرژی مؤثر کاهش دهد. این موضوع به کاهش سطح مشترک دو فاز و نیز نفوذ نانوذرات به فاز مطلوب منجر می‌شود. در آمیخته‌های دوجزئی، تمایل نانوذرات به یکی از اجزا و در نتیجه جاگیری نانوذرات در فاز مطلوب حین جدایی فاز را می‌توان از معادله (۱) پیش‌بینی کرد [۴۷]:

$$\omega_{12} = \frac{\gamma_p - \text{PVME} - \gamma_p - \text{PS}}{\gamma_{12}} \quad (1)$$

در این معادله، ω_{12} ضریب ترشدگی، γ_{12} تنش بین‌سطحی در آمیخته PS و PVME، γ_p -PS و γ_p -PVME به ترتیب تنش‌های بین‌سطحی نانوذرات و PS و نیز نانوذرات و PVME است. در حالتی که $\omega_{12} > 1$ باشد، نانوذرات به فاز غنی از PS تمایل دارند و در آن جاگیری می‌کنند. اگر $\omega_{12} < -1$ باشد، نانوذرات در فاز غنی از PVME جای می‌گیرند. برای مقادیر $-1 < \omega_{12} < 1$ ضریب ترشدگی، نانوذرات

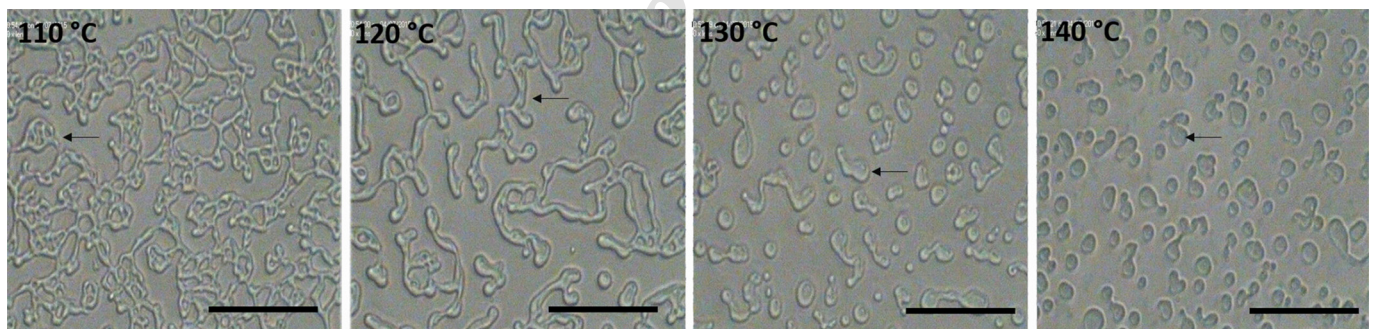
را می‌توان به تقویت بی‌تقارنی دینامیکی در آمیزه PS/PVME و نیز تقویت خواص مکانیکی آمیزه غنی از PS در مجاورت نانوذرات دانست که در ادامه توضیح داده می‌شوند.

نانوذرات به‌طور ترجیحی حین جدایی فاز به فاز غنی از PS نفوذ می‌کنند، در نتیجه اختلاف خواص گرانش و کشسان فاز غنی از PS و فازی غنی از PVME بیشتر شده و بی‌تقارنی دینامیکی بیشتر می‌شود که این مطلب در بخش بعدی با استفاده از آزمون گرمایی و ارزیابی طول نواحی نابسامان بحث می‌شود. با افزایش بی‌تقارنی دینامیکی حین جدایی فاز میدان تنش‌های خودالقایی قوی‌تری ایجاد می‌شود [۷، ۳۹، ۴۱، ۵۰، ۵۱]. این تنش‌ها مانع از شکست ساختار فاز غنی از PS به وسیله نیروهای ترمودینامیکی می‌شوند، در نتیجه ساختار فاز غنی از PS پایدارتر می‌شود. از طرفی دیگر، خواص مکانیکی فاز غنی از PS با افزودن نانوذرات به‌طور شایان توجهی افزایش می‌یابد. در نتیجه، برای شکست شبکه القا شده در سازوکار VPS (وارونگی فازی) با وجود نانوذرات نیرو و انرژی بیشتری لازم است که به شبکه پایدارتری نسبت به نمونه خالص منجر می‌شود.

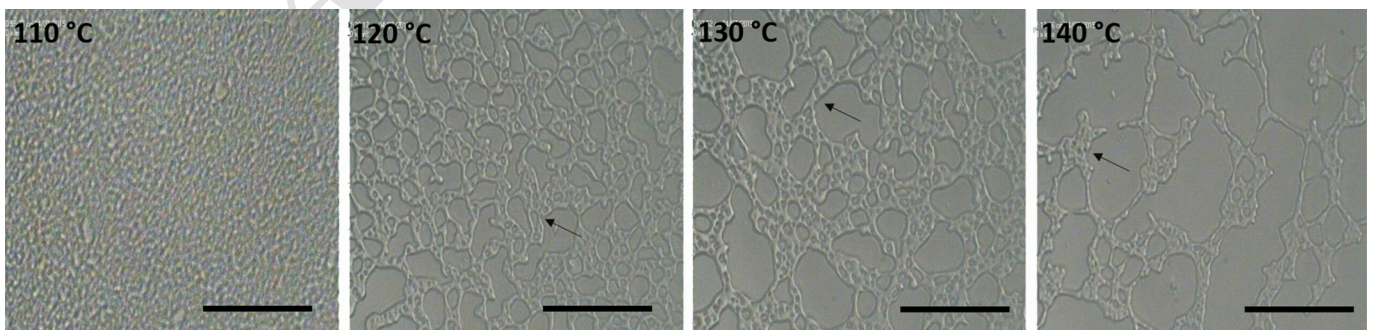
در شکل ۶ تغییرات شکل‌شناسی با زمان جدایی فاز برای آمیخته ۴۰/۶۰ PS/PVME نشان داده شده است. بسیار جالب است،

مقدار این پارامتر مقدار برهم‌کنش و چسبندگی پلیمر به سطح ذره را نشان می‌دهد. طبق اندازه‌گیری‌های انجام شده توسط Werner و همکاران برای نانوذرات و بستر پلیمری با انرژی سطحی متفاوت مقدار انرژی چسبندگی پلی‌استیرن با نانوسلولوز برابر 67 mN/m است که در مقایسه با سایر سامانه‌های مشتمل از پلیمر و نانوذرات انرژی نسبتاً زیادی دارد [۴۹]. این موضوع حاکی از جذب قوی زنجیرهای پلی‌استیرن بر سطح نانوسلولوز است.

شکل ۵ تصاویر میکروسکوپی نوری تغییرات شکل‌شناسی حین جدایی فاز برای آمیخته خالص ۱۰/۹۰ PS/PVME را در دماهای متفاوت نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، با افزایش عمق جدایی فاز، فرایند جمع‌شدگی حجمی و وارونگی فازی خیلی سریع‌تر رخ می‌دهد که به دلیل قوی‌تر بودن نیروی محرکه ترمودینامیکی برای جدایی فاز در عمق‌های زیاد آن است. در شکل ۵-ب رفتار فازی آمیزه ۱۰/۹۰ با وجود ۲٪ حجمی نانوذرات در دماهای مختلف نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، با وجود نانوذرات نیز سازوکار VPS جدایی فاز را کنترل می‌کند. همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌شود، در مجاورت نانوذرات، شبکه فاز غنی از PS پایدار است و در محدوده زمانی آزمون وارونگی فازی رخ نمی‌دهد. این موضوع

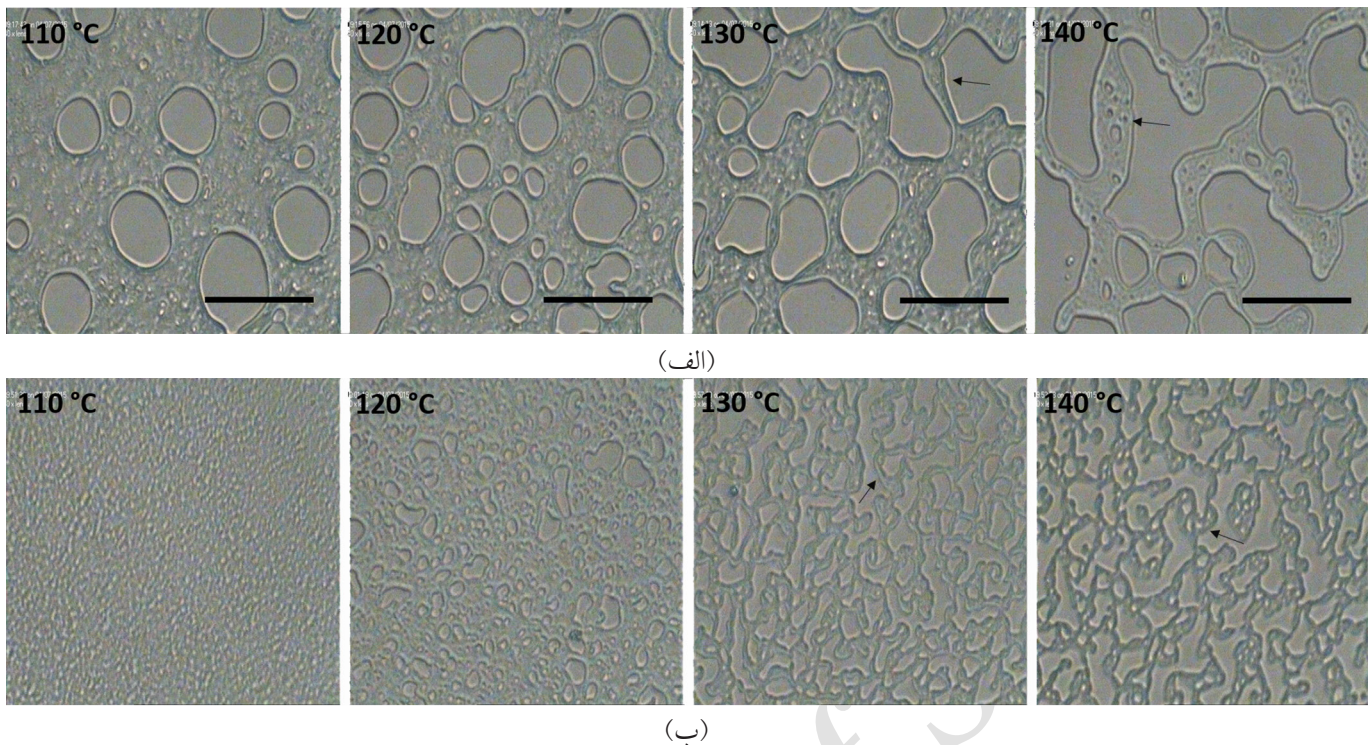


(الف)



(ب)

شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی نوری در دماهای مختلف جدایی برای آمیخته ۱۰/۹۰ PS/PVME: (الف) خالص و (ب) دارای ۲٪ حجمی نانوسلولوز آب‌گریز پس از ۲ h جدایی فاز (اندازه تمام خط‌های نشانه سیاه رنگ برابر $30 \mu\text{m}$ است و نواحی غنی از PS با خطوط نشانه مشخص شده‌اند).



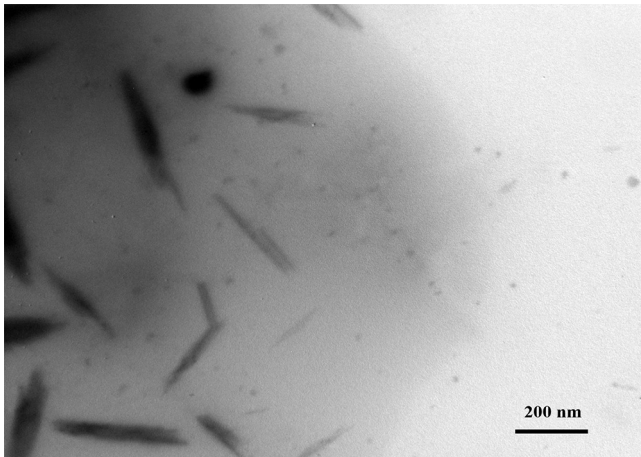
شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ نوری در دماهای مختلف جدایی فاز برای آمیخته ۴۰/۶۰ PS/PVME: (الف) خالص و (ب) دارای ۲٪ نانوسلولوز پس از ۲ h جدایی فاز (اندازه تمام خط‌های نشانه سیاه‌رنگ برابر ۳۰ μm است و نواحی غنی از PS با خطوط نشانه مشخص شده‌اند).

در شکل ۷-الف تصویر TEM آمیزه (۴۰/۶۰/۲) PS/PVME/Nano پیش جدایی فاز و شکل ۷-ب پس از ۷ h جدایی فاز در دمای ۱۱۰°C نشان داده شده است. همان‌طور 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 تیره‌رنگ فاز غنی از PS است. تصویر TEM نشان می‌دهد، نانوذرات پیش از جدایی فاز به‌طور یکنواخت در بستر پراکنده شده‌اند و پس از آن کاملاً در فاز غنی از PS قرار گرفته‌اند که نشانگر برهم‌کنش مطلوب بین ذرات و فاز غنی از PS است. نانوذرات آب‌گریز بوده در حالی که فاز غنی از PVME آب‌دوست است، بنابراین به برهم‌کنش آنتالپی نامطلوب قوی بین ذرات و فاز غنی از PVME منجر می‌شود که نانوذرات برای کاهش انرژی آزاد در فاز غنی از PS خودگردایش (self-assembly) می‌کنند.

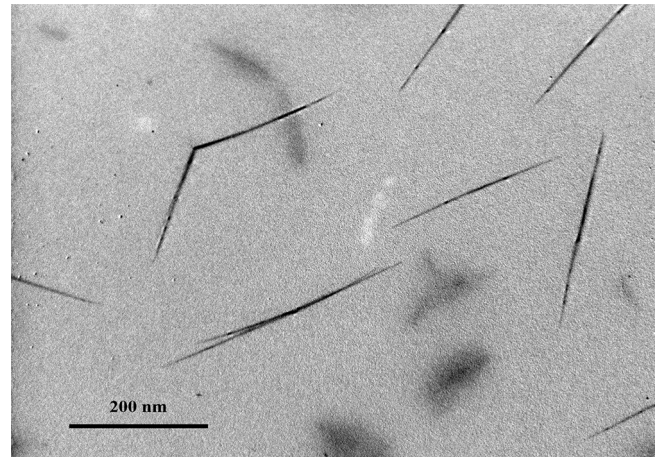
ارزیابی نواحی نابسامان با استفاده از تحرک زنجیر و دمای انتقال شیشه‌ای با وجود نانومیلها

برای بررسی اثر نانوذرات بر تحرک زنجیر پلیمری از آزمون روبش پویای گرمایی استفاده شد. دمای انتقال شیشه‌ای PS حدود ۹۵°C و برای PVME حدود ۳۲°C- است. به دلیل زمان‌های آسودگی متفاوت از زنجیرهای متفاوت، دمای انتقال شیشه‌ای آمیخته‌های آن‌ها تابعی

افزایش مقدار دمای جدایی فاز به ۱۳۰°C سازوکار جدایی فاز NG حذف شده و جدایی فاز از راه VPS پیش می‌رود. در زمان‌های اولیه جدایی فاز قطره‌های فاز غنی از PVME در بستر فاز غنی از PS هسته‌گذاری کرده و رشد می‌کنند. در ادامه، با فرایند جمع‌شدگی حجمی، ساختار شبکه‌ای از فاز غنی از PS ایجاد می‌شود. این تغییر سازوکار جدایی فاز می‌تواند به دلیل تقویت بی‌تقارنی دینامیکی با افزایش عمق جدایی فاز باشد. بدین ترتیب، در زمان‌های اولیه جدایی فاز تنش‌های خودالقایی بر نیروهای ترمودینامیکی غلبه کرده و ژل گذرا تشکیل می‌شود و در نتیجه جدایی فاز از راه VPS پیش می‌رود. این اولین بار است که تغییر سازوکار NG به VPS گزارش شده است. تغییرات شکل‌شناسی حین جدایی فاز برای آمیزه دارای ۲٪ حجمی نانوذرات در شکل ۶-ب نشان داده شده است. وجود نانوذرات سلولوز در عمق‌های جدایی فاز کم NG جدایی فاز را کنترل می‌کند، اما به‌طور شایان توجهی اندازه قطره‌های فاز غنی از PVME با وجود نانوذرات کاهش می‌یابد. مشاهده می‌شود، در این ترکیب با افزایش دما سازوکار VPS جدایی فاز را کنترل می‌کند. اما، شبکه فاز غنی از PS خیلی ظریف‌تر از سایر نمونه‌هاست. همان‌طور که گفته شد، القای سازوکار جدایی فاز گرانبوکسسان در این آمیزه به دلیل افزایش بی‌تقارنی دینامیکی است.



(ب)



(الف)

شکل ۷- تصویر TEM برای آمیخته ۴۰/۶۰ PS/PVME دارای ۲٪ حجمی نانوسلولوز: (الف) پیش از جدایی فاز و (ب) پس از ۷ h جدایی فاز در دمای ۱۱۰°C.

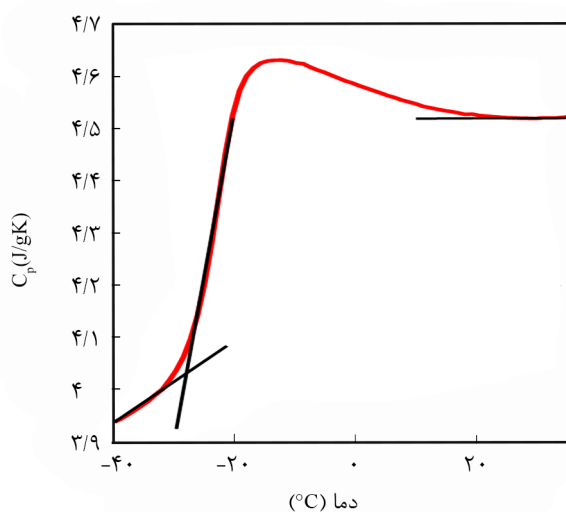
می‌توان حجم نواحی نابسامان شده (V_a) را با اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی محاسبه کرد [۵۵]:

$$V_a = \xi_{CRR}^3 = \frac{k_B T_g^2 \Delta(C_p^{-1})}{\rho(\delta T)^2} \quad (4)$$

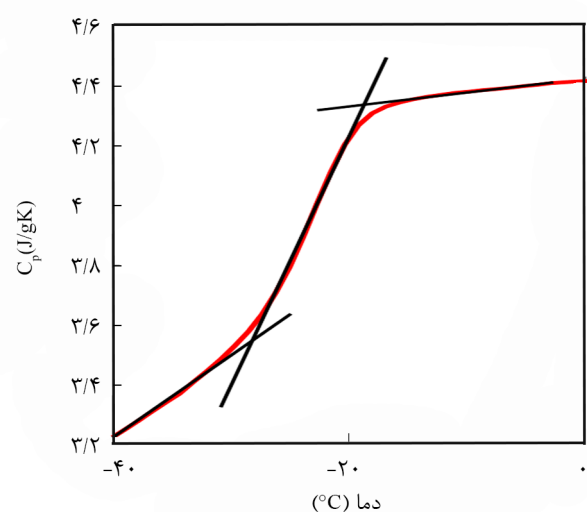
در این معادله، ξ_{CRR}^3 حجم نواحی نابسامان، ρ چگالی مواد زمینه، $\Delta(C_p^{-1})$ تفاضل گرمایی ویژه در فشار ثابت، T_g دمای انتقال شیشه‌ای، k_B ثابت بولتزمن و δT نصف پهنای ناحیه انتقال شیشه‌ای است.

در شکل ۸ تغییرات ظرفیت گرمایی ویژه برای آمیخته خالص با وجود ۲٪ حجمی نانوسلولوز نشان داده شده است. اطلاعات لازم

از ترکیب هر یک از اجزاست. ناحیه‌ای که در آن ظرفیت گرمایی ویژه (C_p) تغییر مرحله‌ای می‌کند، به‌عنوان دمای انتقال شیشه‌ای می‌شناسند. طبق نظریه آدام و گیبس [۵۲]، سامانه مستقل از محیط و تغییرات گرمایی القا شده می‌توانند به شکل‌های دیگر بازآرایی شود که به آن نواحی نابسامان شده (cooperative re-arranging region, CRR) گفته می‌شود. به‌نظر می‌رسد، وجود نانوذرات به ایجاد محدودیت در حد نانومتری منجر می‌شود [۱۶،۵۳]. در برخی مواقع ممکن است، وجود نانوذرات با کاهش دمای انتقال شیشه‌ای همراه باشد. در صورتی که برهم‌کنش بین فاز پلیمری و نانوذرات ضعیف باشد، دمای انتقال شیشه‌ای کاهش می‌یابد [۵۴]. با استفاده از تخمین Donth



(ب)



(الف)

شکل ۸- نمودار تغییرات ظرفیت گرمایی ویژه آمیخته ۱۰/۹۰ PS/PVME: (الف) خالص و (ب) دارای ۲٪ حجمی نانوسلولوز آب‌گریز.

جدول ۳- دمای انتقال شیشه‌ای، ظرفیت گرمایی ویژه و طول نواحی نابسامان برای آمیخته خالص و دارای ۲٪ حجمی نانوسلولوز آب‌گریز.

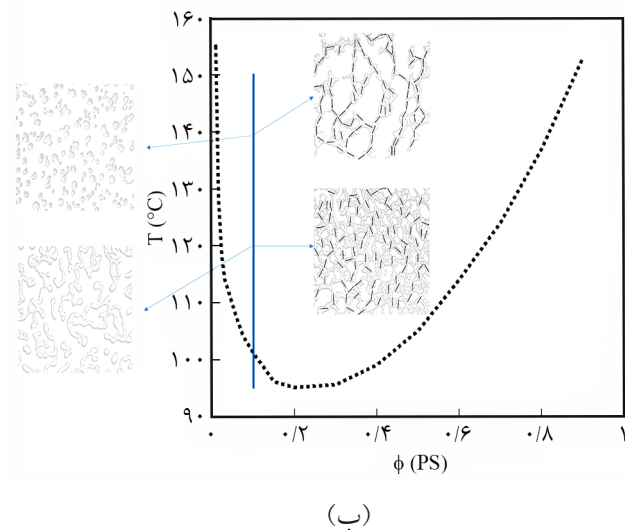
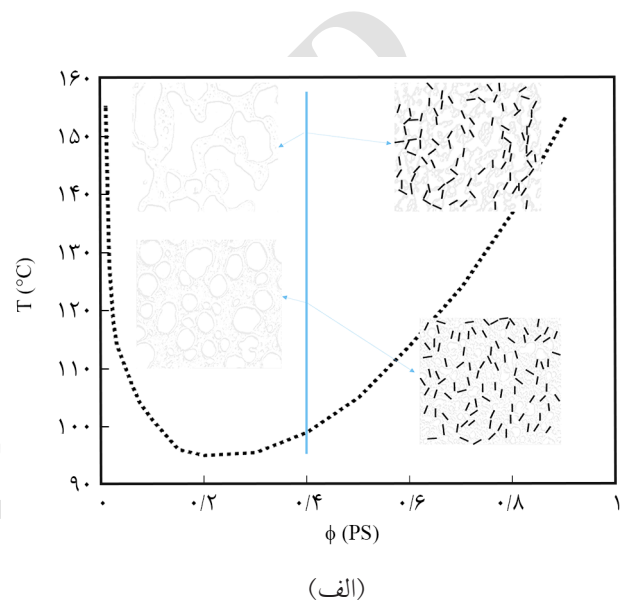
ξ_{CRR} (Å)	ξ_{CRR}^3 (Å) ³	$\Delta(C_p^{-1})$ (J/gK) ⁻¹ × 10 ²	C_p (J/gK)		T_g (°C)			نمونه
			C_{pi}	C_{pf}	T_{gi}	T_{gmid}	T_{gf}	
۱۲/۹۸	۲۱۸۰	۵/۱۶	۳/۵۴	۴/۳۳	-۲۰	-۲۴	-۲۹	آمیخته خالص ۱۰/۹۰ PS/PVME
۴/۰۵	۶۶/۶	۳/۳۵	۴/۱۲	۴/۷۸	-۲۸	-۶,۵	۱۵	دارای ۲٪ حجمی نانوسلولوز آب‌گریز

افزایش داده است. به دلیل وجود برهم‌کنش نانوذرات و فاز پلیمری، حرکت زنجیرهای پلیمری که در مجاورت نانوذرات وجود دارند، کندتر شده و به افزایش دمای انتقال شیشه‌ای منجر می‌شود. با وجود افزایش دمای انتقال شیشه‌ای در مجاورت نانوذرات، کاهش طول نواحی نابسامان مشاهده می‌شود. این نکته بیانگر اثر نانوذرات بر افزایش مقدار امتزاج‌پذیری دو آمیخته و محدود شدن حرکت قطعه‌ای زنجیر پلیمر در ابعاد زیاد است. افزون بر این، کاهش طول نواحی نابسامان نشانگر افزایش نایک‌نواختی تحرک زنجیر، آسودگی آن در ابعاد کوچک‌تر و افزایش بی‌تقارنی دینامیکی بین فازهای پلیمری است. در شکل ۹ نمادی از تحولات شکل‌شناسی برای آمیخته‌های PS/PVME ۱۰/۹۰ و PS/PVME ۴۰/۶۰ نشان داده شده است. برای آمیخته PS/PVME ۴۰/۶۰ جاگیری نانومیله‌ها در فاز پلی‌استیرین توانسته است جدایی فاز را کند کند. همچنین، در آمیخته PS/PVME ۱۰/۹۰ نانوسلولوز با جاگیری در فاز کمتر و ایجاد شبکه فراگیر در این فاز افزون بر اینکه توانسته شکل‌شناسی ایجاد شده را به تأخیر بیندازد، ساختار شبکه‌ای پایدار از فاز کمتر را نیز ایجاد می‌کند. همان‌طور که بیان شد، افزایش استحکام مکانیکی فاز دارای نانوسلولوز از گسیختگی این فاز جلوگیری می‌کند.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، اثر نانوسلولوز آب‌گریز بر رفتار فازی آمیخته پلی‌استیرین-پلی‌وینیل‌متیل‌اتر در ترکیب درصدهای دور از ناحیه بحرانی بررسی شده است. بدین منظور، آمیخته‌های خالص PS/PVME با ترکیب درصدهای ۱۰/۹۰ و ۴۰/۶۰ و وجود ۲٪ حجمی نانوذرات بررسی شدند. اثر نانوذرات بر دمای جدایی فاز با آزمون‌های رئولوژی پویا دما از ناحیه تک‌فاز تا دماهای بیشتر از جدایی فاز مطالعه شد. از تصاویر میکروسکوپی نوری برای مشاهده تغییرات شکل‌شناسی حین جدایی فاز نمونه‌ها استفاده شد. معادله‌های ترمودینامیکی پارامتر ترشدگی و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داد، حین جدایی

برای محاسبه طول نواحی نابسامان به کمک نمودار شکل ۸ در جدول ۳ آمده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، وجود نانوذرات محدوده ناحیه انتقال شیشه‌ای و محدوده بالای آن را



شکل ۹- نمادی از طرح اثر نانوذرات بر تأخیر جدایی فاز و پایداری شکل‌شناسی برای آمیخته‌های: (الف) PS/PVME ۴۰/۶۰ و (ب) PS/PVME ۱۰/۹۰ دارای نانومیله‌های آب‌گریز.

وجود نانوذرات نسبت داد. در آمیخته ۴۰/۶۰ PS/PVME جدایی فاز طبق سازوکار هسته گذاری و رشد است. در عمق‌های زیاد از جدایی فاز تغییر این سازوکار به VPS مشاهده می‌شود که ناشی از افزایش بی‌تقارنی دینامیکی آمیخته در دماهای زیاد است. وجود نانومیلها در فاز پلی‌استیرن موجب افزایش خواص مکانیکی این فاز و حفظ ساختار شبکه‌ای آن تا دماهای زیاد شد. با وجود نانوذرات کاهش طول نواحی نابسامان مشاهده شد. این نکته بیانگر اثر نانوذرات در افزایش مقدار امتزاج‌پذیری دو آمیخته و محدود شدن حرکت قطعه‌های از زنجیر پلیمر در ابعاد زیاد است. افزون بر این، کاهش طول نواحی نابسامان بیانگر افزایش نایکنواختی تحرک زنجیر و آسودگی آن در ابعاد کوچک‌تری انجام شده و بی‌تقارنی دینامیکی بین فازهای پلیمری افزایش یافته است.

مراجع

- Zhang J., Ravati S., Virgilio N., and Favis B.D., Ultralow Percolation Thresholds in Ternary Cocontinuous Polymer Blends, *Macromolecules*, **40**, 8817-8820, 2007.
- Asadi K., Wondergem H.J., Moghaddam R.S., McNeill C.R., Stingelin N., Noheda B., Blom P.W.M., and de Leeuw D.M., Spinodal Decomposition of Blends of Semiconducting and Ferroelectric Polymers, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 1887-1894, 2011.
- Xie H.Q., Xu J., and Zhou S., Polymer Blends with Two Kinds of Elastomeric Ionomers, *Polymer*, **32**, 95-102, 1991.
- Nishi T., Wang T., and Kwei T., Thermally Induced Phase Separation Behavior of Compatible Polymer Mixtures, *Macromolecules*, **8**, 227-234, 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, *Nature Mater.*, **5**, 147-152, 2006.
- Tanaka H., Universality of Viscoelastic Phase Separation in Dynamically Asymmetric Fluid Mixtures, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 787, 1996.
- Hoppe H. and Sariciftci N.S., Morphology of Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells, *J. Mater. Chem.*, **16**, 45-61, 2006.
- Liu Z., Maréchal P., and Jérôme R., Blends of Poly(vinylidene fluoride) with Polyamide 6: Interfacial Adhesion, Morphology and Mechanical Properties, *Polymer*, **39**, 1779-1785, 1998.
- Yeganeh J.K., Goharpey F., Moghimi E., Petekidis G., 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.
- Barham B., Fossier K., Vogé G., Waldow D., and Halasa A., Phase Separation Kinetics of a Polymer Blend Modified by Random and Block Copolymer Additives, *Macromolecules*, **34**, 514-521, 2001.
- Pu G., Luo Y., Wang A., and Li B., Tuning Polymer Blends to Cocontinuous Morphology by Asymmetric Diblock Copolymers as the Surfactants, *Macromolecules*, **44**, 2934-2943, 2011.
- Foudazi R. and Nazockdast H., Rheology and Morphology of Nanosilica-containing Polypropylene and Polypropylene/Liquid Crystalline Polymer Blend, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 3501-3511, 2013.
- Liu X.Q., Li R., Bao R., Jiang W., Yang W., Xie B., and Yang M., Suppression of Phase Coarsening in Immiscible, Co-continuous Polymer Blends under High Temperature Quiescent Annealing, *Soft Matter*, **10**, 3587-3596, 2014.

15. Gharachorlou A. and Goharpey F., Rheologically Determined Phase Behavior of LCST Blends in the Presence of Spherical Nanoparticles, *Macromolecules*, **41**, 3276-3283, 2008.
16. Xavier P. and Bose S., Non-equilibrium Segmental Dynamics Driven by Multiwall Carbon Nanotubes in PS/PVME Blends, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 9309-9316, 2014.
17. Xavier P., Bharati A., Madras G., and Bose S., An Unusual Demixing Behavior in PS-PVME Blends in the Presence of Nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 21300-21309, 2014.
18. Yeganeh J.K., Goharpey F., Moghimi E., Petekidis G., and Foudazi R., Manipulating the Kinetics and Mechanism of Phase Separation in Dynamically Asymmetric LCST Blends by Nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 27446-27461, 2015.
19. Xavier P. and Bose S., Mapping the Intriguing Transient Morphologies and the Demixing Behavior in PS/PVME Blends in the Presence of Rod-Like Nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 14972-14985, 2015.
20. Xavier P., Sharma K., Elayarajaa K., Vasub K.S., Soodb A.K., and Bose S., Reduced Graphene Oxide Induced Phase Miscibility in Polystyrene-Poly(vinyl methyl ether) Blends, *RSC Adv.*, **4**, 12376-12387, 2014.
21. Vleminckx G., Bose S., Leys J., Vermant J., Wübbenhorst M., Abdala A.A., Macosko C., and Moldenaers P., Effect of Thermally Reduced Graphene Sheets on the Phase Behavior, Morphology, and Electrical Conductivity in Poly[(α -methyl styrene)-co-(acrylonitrile)/Poly(methyl-methacrylate) Blends, *ACS Appl. Mater. Int.*, **3**, 3172-3180, 2011.
22. 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.
23. Habibi Y., Lucia L.A., and Rojas O.J., Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications, *Chem. Rev.*, **110**, 3479-3500, 2010.
24. Eichhorn S.J., Cellulose Nanowhiskers: Promising Materials for Advanced Applications, *Soft Matter*, **7**, 303-315, 2011.
25. Roohani, M., Habibi Y., Belgacem N.M., Ebrahim G., Karimi A.N., and Dufresne A., Cellulose Whiskers Reinforced Polyvinyl Alcohol Copolymers Nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, **44**, 2489-2498, 2008.
26. Hubbe M.A., Rojas O.J., Lucia L.A., and Sain M., Cellulosic Nanocomposites: A Review, *BioResources*, **3**, 929-980, 2008.
27. Bai H., Zhou Y., and Zhang L., Morphology and Mechanical Properties of a New Nanocrystalline Cellulose/Polysulfone Composite Membrane, *Adv. Polym. Technol.*, **34**, 2015.
28. Khademzadeh Yeganeh J., Goharpey F., and Foudazi R., Rheology and Morphology of Dynamically Asymmetric LCST Blends: Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether), *Macromolecules*, **43**, 8670-8685, 2010.
29. Kalia S., Dufresne A., Cherian B.M., and Kaith B.M., Cellulose-based Bio- and Nanocomposites: A Review, *J. Polym. Sci.*, 2011, **2011**.
30. Sun B., Zhang M., Hou Q., Liu R., Wu T., and Si C., Further Characterization of Cellulose Nanocrystal (CNC) Preparation from Sulfuric Acid Hydrolysis of Cotton Fibers, *Cellulose*, **23** 439-450, 2016.
31. El Mabrouk K. and Bousmina M., Effect of Hydrodynamics on Dynamics of Phase Separation in Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether) Blend, *Polymer*, **46**, 9005-9014, 2005.
32. Reich S. and Cohen Y., Phase Separation of Polymer Blends in Thin Films, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1255-1267, 1981.
33. Polios I.S., Soliman M., Lee C., Gido S.P., and Schmidt-Rohr K., 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.
34. Li L., Miesch C., Sudeep P.K., Balazs A.C., and Emrick T., Kinetically Trapped Co-continuous Polymer Morphologies Through Intraphase Gelation of Nanoparticles, *Nano letters*, **11**, 1997-2003, 2011.
35. Aji A. and Choplin L., Rheology and Dynamics Near Phase Separation in a Polymer Blend: Mmodel and Scaling Analysis, *Macromolecules*, **24**, 5221-5223, 1991.
36. Fredrickson G.H. and Larson R.G., Viscoelasticity of Homogeneous Polymer Melts Near a Critical Point, *J. Chem. Phys.*, **86**, 1553-1560, 1987.
37. Tanaka H., Formation of Network and Cellular Structures by Viscoelastic Phase Separation, *Adv. Matt.*, **21**, 1872-1880, 2009.
38. Tanaka H., Viscoelastic Phase Separation, *J. Phys: Cond. Matt.*, **12**, 207, 2000.
39. Zou F., Dong X., Liu W., Yang J., and Lin D., Shear Induced Phase Boundary Shift in the Critical and Off-critical Regions for a Polybutadiene/Polyisoprene Blend, *Macromolecules*, **45**, 1692-1700, 2012.

40. Koyama T., Araki T., and Tanaka H., Fracture Phase Separation, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 065701, 2009.
41. Koyama T. and Tanaka H., Generic Kinetic Pathway of Phase Separation of Deeply Quenched Polymer Solutions: Transient Gelation, *EPL (Europhysics Letters)*, **80**, 68002, 2007.
42. Lifshitz I.M. and Slyozov V.V., The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions, *J. Phys. Chem. Solids*, **19**, 35-50, 1961.
43. Binder K. and Stauffer D., Theory for the Slowing Down of the Relaxation and Spinodal Decomposition of Binary Mixtures, *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 1006, 1974.
44. Tanaka H., New Coarsening Mechanisms for Spinodal Decomposition Having Droplet Pattern in Binary Fluid Mixture: Collision-induced Collisions, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1702, 1994.
45. Tanaka H., New Mechanisms of Droplet Coarsening in Phase-Separating Fluid Mixtures, *J. Chem. Phys.*, **107**, 3734-3737, 1997.
46. Vander Linden C. and Van Leemput R., Adsorption Studies of Polystyrene on Silica I. Monodisperse Adsorbate, *J. Colloid. Int. Sci.*, **67**, 48-62, 1978.
47. Owens D.K. and Wendt R., Estimation of the Surface Free Energy of Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741-1747, 1969.
48. Stöckelhuber K.W., Das A., Jurk R., and Heinrich G., Contribution of Physico-chemical Properties of Interfaces on Dispersibility, Adhesion and Flocculation of Filler Particles in Rubber, *Polymer*, **51**, 1954-1963, 2010.
49. Tanaka H. and Nishi T., Anomalous Phase Separation Behavior in a Binary Mixture of Poly(vinyl methyl ether) and Water Under Deep Quench Conditions, in Dynamics and Patterns in Complex Fluids, *Dynamics and Patterns in Complex Fluids*, 119-120, 1990.
50. Tanaka H., Appearance of a Moving Droplet Phase and Unusual Networklike or Spongelike Patterns in a Phase-Separating Polymer Solution with a Double-Well-Shaped Phase Diagram, *Macromolecules*, **25**, 6377-6380, 1992.
51. Gibbs J.H. and DiMarzio E.A., Nature of the Glass Transition and The Glassy State, *J. Chem. Phys.*, **28**, 373-383, 1958.
52. Kar G.P., Xavier P., and Bose S., Polymer-grafted Multiwall Carbon Nanotubes Functionalized by Nitrene Chemistry: Effect on Cooperativity and Phase Miscibility. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 17811-17821, 2014.
53. Kar G.P., Bharati A., Xavier P., and Madras G., The Key Role of Polymer Grafted Nanoparticles in the Phase Miscibility of an LCST Mixture, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 868-877, 2015.
54. Donth E., The Size of Cooperatively Rearranging Regions at the Glass Transition, *J. Non-Crystal. Solid.*, **53**, 325-330, 1982.