

Mechanism and Compatibilization Effect of Nanoparticles in Polymer Blends

Mohammad Soroush Abzan¹, Shervin Ahmadi^{*2}, and Ramin Mirzaee¹

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

2. Iran Polymer and Petrochemical, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 23 October 2020, Accepted: 8 May 2021

Abstract

Blending of polymers is one of the useful methods for developing polymeric materials with improved properties or creating special properties in polymers. The mixture of some polymers is completely or partially miscible, but the mixture of many polymers is immiscible and their microstructure will be multiphase due to high molecular weight and undesirable interactions. Extensive research has been conducted on the development of blend compatibilization approaches. Surface modification of polymers, addition of block copolymers, reactive compatibilization, crosslinking, interpenetrating networks, and more recently the addition of fillers in the micro and nano dimensions are some of the methods used to improve the compatibility of mixtures. The reduction of modulus and its related properties, when adding polymeric compatibilizers has caused researchers to pay more attention to nanoparticles and their compatibility effect. Compatibility mechanisms of polymer blends using nanoparticles can be divided into two modes based on their location in the blend. First, nanoparticles in the matrix phase, by forming a three-dimensional network and increasing the viscosity, apply more stress to the dispersed phase, reduce the size of the dispersed regions, and then reduce the coalescence phenomena of dispersed particles. In the second case, the nanoparticles, by locating at the interface between the matrix and dispersed phases reduce the interfacial stress and increase the interfacial adhesion. Also, in this case, they prevent the integration of scattered phase droplets. In this paper, the effect of nanoparticle compatibility on polymer blends, mechanisms, and the affecting structural factors are reviewed.

Key Words

polymer blends,
compatibilization,
nanoparticles,
interface,
3D network

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

بسیار ش

فصلنامه علمی

سال یازدهم، شماره ۴

صفحه ۱۵-۳، ۱۴۰۰

ISSN: 2252-0449

سازوکار و اثر سازگارسازی نانوذرات در آمیخته‌های پلیمری

محمد سروش آبن، شروین احمدی^{۱*}، رامین میرزایی^۲

۱- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده پلیمر و رنگ، صندوق پستی ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه پلاستیک، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۹/۸/۲، پذیرش: ۱۴۰۰/۲/۱۸

آمیخته‌سازی پلیمرها از جمله روش‌های سودمند برای توسعه مواد پلیمری با خواص بهبودیافته یا ایجاد خواص ویژه در پلیمرهاست. آمیخته برخی از پلیمرها به‌طور کامل یا جزئی امتزاج‌پذیر است، اما آمیخته بسیاری از آن‌ها امتزاج‌ناپذیر بوده و ریزساختار آمیخته ناشی از وزن مولکولی زیاد و برهم‌کنش‌های نامطلوب، چندان‌فازی خواهد بود. پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه توسعه رویکردهای سازگارسازی آمیخته‌ها انجام شده است. اصلاح سطحی پلیمرها، افزودن کوپلیمرهای قطعه‌ای، سازگارسازی واکنشی، شبکه‌ای کردن، شبکه‌های درهم‌نفوذی و اخیراً افزودن پرکننده‌ها در ابعاد میکرو و نانو از جمله روش‌هایی است که برای بهبود سازگاری آمیخته‌ها استفاده می‌شود. کاهش مدول و خواص وابسته به آن، هنگام افزودن سازگارکننده‌های پلیمری موجب شده است تا توجه پژوهشگران بیش از پیش به سوی نانوذرات و اثر سازگارسازی آن‌ها معطوف شود. سازوکارهای سازگارسازی آمیخته‌های پلیمری با استفاده از نانوذرات را می‌توان براساس محل قرارگیری آن‌ها در آمیخته به دو حالت تقسیم کرد. نخست، نانوذرات در فاز ماتریس با تشکیل شبکه سه‌بعدی و افزایش گرانشی، تنش بیشتری به فاز پراکنده وارد می‌کنند، اندازه نواحی پراکنش را کاهش می‌دهند و در ادامه موجب کاهش پدیده ادغام نواحی پراکنده می‌شوند. در حالت دوم، نانوذرات با قرارگیری در سطح مشترک میان فازهای ماتریس و پراکنده، موجب کاهش تنش بین‌سطحی و افزایش چسبندگی در سطح مشترک می‌شوند. همچنین، در این حالت نیز از ادغام قطره‌های فاز پراکنده جلوگیری می‌کنند. در این مقاله، اثر سازگارسازی نانوذرات در آمیخته‌های پلیمری، سازوکارها و عوامل ساختاری مؤثر بر آن بحث می‌شود.

چکیده



محمد سروش آبن



شروین احمدی



رامین میرزایی

واژگان کلیدی

آمیخته‌های پلیمری،
سازگارسازی،
نانوذرات،
سطح مشترک،
شبکه سه‌بعدی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
sh.ahmadi@ippi.ac.ir

مقدمه

هنگام اختلاط پلیمرها با یکدیگر، به علت جرم مولکولی زیاد و برهم کنش های ضعیف میان آن ها، سازگاری میان فازها در آمیخته های پلیمری به ندرت رخ می دهد. بنابراین، سطح مشترکی که در ساختار آمیخته تشکیل می شود، ضعیف بوده و به تنش های مکانیکی حساس است. این موضوع سبب می شود، خواص مکانیکی آمیخته حاصل از خواص مکانیکی هر یک از فازها به تنهایی ضعیف تر باشد [۱].

روش های متعددی برای بهبود برهم کنش میان پلیمرها وجود دارد که باعث تقویت سطح مشترک می شود و سازگاری را افزایش می دهد. این روش ها حالت های مختلفی از جمله ایجاد تغییر در ساختار پلیمر تا ایجاد شبکه های درهم نفوذی را شامل می شوند. زمانی که برهم کنش های ضعیفی بین دو جزء آمیخته وجود دارد، می توان با قراردادن کوچک مولکول های دارای گروه های عاملی روی یک یا هر دو جزء آمیخته، برهم کنش های قوی تری را میان آن ها ایجاد کرد که در نتیجه به سازگاری بیشتر دو جزء منجر شده و خواص بهتری از آمیخته حاصل می شود. در سال های اخیر، این روش مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته و در سامانه های بسیاری از آن استفاده شده است. برهم کنش های مدنظر می تواند شامل برهم کنش های دو قطبی-دو قطبی، برهم کنش دو قطبی-حلقه بنزنی، پل هیدروژنی و حتی ایجاد پیوند یونی باشد [۲،۳].

طی سال ها تولید و بررسی خواص آمیخته های پلیمری مختلف نشان داده شد، سازگارسازی، نکته کلیدی ایجاد تغییرات در خواص سطح مشترک اغلب آمیخته های امتزاج ناپذیر است و از این طریق امکان بهبود ریزساختار و دست یابی به خواص فیزیکی و مکانیکی بهینه فراهم می شود. فرایند سازگارسازی معمولا با افزودن ماده سومی به نام سازگارکننده انجام می شود که معمولا یک کوپلیمر قطعه ای یا شاخه ای است. سازگارکننده ها در آمیخته های امتزاج ناپذیر دو نقش اساسی را ایفا می کنند:

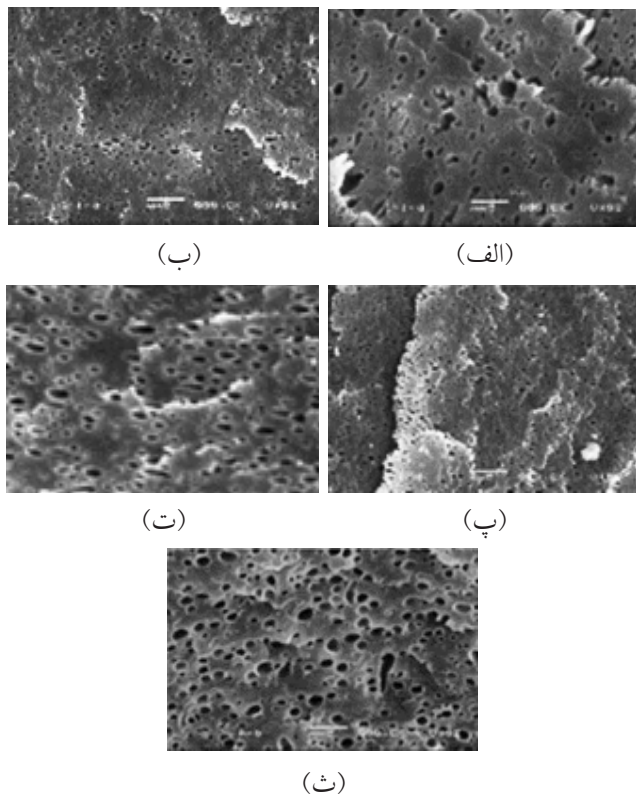
- ۱- تنش بین سطحی را کاهش می دهند، بنابراین باعث شکست قطره ها در طول فرایند اختلاط می شوند.
- ۲- این ترکیبات در مراحل بعدی، به هم پیوستگی قطره ها را به حداقل می رسانند و از این طریق باعث تثبیت ریزساختار در طول مرحله اختلاط و مراحل پس از آن می شوند.

افزون بر موارد یادشده، افزودن سازگارکننده موجب افزایش چسبندگی بین سطحی، بهبود خواص مکانیکی و استحکام محصول می شود. در پژوهش های اخیر، از افزودن نانوذرات به عنوان یکی از روش های بهبود سازگاری آمیخته های امتزاج ناپذیر یادشده

است. در پژوهش های مختلف نشان داده شد، افزودن ذرات دوده، سیلیکا، خاک رس، تیتانیم اکسید و غیره به آمیخته های امتزاج ناپذیر مشخصات ترشوندگی مختلفی را نشان می دهند که می توانند نقشی همانند کوپلیمر قطعه ای ایفا کنند. با این حال، هنگامی که کوپلیمرهای قطعه ای، به دلیل ماهیت شیمیایی دوگانه آن ها در سطح مشترک جذب می شوند، تمایل نانوذرات به قرارگیری در سطح مشترک و تشکیل یک تک لایه بسیار پایدار به ترشوندگی، اندازه و محل اولیه نانوذرات و همچنین برهم کنش بین آن ها با یکدیگر وابستگی بسیار زیادی دارد [۸-۶]. در کار حاضر، اثر نانوذرات به عنوان سازگارکننده بر آمیخته های پلیمری بررسی شده است. به منظور شناخت سامانه های چندفازی متشکل از آمیخته پلیمری به عنوان فاز ماتریس و نانوذرات به عنوان سازگارکننده و فاز تقویت کننده، ترمودینامیک اختلاط و رفتار فازی آمیخته های سه تایی پلیمر-پلیمر-نانوذره مطالعه شده است. همچنین، مدل های مختلف در بررسی اثر سازگارسازی نانوذرات و معادلات مربوط به تعیین موضع نانوذرات به هنگام اختلاط با آمیخته پلیمری معرفی و بررسی شده اند. همچنین، اثر اصلاح سطحی نانوذرات بر مکان یابی گزینشی (selective localization) در آمیخته های پلیمری ارزیابی شده است.

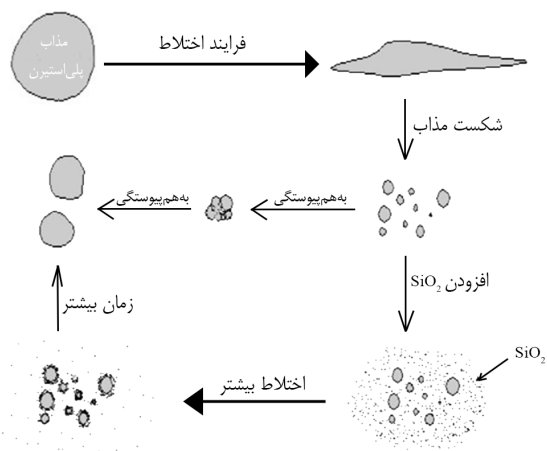
ترمودینامیک آمیخته های پلیمری

در ابتدا، فرایند سازگارسازی براساس نظریه Flory-Huggins توضیح داده شد. بعدها در دهه ۱۹۹۰، Lipatov و Nesterov از این نظریه، به ویژه درباره سامانه های متشکل از دو پلیمر و یک ماده پرکننده استفاده کردند و آن را توسعه دادند. بدین ترتیب، Ginzburg از این نظریه درباره آنتالپی برهم کنش های نامطلوب میان یک ذره و دو پلیمر استفاده کرد. آن ها گزارش دادند، برای ایجاد ثبات در سامانه های نانوکامپوزیتی باید نانوذرات به مقدار دست یابی به آستانه نفوذ بارگذاری شوند. همچنین گزارش شد، هرچه شعاع ذرات کمتر باشد، ناحیه پایدار ترمودینامیکی بیشتر می شود. پس از آن، در پژوهش های بسیاری عوامل و شرایط مختلفی بررسی شدند که بر عملکرد سازگارسازی نانوپرکننده ها در آمیخته های پلیمری اثرگذارند. ماهیت نانوپرکننده ها شامل شکل، اندازه، نسبت منظر و ویژگی های سطحی، از جمله گروه های عاملی موجود در سطح، مکان یابی و پراکنش نانوذرات و همچنین قابلیت سازگارسازی آن ها در آمیخته های پلیمری اثر بسزایی دارد. برخی نظریه ها به عملکرد سازگارسازی نانوپرکننده ها می پردازند که در این راستا، نظریه های اصلی برگرفته از گروه های پژوهشی



شکل ۱- تصاویر SEM آمیخته PP/PS/SiO₂ با نسبت ۷۰:۳۰:۵ در زمان‌های اختلاط مختلف: (الف) ۱، (ب) ۵، (پ) ۱۵، (ت) ۲۰ و (ث) ۳۰ min [۱۴].

۱- جلوگیری از به هم پیوستگی: مطابق شکل ۳، در بسیاری از پژوهش‌ها دیده شده است که پراکنش نانوذرات در فاز ماتریس باعث جلوگیری از به هم پیوستگی قطره‌های فاز پراکنده می‌شوند. بدین ترتیب، پراکنش بهتری از فاز پراکنده در فاز ماتریس شکل



شکل ۲- طرحواره‌ای از ریزساختار فازی آمیخته PP/PS سازگار شده با نانوذرات SiO₂ [۱۴].

Lipatov و Ginzburg است. Lipatov، Nesterov و Ginzburg اثر پرکننده‌ها را بر جدایی فازها به طور عمده بررسی کرده‌اند [۹-۱۲].

نظریه Nesterov-Lipatov در ترمودینامیک سامانه‌های

پلیمر-پلیمر-نانوذره

Lipatov [۲،۹،۱۳،۱۴]، نحوه اثرگذاری نانوذرات بر سازگاری آمیخته‌های پلیمری را در دو حالت دسته‌بندی کرد: سازوکارهای غیرتعادلی و تعادلی.

سازوکارهای غیرتعادلی

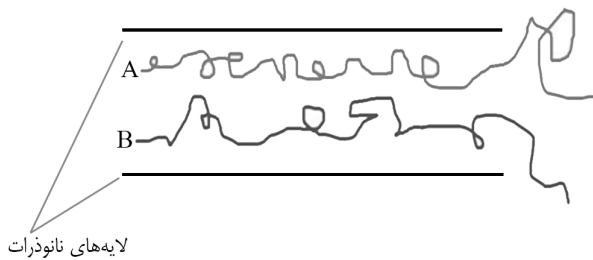
این سازوکارها از شرایط فرایند ناشی می‌شوند. بنابراین، اگر این شرایط تغییر کند، آنگاه اثر مطلوب آن‌ها نیز از بین می‌رود و ماده به حالت تعادل ناسازگار برمی‌گردد. از مهم‌ترین عوامل فرایندی، می‌توان به گرانروی اشاره کرد. همان‌طور که انتظار می‌رود، افزودن نانوذرات در قالب پرکننده‌های سخت معدنی، باعث افزایش گرانروی مذاب در حین فرایند می‌شود.

گرانروی ماتریس و نسبت گرانروی فاز پراکنده به فاز ماتریس، دو عامل مهم در شکست قطره‌های فاز پراکنده در طول فرایند اختلاط مذاب است. بدین ترتیب که افزایش گرانروی ماتریس پس از افزودن نانوذرات، باعث ازدیاد تنش وارد شده به قطره‌های فاز پراکنده شده و موجب می‌شود تا تغییر شکل بیشتری در قطره‌ها انجام شود. کوچک‌تر شدن اندازه قطره‌های فاز پراکنده در آمیخته حاوی نانوذرات، از نتایج مهمی است که از همین پدیده سرچشمه می‌گیرد.

Zhang و همکاران [۱۵] در پژوهشی درباره کنترل سینتیک سازگاری آمیخته امتزاج ناپذیر پلی‌پروپیلن-پلی‌استیرن (PP/PS) در مجاورت نانوذرات سیلیکا (SiO₂) نشان دادند، با افزایش زمان اختلاط، مقدار درخور توجهی از نانوذرات به سطح مشترک دو فاز مهاجرت می‌کنند که این کار سبب پراکنش بهتر ذرات فاز پراکنده می‌شود. شکل ۱ تصاویر میکروسکوپی از آرایش آمیخته PP/PS/SiO₂ را نشان می‌دهد. اما از دیدگاه ترمودینامیکی، این پراکنش نانوذرات پایدار نیست و با افزایش بیشتر زمان اختلاط، نانوذرات دوباره به فاز ماتریس (PP) باز می‌گردند. در شکل ۲ طرحواره‌ای از عدم تعادل در این سامانه نشان داده شده است.

سازوکارهای تعادلی

در بحث سازوکارهای تعادلی سه عامل مهم نقش اساسی را ایفا می‌کنند:



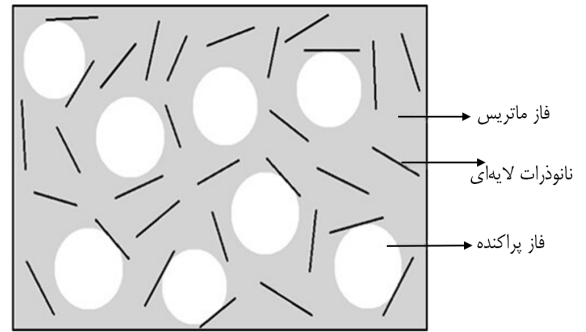
شکل ۴- نمایی از میان لایه‌ای شدن نانوذرات لایه‌ای در ساختار آمیخته دوتایی AB [۲].

در سال‌های اخیر، به اثر نانوذرات بر رفتار فازی سامانه‌های پلیمری توجه ویژه‌ای شده است. این توجه ناشی از تغییر چشمگیری خواص سامانه مانند خواص مکانیکی، نفوذپذیری، رسانندگی الکتریکی و مغناطیسی در اثر افزودن نانوذرات است. افزون بر این، در پژوهش‌های اخیر نقش نانوذرات به‌عنوان سازگارکننده آمیخته‌های امتزاج ناپذیر بررسی شده است. بررسی‌ها نشان داده‌اند، افزودن پرکننده فعال به کاهش یا افزایش دمای جدایی فاز، تغییر شکل نمودارهای مربوط به نقاط گذرشدن یا ابری شدن وابسته به ترکیب درصد آمیخته، تغییر مشخصه برهم‌کنش میان دو پلیمر χ_{AB} و سایر موارد مشابه منجر می‌شود.

Lipatov و همکاران [۲۰-۱۷، ۱۴] در پژوهشی اثر سیلیکا را بر رفتار فازی آمیخته پلی‌اتیلن-اتیلن وینیل استات (PE/EVA) و نمودارهای فازی مربوط به نقاط گذرشدن یا ابری شدن را به کمک پراکندگی نور به دست آوردند. نمونه‌هایی به شکل فیلم با ضخامت 0.2 mm تا 0.3 mm ساخته شد. با گرمادهی فیلم‌ها، دمای بحرانی پایینی انحلال (LCST) مشاهده شد. بدین ترتیب، ابتدا نمونه شفاف و سپس بلافاصله کدر شد و نقاط گذرشدن از آزمون پراکندگی نور، با توجه به وابستگی شدت پراکندگی به دما به دست آمد. شکل ۵ نمودار شدت پراکندگی-دما برای نمونه خالص و نمونه نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد.

افزایش شدید شیب نمودار شدت پراکندگی، نشانگر دمای مربوط به دوفازی شدن آمیخته بوده که از اختلاف ضریب شکست فازها ناشی می‌شود. مطابق نمودار شکل ۵ افزودن نانوذرات در مرحله اول، سبب افزایش کلی شدت پراکندگی شده است. این مهم، از افزایش تعداد اجزای مخلوط از دو جزء به سه جزء سرچشمه می‌گیرد. همچنین پس از افزودن نانوذرات به آمیخته، دمای مربوط به دوفازی شدن به دماهای بیشتر منتقل شده است.

این سامانه برپایه آمیخته‌ای از پلی‌اتیلن کلردار شده و پلی‌اتیلن وینیل استات است. هنگامی که نانوذرات به سامانه اضافه می‌شوند،



شکل ۳- طرحواره‌ای از نانوذرات لایه‌ای در یک آمیخته امتزاج ناپذیر [۲].

می‌گیرد [۱۶].

۲- کاهش مشخصه برهم‌کنش: مشخصه برهم‌کنش آمیخته‌های سه تایی (نانوذرات جزء سوم) از معادله زیر به دست می‌آید:

$$\chi_{A+B+C} \cong \chi_{AB}\phi_A\phi_B + \chi_{AC}\phi_A\phi_C + \chi_{BC}\phi_B\phi_C \quad (1)$$

با توجه به معادله بالا، مقادیر مثبت χ_{A+B+C} امتزاج ناپذیری آمیخته و مقادیر منفی آن امتزاج پذیری آمیخته‌ها را نشان می‌دهند. Lipatov و همکاران [۱۲] بیان کردند، افزودن پرکننده‌ای (C) که با هوموپلیمرهای A و B برهم‌کنش قوی داشته باشد، موجب کاهش χ_{A+B+C} و پایداری بیشتر می‌شود.

با وجود جزء سوم C در سامانه دوتایی A و B، میزان انرژی آزاد اختلاط از معادله زیر به دست می‌آید:

$$\Delta G_m = \Delta G_{AC} + \Delta G_{BC} + \Delta G_{AB} \quad (2)$$

این پژوهشگران، از دیدگاه ترمودینامیکی و با توجه به معادله (۲) نتیجه گرفتند، آمیخته امتزاج ناپذیری که در آن $\Delta G_{AC} < 0$ ، $\Delta G_{BC} < 0$ و $\Delta G_{AB} > 0$ بوده، اما $\Delta G_m < 0$ باشد، در مقایسه با آمیخته دوتایی که در آن $\Delta G_{AB} < 0$ بوده، پایدارتر است.

۳- میان لایه‌ای شدن هم‌زمان دو پلیمر: در پژوهش‌هایی نشان داده شده است، با وجود نانوذراتی مثل خاک رس در سطح مشترک دو پلیمر، زنجیرهای پلیمری، مانند شکل ۴، در میان لایه‌ها نفوذ می‌کنند و اختلاطی میان دو زنجیر در فضای بین لایه‌ای انجام می‌گیرد. باید توجه داشت، امکان اختلاط برای همه زنجیرها در میان لایه‌های نانوذرات فراهم نیست و بخشی از زنجیرها نیز خارج از فضای بین لایه‌ای قرار می‌گیرند. بنابراین نانوذرات در این حالت، اثر سازگارسازی مانند کوپلیمرهای قطعه‌ای دارند.

موجب افزایش دمای جدایی فاز و انتقال آن به ترکیب درصدی بیشتر می شود. بنابراین می توان نتیجه گرفت، پایداری ترمودینامیکی آمیخته های پر شده، بسته به مقدار نانوذرات می تواند کاهش یا افزایش یابد. برای بررسی بیشتر، ضخامت سطح ماتریس (δ) روی نانوذره با معادله زیر محاسبه می شود:

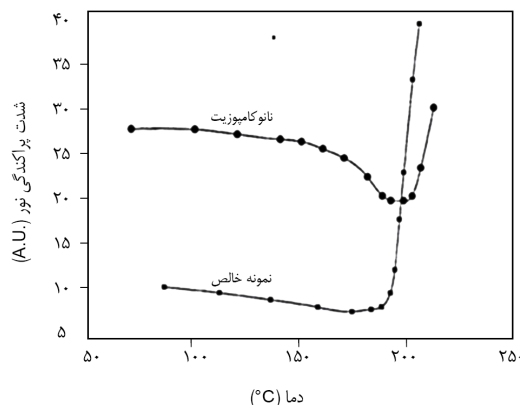
$$\delta = V / (S_{sp} G_f) \quad (3)$$

که در آن V حجم آمیخته، S_{sp} سطح ویژه نانوذره و G_f جرم آن است. این مشخصه برای آمیخته دارای ۱۰٪ نانوذرات ۵۰ nm محاسبه شده است. ضخامت بحرانی لایه، که به ازای آن کل زنجیر پلیمر به لایه سطحی منتقل می شود، برابر است با:

$$\delta \leq 2(R_0^2)^{1/2} \quad (4)$$

که در آن با $(R_0^2)^{1/2}$ شعاع اینرسی پلیمر برابر است. مقدار ضخامت بحرانی EVA به کاررفته در این آزمون برابر با ۳۰ nm است. این موضوع بیانگر آن است که تمام زنجیرهای پلیمری در لایه سطحی نانوذرات قرار گرفته اند. با توجه به این داده ها می توان نتیجه گرفت، دلیل اصلی تغییر مکان و شکل نمودار فازی، تغییر انرژی آزاد سامانه سه تایی است.

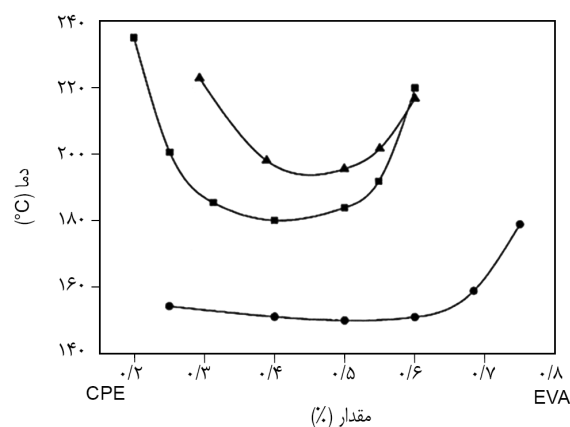
برای آمیخته دارای ۵٪ نانوذرات، سطح ایجادشده برای انتقال تمام زنجیرها به لایه سطحی نانوذرات کافی نیست. با توجه به این موضوع، جذب زنجیرها به صورت گزینشی خواهد بود. بدین ترتیب، با در نظر گرفتن اینکه کل زنجیرها امکان قرارگیری در لایه سطحی را ندارند، زنجیرها براساس معیار خاصی انتخاب می شوند و در لایه سطحی قرار می گیرند. این معیار وزن مولکولی است و معمولاً زنجیرهای با وزن مولکولی زیاد در اولویت هستند. این در حالی است که در محلول های نیمه رقیق، ممکن است خلاف این وضعیت رخ بدهد و زنجیرهای با وزن مولکولی کم در اولویت قرار گیرند. چرا که در محلول های نیمه رقیق، زنجیرهای کوتاه تر آزادی حرکت بیشتری دارند و امکان بیشتری برای پرکردن لایه سطحی برای آن ها فراهم است. لازم به ذکر است، این موضوع مشابه افزایش متوسط وزن مولکولی ماتریس بوده و در سامانه های با رفتار LCST، با افزایش وزن مولکولی اجزا، دمای جدایی فاز کاهش می یابد. علت این موضوع نیز کاهش آنتروپی در اثر افزایش وزن مولکولی و ابعاد زنجیر و در نتیجه مثبت تر شدن تغییر انرژی آزاد است. دمای جدایی فاز دوم برای آمیخته های با کسر وزنی



شکل ۵- رفتار شدت پراکندگی نور بر حسب دما [۷].

سازوکار پراکندگی نور تغییر می کند. پراکندگی نور ماتریس نانوکامپوزیت (آمیخته cPE/EVA) به مقدار جدایی فاز وابسته است. پس از افزودن نانوذرات، از آنجا که آن ها منشأ پراکندگی نور هستند، مقدار پراکندگی بیشتر می شود. نکته حائز اهمیت آن است که با افزایش دما، پراکندگی کاهش می یابد. سپس به نقطه ای می رسد که به شدت افزایش نشان می دهد. این موضوع گواهی بر رفتار LCST است. به عبارتی، در منطقه تک فاز شدت پراکندگی نور کم می شود و سپس به مرزی می رسد که به طور ناگهانی زیاد می شود. این مرز با ترکیب درصدی مختلف تعیین و نمودار رفتار فازی آن رسم شده است. با استفاده از نمودارهای پراکندگی سایر ترکیب درصدی، نمودار فازی آمیخته ها به صورت شکل ۶ به دست می آید.

مطابق این شکل، افزودن ۵٪ سیلیکا موجب کاهش دمای جدایی فاز و پهن تر شدن نمودار می شود. در حالی که افزودن ۱۰٪ از آن



شکل ۶- نمودار نقطه گذر شدن برای نمونه های: (■) پرنشده، (▲) پر شده با ۱۰٪ و (●) ۵٪ ابروسیل [۷].

غیرایده آل کره‌های سخت است. تفاوت ذرات صلب با پلیمرها در این است که هنگام رسیدن غلظت به C^* ، ذرات صلب فقط می‌توانند به هم اصابت کنند. در این حالت، غلظت بیش از آن افزایش نمی‌یابد و ذرات با مثبت شدن تغییر انرژی آزاد مقاومت می‌کنند. ولی در پلیمرها مسئله متفاوت است و زنجیرها می‌توانند از فضای خالی یکدیگر استفاده کنند. سهم بخش غیرایده آل با استفاده از معادله Carnahan-Starling بیان می‌شود که با دقت خوبی قابلیت تقریب زنی انرژی آزاد سامانه کره سخت و بی‌نظم را دارد. ماهیت این عبارت به گونه‌ای است که با افزایش بیش از حد مشخصی، مقدار مثبت بزرگی حاصل شده و باعث مثبت شدن انرژی آزاد سامانه می‌شود. این عبارت، در واقع نشانگر اثر کلوخگی نانوذرات است:

$$F_{part} = \frac{\Psi}{V_p} \left[\ln \Psi + P \left(\frac{R_p}{r_0} \right) \frac{4\Psi - 3\Psi^2}{(1-\Psi)^2} \right] \quad (8)$$

تابع $P(R_p/r_0)$ که در عبارت مربوط به بخش غیرایده آل قرار دارد، عامل درون‌یابی است و در واقع اثر نسبت اندازه ذرات به مونومر را لحاظ می‌کند. وقتی $R_p/r_0 \rightarrow 1$ ، نانوذرات با مونومرهای A (یا مولکول‌های گزینشی حلال) معادل می‌شوند. در این حالت، عبارت مربوط به بخش غیرایده آل حذف می‌شود، چرا که این عبارت برای اجزای پلیمری در نظر گرفته نشده و به جای آن محدودیت تراکم ناپذیری لحاظ شده است. بنابراین، هنگامی که $\chi \rightarrow 0$ $P(\chi) \rightarrow 0$ بوده و هنگامی که $\chi \gg 1$ باشد، $P(\chi) \rightarrow 1$ می‌شود. F_{int} برهم‌کنش میان ذرات و پلیمر را بیان می‌کند. این برهم‌کنش شامل دو بخش مربوط به آنتالپی و آنتروپی است. عبارت اول، نشانگر سهم آنتروپی و برهم‌کنش فیزیکی بوده و ناشی از این است که ذرات باعث کشش زنجیرهای پلیمری مجاور به آن‌ها می‌شوند. برهم‌کنش زنجیر پلیمر و نانوذرات تنها در یک نقطه نیست و زنجیر می‌تواند کشیده شده، در سطح بیشتری با نانوذرات درگیر شود. این مهم مستلزم کاهش آنتروپی است که با افزایش سطح درگیری زنجیر و نانوذره-نانوذره در اثر کشیده شدن آن و ایجاد انرژی ناشی از این کار جبران می‌شود:

$$F_{int} = \frac{\Psi}{V_p} (1-\Psi) P \left(\frac{R_p}{r_0} \right) \frac{3R_p^2}{2Nr_0^2} + \chi \Psi \left[\frac{r_0}{R_p} \right] (1-\Psi)(1-\Phi) \quad (9)$$

به طور میانگین، هر زنجیر پلیمری در هر بار برخورد با یک ذره، انرژی آزاد کششی (h) زیر را نتیجه می‌دهد:

کمتر (در لایه مرزی)، به دلیل افزایش دمای جدایی فاز از میدان دید این آزمون خارج و به طور تجربی مشاهده نشده است. همچنین، افزایش این دما به دماهای بیش از تخریب نمونه، مانع از هر گونه امکان بررسی تجربی این موضوع می‌شود. یادآور می‌شود، تشکیل لایه‌های سطحی باید به کاهش تحرک مولکولی هر دو پلیمر در سطح مشترک منجر شود. نمودار حاصل از آمیخته حاوی ۱۰٪ نانوذرات نشان می‌دهد، با افزایش منطقه تک‌فازی، سازگاری سامانه افزایش یافته است. این در حالی است که نمونه دارای ۵٪ نانوذرات باعث افزایش ناسازگاری شده است (شکل ۶).

نظریه Ginzburg در ترمودینامیک سامانه‌های پلیمر-نانوذره

Ginzburg و همکاران [۲۲، ۲۱، ۱۱] مدلی برای پیش‌بینی نمودار فازی هر سامانه پلیمر-نانوذره ارائه دادند. در این مدل، شعاع نانوذره، Φ ترکیب درصد آمیخته و χ_n درجه جدایش (degree of segregation) است. در این مدل، یک مخلوط دوجزئی از دو هوموپلیمر A و B با درجه پلیمر شدن N_A و N_B فرض می‌شود. همچنین، $N=N_A=N_B$ در نظر گرفته شده و r_0 شعاع مونومر است (معمولاً بین ۰/۲ تا ۰/۵ nm). در این مدل، نانوذرات با شعاع R_p (که از شعاع مونومر بزرگ‌تر است) و حجم $V_p=(3/4)\pi(R_p)^3$ اضافه می‌شود. همچنین فرض می‌شود، نانوذرات برهم‌کنش‌های واندروالسی مشابه پلیمر A دارند. در این حالت، مشخصه‌های برهم‌کنش Flory-Huggins به صورت زیر هستند:

$$\chi_{AP} = \chi_{AB} = \chi \quad (5)$$

انرژی آزاد به ازای واحد حجم را به صورت زیر می‌توان نوشت:

$$F = F_{pol} + F_{part} + F_{int} \quad (6)$$

که در آن، F_{pol} انرژی آزاد اختلاط Flory-Huggins برای آمیخته پلیمری دوجزئی است. با توجه به اینکه مقداری از حجم سامانه با نانوذرات پلیمری اشغال شده است، به صورت زیر اصلاح می‌شود:

$$F_{pol} = \frac{(1-\Psi)\Phi}{N} \ln \left[\frac{(1-\Psi)\Phi}{N} \right] + \frac{(1-\Psi)(1-\Phi)}{N} \ln \left[\frac{(1-\Psi)(1-\Phi)}{N} \right] + \chi(1-\Psi)^2\Phi(1-\Phi) \quad (7)$$

F_{part} توصیف سهم ذرات بوده و شامل انرژی آزاد آنتروپی ایده آل و

پژوهشگران به طور ویژه دریافته اند، زمانی که ذرات به اندازه کافی کوچک و پلیمرها دارای وزن مولکولی زیاد باشند، می توانند اثر سازگارسازی داشته باشند، حتی زمانی که آن ها تمایل قوی به یکی از دو پلیمر داشته باشند [۲۲-۲۰، ۱۱].

مدل سازی سازوکار سازگارسازی نانوذرات

Glogowski و همکاران [۲۳] و Chung و همکاران [۲۴] در پژوهش های خود نشان دادند، نانوذرات را می توان به عنوان سازگارکننده در آمیخته های پلیمری به کار برد. بر حسب ابتدایی ترین مدل که توسط Pieranski [۲۵] مطرح و بعدها توسط Binks و Clint [۲۶] بسط داده شد، اگر یک ذره کرومی منفرد، P در سطح مشترک میان فازهای دو هوموپلیمر A و B قرار گیرد، این هوموپلیمرها یک تنش بین سطحی γ_{AB} را در سطح مشترک ایجاد می کنند که بیش از قدر مطلق اختلاف میان تنش های بین سطحی هر دو هوموپلیمر با نانوذره γ_{AP} و γ_{BP} است:

$$\gamma_{AB} > |\gamma_{AP} - \gamma_{BP}| \quad (15)$$

اگر این شرایط مطلوب باشد، تغییر انرژی، ΔE ، لازم برای جابه جایی (حرکت) یک ذره از توده فاز A به سطح مشترک از معادله زیر به دست می آید:

$$\Delta E = -\pi R_p^2 \frac{[\gamma_{AB} + (\gamma_{AP} - \gamma_{BP})]^2}{\gamma_{AB}} \quad (16)$$

که در آن R_p شعاع ذره است.

توزیع نانوذرات میان سطح مشترک و توده فازها به وسیله ضریب Boltzmann دیکته می شود:

$$\frac{n(\text{int})}{n(\text{bulk})} = \exp\left[-\frac{\Delta E}{K_B T}\right] \quad (17)$$

که در آن، $n(\text{int})$ تعداد نانوذرات جداشده در سطح مشترک و $n(\text{bulk})$ تعداد نانوذرات پراکنده درون توده فازهای A و B هستند. بنابراین، احتمال وجود نانوذرات در سطح مشترک با در نظر گرفتن شرایط زیر به طور پیوسته افزایش می یابد:

۱- ذرات به اندازه کافی دومیحیط دوست باشند،

$$\gamma_{AB} > |\gamma_{AP} - \gamma_{BP}| \quad (18)$$

$$h \sim \frac{3R_p^2}{2Nr_0^2} \quad (10)$$

که Nr_0^2 فاصله دو انتهای زنجیر پلیمر است. از جمع این بخش ها در واحد حجم، عبارت زیر به دست می آید:

$$n_{\text{chains}} h \left[\frac{n_{\text{part}}}{n_{\text{chains}}} \right] \sim n_{\text{part}} h \sim \left(\frac{\Psi}{V_p} \right) h \quad (11)$$

سهم آنتروپی به ماهیت زنجیر (که A یا B باشد) بستگی ندارد و تنها به طول زنجیر و اندازه ذرات وابسته است. همچنین، h نقش تنش سطحی مربوط به آنتروپی را در نزدیکی سطح ذرات بازی می کند. این تنش سطحی با افزایش شعاع ذرات، یا به عبارت دقیق تر نسبت $R_p/r_0 N^{1/2}$ ، افزایش می یابد.

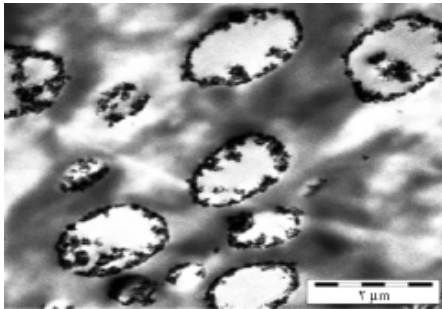
عبارت دوم در معادله (۹)، نشانگر سهم آنتالپی و برهم کنش شیمیایی بوده و متناسب با تعداد تماس های بین سطوح ذرات و مونومر B است. این سهم به نسبت سطح به حجم ذرات بستگی دارد و با افزایش شعاع ذره کاهش می یابد. در انرژی آزاد مزبور، تنها فاز همگن سامانه در نظر گرفته شده و از احتمال مرتب شدن موضعی نانوذرات و اثرهای احتمالی تجمع آن صرف نظر شده است. بدین دلیل، استفاده از این انرژی آزاد برای کسر حجمی زیاد نانوذرات (بیش از ۰/۳ تا ۰/۴) ممکن نیست. با توجه به معیارهای پایداری فاز همگن، پایداری اسپینودال بدین معنی است که انرژی آزاد با توجه به هر گونه افت و خیز غلظت، باید مثبت باشد:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} > 0 \quad (12)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \psi^2} > 0 \quad (13)$$

$$J = \det \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} & \frac{\partial^2 F}{\partial \phi \partial \psi} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial \phi \partial \psi} & \frac{\partial^2 F}{\partial \psi^2} \end{vmatrix} = \left[\frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} \right] \left[\frac{\partial^2 F}{\partial \psi^2} \right] - \left[\frac{\partial^2 F}{\partial \phi \partial \psi} \right]^2 > 0 \quad (14)$$

که در آن، $\Psi = \phi_p$ و $\phi = \phi_A / (\phi_A + \phi_B) = \phi_A / (1 - \Psi)$ است. پس از حل معادله بالا، می توان مرزهای اسپینودال را به دست آورد. این تجزیه و تحلیل ناکامل نشان می دهد، در شرایطی نانوذرات می توانند یک ترکیب همگن را پایدار یا ناپایدار کنند.



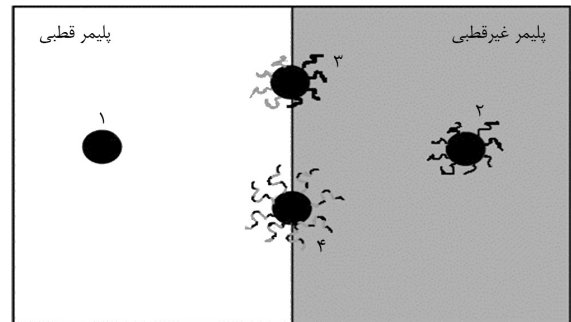
شکل ۸- تصویر TEM از نانوکامپوزیت PET/PP/2T [۲۹].

با توجه به ملاحظات در نظر گرفته شده، این معادله برای نانوذرات با اندازه نسبی بزرگ همراه با شیمی سطح دوحیطدوست (یا AB-کوپلیمر تصادفی) مناسب است. با این حال برای یک ذره با شعاع کوچک تر (در مقایسه با شعاع ژیراسیون پلیمر) یا اصلاح سطحی برای پراکندگی انتخابی، پراکنش در سطح مشترک خیلی قوی نیست.

اثر سازگاری نانوذرات نخستین بار توسط Gubbels و همکاران [۲۷،۲۸] مشاهده شد. آن‌ها با استفاده از فرایند تنش زدایی (دمای °C ۲۰۰ در زمان کوتاه) باعث جلوگیری از به هم پیوستگی در آمیخته پلی اتیلن-پلی استیرن (PE/PS) پر شده با دوده با ریزساختار آمیخته هم پیوسته شدند.

در پژوهشی دیگر، Li و همکاران [۲۹] اثر سازگارسازی نانوذره تیتانیم اکسید (TiO₂) اصلاح شده با الکل را بر ریزساختار آمیخته پلی پروپیلن-پلی اتیلن ترفتالات (PP/PET) در بود و نبود پلی پروپیلن عامل دار شده با مالئیک انیدرید (PP-g-MA) بررسی کردند. PP با نانوذرات TiO₂ مخلوط شده و در مرحله بعد به PET اضافه شد تا خواص مدنظر در بود و نبود مقدار ۰/۳٪ تا ۶٪ از PP-g-MA بررسی شود. مطابق شکل ۸، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه به خوبی نشان می دهد، در هر دو نانوکامپوزیت PP/PET پر شده با ۲٪ نانوذرات (PP/PET/2T) و ۴٪ (PP/PET/4T)، نانوذرات TiO₂ به طور مستقیم به سطح مشترک مهاجرت می کنند و مقدار کمی به فاز PET می روند. همچنین مطابق شکل ۹، افزودن PP-g-MA به نانوکامپوزیت برپایه آمیخته PP/PET، سرعت مهاجرت نانوذرات تیتانیم اکسید را به مقدار چشم گیری کاهش می دهد. به طوری که در PP/PET/6MA/2T حاوی ۶٪ PP-g-MA، تقریباً تمام ذرات TiO₂ در ماتریس PP باقی می ماند.

در شکل ۱۰ طرحواره ای از ایجاد دو پیوند یکی میان گروه های مالئیک انیدرید از PP فاز ماتریس و نانوذره TiO₂ و دیگری میان PET فاز پراکنده و نانوذره TiO₂ نشان داده شده



شکل ۷- اثر اصلاح سطحی در سامانه های دوتایی آمیخته های پلیمری بر پراکندگی نانوذرات: (۱) قطبی، (۲) اصلاح شده با شاخه های غیرقطبی، (۳) اصلاح شده با شاخه های قطبی و غیرقطبی و (۴) اصلاح شده با شاخه های کوپلیمری قطبی و غیرقطبی [۷].

۲- شعاع ذره به اندازه کافی بزرگ باشد. تغییر اندازه شعاع ذره می تواند اثر بسزایی بر احتمال جابه جایی میان سطح مشترک و توده داشته باشد. درحقیقت، تغییر شعاع ذره اثر شگرفی بر احتمال حرکت ذره میان سطح مشترک و توده، نسبت به ذرات ساکن در سطح مشترک ایجاد می کند و به تشکیل تک لایه محکمی منجر می شود.

اصلاح سطح نانوذرات و اثر آن بر سازگارسازی و پراکندگی

نوع اصلاح سطحی، همان طور که توسط Glogowski و همکاران [۲۳] بررسی شده است، به تعیین موازنه تنش بین سطحی کمک می کند. تعدادی از انواع اصلاح سطحی در شکل ۷ نشان داده شده است. نانوذره ۱ اصلاح نشده است و انرژی سطحی زیادی دارد. بنابراین به هنگام توزیع در آمیخته، تمایل به قرارگیری در فاز پلیمر قطبی را دارد، زیرا تنش سطح مشترک کمتری با زنجیرهای قطبی خواهد داشت. از راه های تغییر اولویت نانوذرات برای پراکندگی در فازهای مختلف، پیوندزنی لیگاندهای غیرقطبی بر سطح آن هاست. همانند نانوذره ۲ در شکل ۷، با این تغییر در سطح، تمایل کمی به قرارگیری در پلیمر قطبی دارد. با پیوندزنی لیگاندهایی از نوع A (قطبی) و B (غیرقطبی) می توان نانوذرات لایه لایه شده را در سطح پراکنده کرد (نانوذره ۳). همچنین، با افزودن لیگاندهای AB-کوپلیمر تصادفی، می توان نانوذره را طوری طراحی کرد که تمایل بسیار قوی به قرارگیری در سطح مشترک داشته باشد (نانوذره ۴).

$$\Delta E = -\pi R_p^2 \frac{[\gamma_{AB} + (\gamma_{AP} - \gamma_{BP})]^2}{\gamma_{AB}} \quad (19)$$

در پژوهش دیگری Se و همکاران [۳۱] اثر سازگارسازی نانورس اصلاح شده را بر آمیخته‌های امتزاج ناپذیر با رفتارهای پراکندگی مختلف بررسی و دو مدل را انتخاب کردند. در مدل اول، نانورس اصلاح شده در فاز پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) از آمیخته PS/PMMA پراکنده شد. در مدل دوم، نانورس اصلاح شده در هر دو فاز آمیخته پلی‌کربنات/پلی‌استیرن-آکریلونیتریل PC/SAN24 پراکنده شد. آن‌ها دریافتند، سازگارسازی هنگامی رخ می‌دهد که لایه‌های نانورس در سطح مشترک دو فاز قرار گیرند. این سازگارسازی با توجه به سطح ویژه بسیار زیاد لایه‌های نانورس و امکان پیوندزنی درجا در طول فرایند اختلاط مذاب به هر دو فاز پلیمری آمیخته، توجیه می‌شود.

بررسی عوامل مؤثر بر مکان یابی و پراکنش نانوذرات در آمیخته‌های پلیمری

با افزودن نانوذرات به آمیخته پلیمری، آن‌ها در یکی از فازها، در هر دو فاز یا در سطح مشترک میان دو فاز قرار می‌گیرند. مکان یابی و پراکنش نانوذرات به طور معمول در مرحله اختلاط انجام می‌شود و پس از آن اصولاً شرایط برای تغییر در محل مکان یابی و درجه پراکنش فراهم نمی‌شود. به طور کلی، عوامل مؤثر بر پراکنش نانوذرات به دو دسته ترمودینامیکی و سینتیکی تقسیم می‌شوند [۵،۷،۳۲].

عوامل ترمودینامیکی

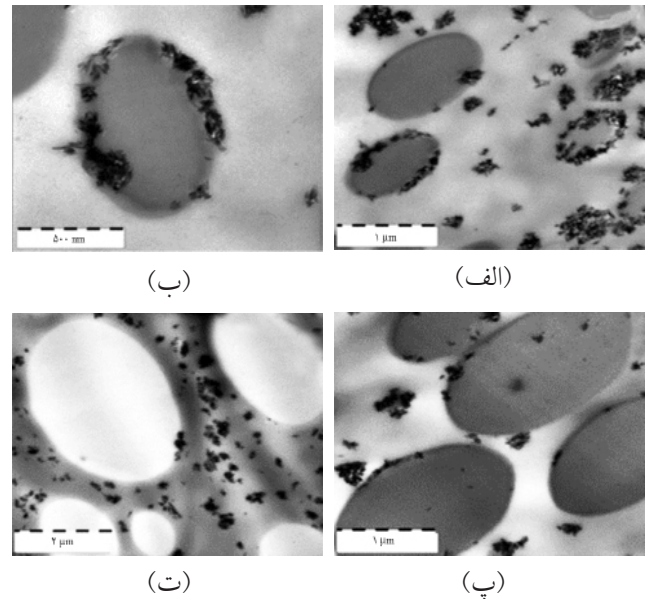
عوامل ترمودینامیکی به طور عمده از تنش بین سطحی میان فازهای مختلف اجزای نانوکامپوزیت برپایه آمیخته پلیمری شامل پلیمر-پلیمر و پلیمر-نانوذره ناشی می‌شود.

ضریب ترشوندگی

ضریب ترشوندگی در واقع قابلیت نانوذره در ترشدن به وسیله پلیمرهای A و B است و با زاویه تماس ارتباط مستقیم دارد. ضریب ترشوندگی از معادله زیر به دست می‌آید:

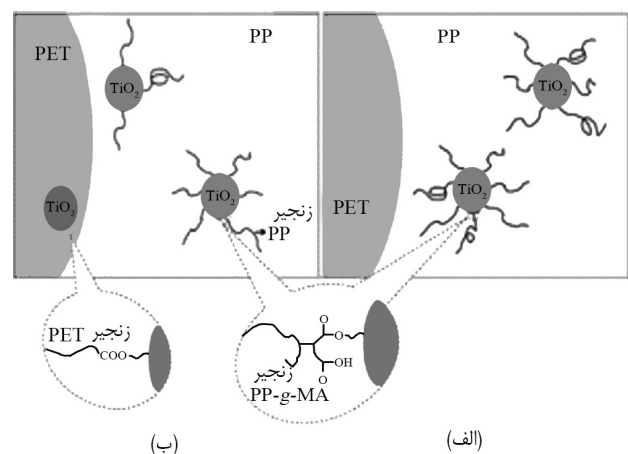
$$\omega_a = \frac{\gamma_{PB} - \gamma_{PA}}{\gamma_{AB}} \quad (20)$$

که در آن، γ_{PA} انرژی بین سطحی نانوذره-پلیمر A، γ_{PB} انرژی بین سطحی نانوذره-پلیمر B و γ_{AB} انرژی بین سطحی پلیمرهای A و B است. مقدار ω_a جایگاه نانوذره را تعیین می‌کند، بدین



شکل ۹- تصویر TEM از نانوکامپوزیت‌های: (الف) تا (پ) PET/PP/6MA/2T و (ت) PET/PP/3MA/2T [۲۹].

است. نقش سازگارسازی نانورس اصلاح شده بر ریزساختار آمیخته‌های امتزاج ناپذیر در پژوهش‌های بسیاری بررسی شده است. به عنوان مثال، Khatua و همکاران [۳۰] مطالعاتی درباره اثر نانورس اصلاح شده (کلوزیت ۲۰A) بر ریزساختار آمیخته پلی‌آمید ۶-لاستیک اتیلن پروپیلن (PA6/EPR) انجام دادند. آن‌ها با بررسی تصویرهای SEM و TEM دریافتند، با افزودن نانورس تا ۰/۵٪ به ساختار آمیخته با ترکیب درصد ۸۰/۲۰، میانگین حجم فاز EPR به طور مرتب کاهش می‌یابد. این در حالی است که وجود نانورس اصلاح شده در ترکیب درصد ۲۰/۸۰ باعث کاهش اندازه فاز پراکنده PA6 نمی‌شود.



شکل ۱۰- طرحواره‌ای از نانوکامپوزیت‌های: (الف) PET/PP/6MA/2T و (ب) PET/PP/3MA/2T [۲۹].

پلی آکریلونیتریل-بوتادی ان-استیرن (ABS) بررسی کردند. در این پژوهش، نانولوله‌های هالوسیت با شاخه‌های پلی اتیلن ایمین (PEI) اصلاح شدند. در ابتدا، نانولوله‌های هالوسیت اصلاح نشده در فاز PP وجود داشتند. با اصلاح سطحی و ساخت نانولوله‌های هالوسیت با شاخه‌های PEI، نانوذرات به کنار قطره‌های ABS آمده و مهاجرت نانوذرات به فاز ABS قابل مشاهده بود [۳۶].

عوامل سینتیکی

عوامل سینتیکی مؤثر بر مکان‌یابی گزینشی نانوذرات در آمیخته‌های پلیمری به طور معمول از شرایط فرایندی اختلاط ناشی می‌شوند.

ترتیب اجزای اختلاط

به طور کلی، سه روش برای خوراک‌دهی به دستگاه استفاده می‌شوند:

- ۱- اختلاط هم‌زمان پلیمرهای A و B با نانوذرات،
- ۲- اختلاط دو پلیمر A و B سپس افزودن نانوذرات و
- ۳- اختلاط نانوذرات با یک پلیمر و سپس افزودن پلیمر دیگر [۷].

نسبت گرانروی اجزا

Persson و همکاران در پژوهشی به بررسی اثر نسبت گرانروی اجزا بر آمیخته پلی اتیلن-پلی ایزوبوتیلن (PE/PIB) دارای تاره‌های (whiskers) آلومینیم بورات با ترتیب اختلاط مختلف پرداختند. در این پژوهش، از ترکیب‌های پلیمری با گرانروی‌های مختلف استفاده شد که برهم‌کنش‌های قابل مقایسه‌ای با تاره‌های آلومینیم بورات نشان دادند. این پژوهشگران، تجمع تاره‌ها را در فاز پلیمری گرانروتر، مشاهده کردند. آن‌ها یافته‌های خود را چنین تفسیر کردند که آمیخته در طول فرایند اختلاط، آرایش مولکولی خود را به گونه‌ای منظم می‌کند که انرژی اتلافی (dissipative energy) را به حداقل مقدار خود برساند. این موضوع در نتیجه فشارهای ترمودینامیکی برای کاهش انرژی اتلافی در حین فرایند اختلاط آمیخته است [۳۷].

نتیجه‌گیری

استفاده از نانوذرات در آمیخته‌های پلیمری از جمله روش‌های سودمند برای افزایش استحکام سطح مشترک اجزای آمیخته‌های پلیمری و در نهایت افزایش سازگاری میان فازهاست. استفاده

ترتیب، اگر $\omega_a > 1$ باشد، نانوذره در پلیمر A، $\omega_a > -1$ باشد، نانوذره در پلیمر B و $-1 < \omega_a < 1$ باشد، نانوذره در سطح مشترک بین دو فاز پلیمری قرار می‌گیرد. به طور کلی، در درجه بالایی از ناسازگاری آمیخته، اگر اختلاف بین برهم‌کنش‌های پلیمر-نانوذره کم باشد، احتمال این وجود دارد که نانوذره در سطح مشترک قرار گیرد. کشش سطحی ترکیبی از یک جزء قطبی و یک جزء پراکنشی به شکل زیر است:

$$\gamma_i = \gamma_i^p + \gamma_i^d \quad (21)$$

با در نظر گرفتن این معادله، کشش بین سطحی در میان فازهای پلیمری در آمیخته از معادله میانگین هارمونیک (harmonic mean) به دست می‌آید که توسط Wu معرفی شد:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 4 \left(\frac{\gamma_A^d \gamma_B^d}{\gamma_A^d + \gamma_B^d} + \frac{\gamma_A^p \gamma_B^p}{\gamma_A^p + \gamma_B^p} \right) \quad (22)$$

در این معادله، γ_A و γ_B به ترتیب کشش سطحی پلیمرهای A و B هستند. علائم d و p نیز نشانگر اجزای پراکنشی و قطبی هستند. این معادله، به طور معمول برای مواد با تنش بین سطحی کم به کار می‌رود [۳۳-۳۵].

معادله میانگین هارمونیک به بیان‌های دیگری نوشته شده که در پژوهش‌های مختلف برای بررسی و تعیین جایگاه نانوذرات به کار گرفته شده‌اند [۷]:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2 \left(\sqrt{\gamma_A^d \gamma_B^d} + \sqrt{\gamma_A^p \gamma_B^p} \right) \quad (23)$$

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2 \left(\sqrt{\gamma_A \gamma_B} \right) \quad (24)$$

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 4 \left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_A + \gamma_B} \right) \quad (25)$$

اصلاح سطحی

از دیگر عوامل ترمودینامیکی مؤثر بر مکان‌یابی نانوذرات اصلاح سطحی آن‌هاست. بدین ترتیب که با قراردادن گروه‌های عاملی مختلف بر ساختار نانوذرات می‌توان تمایل آن‌ها را به برهم‌کنش با فازهای مختلف آمیخته، کنترل کرد. به عنوان مثال، Kubade و همکاران در پژوهشی اثر اصلاح سطح نانولوله هالوسیت را بر مکان‌یابی گزینشی آن در آمیخته پلی پروپیلن (PP) و

قرارگیری در سطح مشترک دو جزء آمیخته موجب افزایش استحکام سطح مشترک می‌شوند. با افزایش گرانیوی ماتریس، تنش بیشتری به ذرات فاز پراکنده وارد می‌شود. این مسئله باعث کوچک‌تر شدن اندازه ذرات شده و با جلوگیری از به هم پیوستگی ذرات فاز پراکنده به افزایش سازگاری آمیخته‌ها منجر می‌شود.

مراجع

- Ramachandran A.A., Reghunadhan A., Maria H.J., and Thomas S., Role of Functional Polymers in the Compatibilization of Polymer Blends, *React. Funct. Polym.*, **2**, 5–21, 2020.
- Shokoochi S. and Arefazar A., *Polymer Blends (Alloy)*, 1st ed., Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, 241-307, 2011.
- Paul D.R., *Polymer Blends*, Vol. 1, Academic, Netherlands, 1-45, 2012.
- Abzan M.S. and Ahmadi D., Investigation of GO Network Formation in N6/PC Blen: Scrutinizing Thermal Degradation and Rheological Behavior, *14th International Seminar on Polymer Science and Technology (ISPST 2020)*, November 2020.
- Isayev A.I., *Encyclopedia of Polymer Blends*, Vol. 1, Fundamentals, Wiley-VCH, Germany, 233-263, 2010.
- Isayev A.I., *Encyclopedia of Polymer Blends*, Vol. 2, Processing, Wiley-VCH, Germany, 357-385, 2011.
- Isayev A.I., *Encyclopedia of Polymer Blends*, Vol. 3, Structure. Wiley-VCH, Germany, 401-473, 2016.
- Babadi S., Barmar M., and Ahmadi S., Characterization of Phase Separation in Polymer Blends, *Polymerization (Persian)*, **7**, 1, 114–125, 2017.
- Nešterov A.E. and Lipatov Y.S., Compatibilizing Effect of a Filler in Binary Polymer Mixtures, *Polymer*, **40**, 5, 1347–1349, 1999.
- Ginzburg V.V., Nanoparticle/Polymer Blends: Theory and Modeling, *Encyclopedia of Polymer Blends*, 233–268, 2010.
- Ginzburg V.V., Influence of Nanoparticles on Miscibility of Polymer Blends. A Simple Theory, *Macromolecules*, **38**, 6, 2362–2367, 2005.
- Lipatov Y.S., Phase Separation in Filled Polymer Blends, *J. Macromol. Sci. Part B*, **45**, 5, 871–888, 2006.
- Nešterov A.E., Lipatov Y.S., Horichko V.V., and Ignatova T.D., Effect of Filler on Kinetics and Energy of Activation of Phase Separation in Poly(methyl methacrylate)/Poly(vinyl acetate) Blend, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 11, 2609–2612, 1998.
- Lipatov Y.S. and Nešterov A.E., Effect of Filler Concentration on the Phase Separation in Poly(vinyl acetate)-Poly(methyl methacrylate) Mixtures, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 17, 1261–1263, 1992.
- Zhang Q., Yang H., and Fu Q., Kinetics-Controlled Compatibilization of Immiscible Polypropylene/Polystyrene Blends Using Nano-SiO₂ Particles, *Polymer*, **45**, 6, 1913–1922, 2004.
- Khatua B.B., Lee D.J., Kim H.Y., and Kim J.K., Effect of Organoclay Platelets on Morphology of Nylon-6 and Poly(ethylene-ran-propylene) Rubber Blends, *Macromolecules*, **37**, 7, 2454–2459, 2004.
- Nešterov A.E., Lipatov Y.S., and Ignatova T.D., Effect of an Interface with Solid on the Component Distribution in Separated Phases of Binary Polymer Mixtures, *Eur. Polym. J.*, **37**, 2, 281–285, 2001.
- Lipatov Y.S., Polymer Blends and Interpenetrating Polymer Networks at the Interface with Solids, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 9, 1721–1801, 2002.
- Nešterov A., Horichko V., and Lipatov Y., Phase Separation of Poly(vinyl acetate)-Poly(methyl methacrylate) Mixtures in Thin Films, *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.*, **12**, 10, 571–574, 1991.
- Lipatov Y.S., Nešterov A.E., Ignatova T.D., and Nešterov D.A., Effect of Polymer-Filler Surface Interactions on the Phase Separation in Polymer Blends, *Polymer*, **43**, 3, 875–880, 2002.
- He G., Ginzburg V.V., and Balazs A.C., Determining the Phase Behavior of Nanoparticle-Filled Binary Blends, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **44**, 17, 2389–2403, 2006.
- Carnahan N.F. and Starling K.E., Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2, 635–636, 1969.
- Glogowski E., Tangirala R., Russell T.P., and Emrick T., Functionalization of Nanoparticles for Dispersion in Polymers and Assembly in Fluids, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **44**, 17, 5076–5086, 2006.
- Chung H., Ohno K., Fukuda T., and Compošto R.J., Self-regulated Structures in Nanocomposites by Directed

- Nanoparticle Assembly, *Nano Lett.*, **5**, 10, 1878–1882, 2005.
25. Pieranski P., Two-Dimensional Interfacial Colloidal Crystals, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 7, 569, 1980.
26. Binks B.P. and Clint J.H., Solid Wettability from Surface Energy Components: Relevance to Pickering Emulsions, *Langmuir*, **18**, 4, 1270–1273, 2002.
27. Gubbels F., Jerome R., Teyssie P., Vanlathem E., Deltour R., Calderone A., Parente V., and Bredas J.L., Selective Localization of Carbon Black in Immiscible Polymer Blends: A Useful Tool to Design Electrical Conductive Composites, *Macromolecules*, **27**, 7, 1972–1974, 1994.
28. Gubbels F., Blacher S., Vanlathem E., Jerome R., Deltour R., Brouers F., and Teyssie P., Design of Electrical Composites: Determining the Role of the Morphology on the Electrical Properties of Carbon Black Filled Polymer Blends, *Macromolecules*, **28**, 5, 1559–1566, 1995.
29. Li W., Karger-Kocsis J., and Thomann R., Compatibilization Effect of TiO₂ Nanoparticles on the Phase Structure of PET/PP/TiO₂ Nanocomposites, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **47**, 16, 1616–1624, 2009.
30. Chow W.S., Bakar A.A., Ishak Z.A.M., Karger-Kocsis J., and Ishiaku U.S., Effect of Maleic Anhydride-Grafted Ethylene–Propylene Rubber on the Mechanical, Rheological and Morphological Properties of Organoclay Reinforced Polyamide 6/Polypropylene Nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, **41**, 4, 687–696, 2005.
31. Si M., Araki T., Ade H., Kilcoyne A.L.D., Fisher R., Sokolov J.C., and Rafailovich M.H., Compatibilizing Bulk Polymer Blends by Using Organoclays, *Macromolecules*, **39**, 14, 4793–4801, 2006.
32. Bizhani H., Nayyeri V., Katbab A., Jalali-Arani A., and Nazockdašt H., Double Percolated MWCNTs Loaded PC/SAN Nanocomposites as an Absorbing Electromagnetic Shield, *Eur. Polym. J.*, **100**, 209–218, 2018.
33. Walters M.H. and Keyte D.N., Heterogeneous Structure in Blends of Rubber Polymers, *Rubber Chem. Technol.*, **38**, 1, 62–75, 1965.
34. Wu S., *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, New York, 169-211, 1982.
35. Ross S. and Morrison E.D., *Colloidal Systems and Interfaces*, John Wiley and Son, New York, 178-195, 1988.
36. Kubade P. and Tambe P., Influence of Surface Modification of Halloysite Nanotubes and its Localization in PP Phase on Mechanical and Thermal Properties of PP/ABS Blends, *Compos. Interfaces*, **24**, 5, 469–487, 2017.
37. Persson A.L., and Bertilsson H., Viscosity Difference as Distributing Factor in Selective Absorption of Aluminium Borate Whiskers in Immiscible Polymer Blends, *Polymer*, **39**, 23, 5633–5642, 1998.