

Online Morphology Development of Immiscible Polymer Blends in the Presence of an Interfacial Modifier

Foroud Abbassi-Sourki^{1*}, Mosto Bousmina^{2,3}, and Farshid Ziaee¹

1. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran
2. Chemical Engineering Department, Laval University, Quebec, Canada, Postal Code, G1V 0A6
3. Euro-Mediterranean University of Fes, Fès Shore, Sidi Hrazem road, 30 070 Fès, Morocco

Received: 19 September 2016, accepted: 16 November 2016

ABSTRACT

This study focuses on the online morphology development of a typical immiscible polymer blend subjected to a shear flow field in the presence of the high percentage of an interfacial modifier. The blend components were fluid at room temperature. To closely follow the details of the morphology development, a drop-in-matrix structure was selected. The matrix and the dispersed phases were polyisobutylene (PIB) and polydimethylsiloxane (PDMS) of various viscosities, respectively. The selected three viscosities of PDMS generated a wide range of viscosity ratios, i.e., 0.04 to 2.3, at room temperature. Both polymers exhibited Newtonian behavior over the investigated shear rate range and no normal forces were observed. The interfacial modifier was a diblock copolymer including PIB and PDMS blocks with close molecular weight. The shear flow field was made using a coaxial cylinders system. The velocity of each cylinder was controlled separately. The results obtained for the blend system in the absence of the interfacial modifier were similar to the observations of previous researchers. A symmetrical breakup was observed for clean drops with the odd number of the resulting breakup droplets. The addition of the interfacial modifier drastically influenced the blend morphology development. The deformation of the compatibilized drops was considerably different from the deformation observed for the corresponding clean counterparts. The breakup was no longer symmetrical and predictable. The viscosity ratio played a determining role in morphology development of the compatibilized drop. The deformation and breakup of the drops at low and high viscosity ratios were not similar. While the low viscosity ratio compatibilized drops demonstrated tip-streaming at low shear rates, the high viscosity ratio ones showed end-pinching.

Keywords:

morphology,
dispersed phase,
continuous phase,
compatibilizer,
drop

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: f.abbasi@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Abbassi-Sourki F., Bousmina M., and Ziaee F., Online Morphology Development of Immiscible Polymer Blends in the Presence of an Interfacial Modifier, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 573-584, 2017.

تغییرات برخط شکل‌شناسی آمیخته‌های پلیمری امتزاج‌ناپذیر در مجاورت اصلاح‌کننده بین‌سطحی

فرود عباسی سورکی^{۱*}، مستو بوسمینا^{۲،۳}، فرشید ضیایی^۱

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

۲- کبک، دانشگاه لاول، دانشکده مهندسی شیمی

۳- مراکش، دانشگاه اروپایی مدیترانه‌ای Fes

دریافت: ۱۳۹۵/۶/۲۹، پذیرش: ۱۳۹۵/۸/۲۶

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و نهم، شماره ۶،
صفحه ۵۸۴-۵۷۳، ۱۳۹۵
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

در این پژوهش، اثر مقدار زیاد سازگارکننده بر تغییرات شکل‌شناسی فاز پراکنده در آمیخته امتزاج‌ناپذیر نمونه سیال در دمای محیط، که در برابر تنش برشی قرار گرفته، به شکل برخط بررسی شده است. برای بررسی دقیق‌تر تغییرات فاز پراکنده، این فاز به شکل قطره انتخاب شد. از پلی‌ایزوبوتیلن و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به ترتیب به عنوان فازهای پیوسته و پراکنده استفاده شد. بررسی با سه گرانشی متفاوت از پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان انجام شد، به گونه‌ای که نسبت گرانشی فاز پراکنده به پیوسته در دمای محیط محدوده تقریباً گسترده‌ای (۰/۰۴ تا ۲/۳) را می‌پوشاند. هر دو پلیمر در محدوده بررسی شده دارای رفتار نیوتنی بودند و هیچ تنش عمودی را در این محدوده نشان ندادند. سازگارکننده کوپلیمر دوقطعه‌ای متناسب با سامانه انتخاب شده متشکل از یک قطعه پلی‌ایزوبوتیلن و یک قطعه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان با وزن مولکولی نزدیک به هم بود. ابزار به کار رفته برای اعمال تنش از دو استوانه هم‌مرکز تشکیل شده بود که سرعت هر یک به طور مستقل قابل کنترل بود. نتایج به دست آمده نشان داد، رفتار آمیخته بدون سازگارکننده دقیقاً مشابه نتایج به دست آمده توسط پژوهشگران پیشین است. شکست قطره کاملاً متقارن و تعداد قطره‌های ایجاد شده در اثر شکست، فرد است. افزودن سازگارکننده به شدت روی تغییرات شکل‌شناسی آمیخته اثرگذار است. تغییرشکل قطره‌ها پس از افزودن عامل اصلاح‌کننده سطحی به مقدار زیاد، با تغییرشکل آن‌ها در حالت بدون سازگارکننده کاملاً متفاوت است. در این میان نسبت گرانشی فاز پراکنده به پیوسته نیز عاملی بسیار اثرگذار بر تغییرشکل قطره‌ها در اثر اعمال تنش است.

واژه‌های کلیدی

شکل‌شناسی،
فاز پراکنده،
فاز پیوسته،
سازگارکننده،
قطره

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

f.abbasi@ippi.ac.ir

مقدمه

پلیمرها با وجود ارائه خواص منحصر به فرد، به دلیل نوع ساختار شیمیایی خود همواره ضعف‌هایی نیز داشته‌اند، به گونه‌ای که نیاز به ساخت پلیمر جدید که دارای همه خواص فیزیکی شیمیایی مدنظر باشد، همواره احساس شده است. از سوی دیگر، ساخت چنین پلیمری نیازمند صرف هزینه زیاد و زمان طولانی است. برای رفع این مشکل، آمیخته‌سازی پلیمرها گزینه‌ای مطلوب به نظر می‌رسد، زیرا دست‌یابی به خواص فیزیکی شیمیایی مدنظر را با هزینه‌ای به مراتب کمتر و در زمان بسیار کوتاه‌تر میسر می‌سازد. بسته به نوع ساختار شیمیایی، آمیخته‌های پلیمری می‌توانند امتزاج‌پذیر، سازگار و امتزاج‌ناپذیر باشند. البته هر کدام از این گروه‌ها نیز می‌توانند به اجزای دیگری تقسیم شوند [۱]. به عنوان مثال، آمیخته‌های پلیمری امتزاج‌پذیر می‌توانند شامل آمیخته‌هایی با ساختار شیمیایی مشابه و نامشابه باشند. بیشتر آمیخته‌های پلیمری از نوع ناسازگار و امتزاج‌ناپذیر هستند که در آن‌ها هریک از اجزا خواص خود را حفظ کرده و هم‌زمان موجب بهبود خواص کلی آمیخته می‌شوند که این موضوع بررسی این گونه از آمیخته‌ها را جذاب‌تر کرده است. به عنوان نمونه می‌توان به بهبود خواص ضربه‌پذیری پلاستیک‌های خشک و کامپوزیت‌ها با استفاده از لاستیک‌ها اشاره کرد [۲].

تاکنون پژوهش‌های متعددی روی آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر پلیمرها انجام شده و جنبه‌های مختلفی از آن‌ها بررسی شده است. کار پایه‌ای نظری انیشتین در سال ۱۹۱۱ که در آن گرانروی تعلیقی از سیال دارای کره‌های جامد را از نظر هیدرودینامیکی بررسی کرد، به بررسی‌های تجربی بسیاری در زمینه گرانروی سیالات دارای ذرات جامد منجر شد [۳]. پس از آن، Geffery [۴] معادله‌های به دست آمده توسط انیشتین را برای ذرات جامد بیضوی توسعه داد که این معادله‌ها به شکل تجربی نیز تأیید شد.

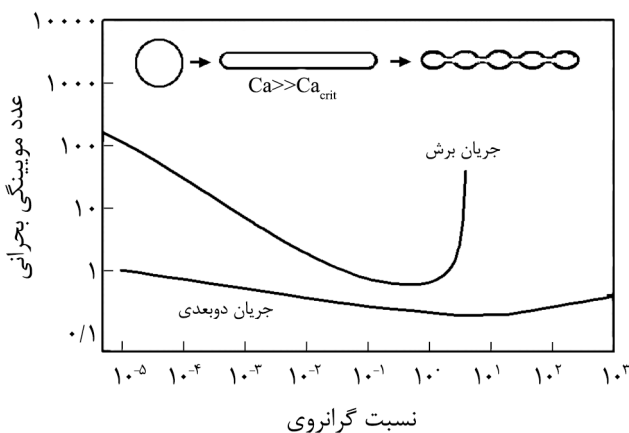
Taylor، در سال‌های ۱۹۳۲ و ۱۹۳۴ برای اولین بار معادله‌های به دست آمده توسط انیشتین را برای مخلوط یک سیال در سیال دوم به کار برد [۵،۶]. پژوهش‌های جالب وی که روی مخلوط امتزاج‌ناپذیر سیالات نیوتنی با گرانروی نسبی متفاوت انجام شد، به معادله‌های نظری و تجربی ارزشمندی منجر شد. پس از Taylor، پژوهشگران بسیاری از جمله Cox و همکاران بررسی‌های گسترده‌ای را روی رفتار هیدرودینامیکی آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر پلیمرها انجام دادند [۷،۸]. دو پارامتر بدون بعد اصلی که در کار Taylor استفاده شد، عبارت بودند از:

الف- نسبت گرانروی فاز پراکنده به فاز پیوسته و

$$\lambda = \mu_d / \mu_m$$

$$b - \text{ عدد موینگی، } Ca = \frac{\mu_m a}{\sigma / \gamma}$$

عدد موینگی نسبت تنش‌های وارد شده از طرف فاز پیوسته به تنش‌های بین‌سطحی را نشان می‌دهد. تنش‌های بین‌سطحی ملاکی از مقاومت فاز پراکنده در برابر تنش‌های وارد شده است. Grace کارهای جالب و پرکاربردی را در این زمینه انجام داد [۹] که تا پیش از چاپ نتایج آن در ۱۹۸۲، نسخه‌های بسیاری از آن به عنوان مرجع هم به شکل صنعتی و هم دانشگاهی استفاده شد. البته مشابه پژوهش انجام شده توسط Grace را پیش از او نیز پژوهشگران دیگری مانند Karam و Bentley و همکاران [۱۰، ۱۱] انجام داده بودند. اما اهمیت کار Grace به این علت بود که محدوده بسیار گسترده‌ای از نسبت گرانروی را پوشش می‌داد و دو نوع جریان برشی و کششی مورد توجه قرار گرفته بود. بررسی Grace به نتایج بسیاری منجر شد، اما از مهم‌ترین و پرکاربردترین نتایج آن، ارائه منحنی آمده در شکل ۱ بود. براساس این منحنی، اگر به قطره نیوتنی کروی شکل سیالی امتزاج‌ناپذیر، تنش هیدرودینامیکی وارد شود، این قطره از شکل کروی خارج می‌شود. باید توجه داشت، شکل کروی قطره به دلیل کشش‌های بین‌سطحی است. هرچه قدر اندازه تنش وارد شده بیشتر شود، تغییر شکل قطره بیشتر می‌شود تا جایی که تنش وارد شده به اندازه‌ای می‌رسد که موجب شکست قطره می‌شود. این تنش، تنش شکست و عدد موینگی متناسب با آن عدد موینگی بحرانی نامیده می‌شود. نکته درخور توجه این است که اگر نسبت گرانروی قطره به سیال پیوسته به حدود ۴ یا بیشتر برسد، امکان شکست قطره در جریان برشی وجود ندارد. اگر تنش وارد شده به دلیل اعمال جریان کششی باشد، قطره با هر نسبت گرانروی قطره به سیال ($\lambda = \frac{\mu_d}{\mu_m}$) می‌شکند (شکل ۱). هیدرودینامیک آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر سیال یک پلیمر در سیال پلیمر دوم در



شکل ۱- تغییرات عدد موینگی شکست قطره‌ها (عدد موینگی بحرانی) با نسبت گرانروی (منحنی Grace) [۹].

می‌شود. در این مقاله سعی شده است تا اثر مقادیر بیشتر سازگارکننده مطالعه شود. هدف از پژوهش حاضر، بررسی برخط اثر غلظت زیاد سازگارکننده (۱۰٪ وزنی فاز پراکنده) بر شکل‌شناسی شکست قطره‌ای منفرد از پلیمر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به‌عنوان فاز پراکنده در سیال امتزاج‌ناپذیر پلی‌ایزوبوتیلن به‌عنوان فاز پیوسته است. این بررسی در محدوده نسبتاً گسترده‌ای از نسبت گرانروی (۸ برابر ۰/۰۳۷، ۱/۱۳ و ۲/۳۶) انجام می‌شود. بدین منظور از پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (فاز پراکنده) با گرانروی‌های متفاوت استفاده شده است. هر دو این پلیمرها در محدوده جریان برشی بررسی شده رفتار نیوتنی دارند. جریان برشی اعمال شده به‌وسیله سامانه استوانه‌های هم‌مرکز ایجاد می‌شود.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان با گرانروی‌های مختلف به‌عنوان فاز پراکنده و از پلی‌ایزوبوتیلن به‌عنوان فاز پیوسته استفاده شد. هر دو پلیمر به‌حالت سیال بوده و از شرکت Aldrich تهیه شدند. سازگارکننده استفاده شده کوپلیمر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان - پلی‌ایزوبوتیلن خطی از نوع قطعه‌ای بود که از شرکت Polymer Source کانادا تهیه شد. مشخصات مواد استفاده شده در جدول ۱ آمده است. برای تهیه سامانه سازگار شده، سازگارکننده با فاز پراکنده مخلوط شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

ابزار به‌کار رفته، سامانه‌ای دو استوانه‌ای و هم‌مرکز بود که در آن هر دو استوانه قابلیت چرخش داشتند. برای انجام آزمون ابتدا فاصله میان دو استوانه از فاز پیوسته (پلی‌ایزوبوتیلن) پر شد. سپس، فاز پراکنده به‌شکل قطره در حد فاصل میان دیواره استوانه‌ها به فاز پیوسته، وارد

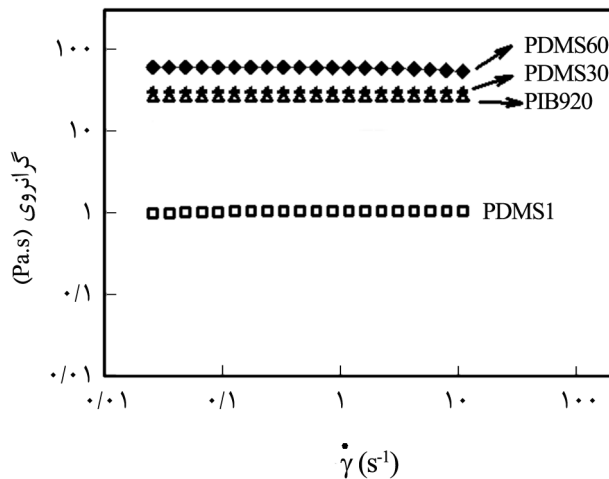
دهه‌های اخیر به‌طور گسترده توسط Rumscheidt, Bentley, Guido و Van Puyvelde و همکاران [۱۴-۱۱] و نیز توسط Tucker, Lacroix و Palierne, Stone و همکاران [۱۸-۱۵] به شکل نظری و تجربی بررسی شده است.

در مطالعات گفته شده، افزون بر بررسی سامانه‌های امتزاج‌ناپذیر پلیمرها، اثر وجود عامل سازگارکننده نیز بررسی شده است [۲۲-۱۹]. افزایش عامل سازگارکننده با کاهش تنش سطحی بین دو فاز سطح تماس دو فاز امتزاج‌ناپذیر را افزایش داده و موجب بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی آمیخته پلیمرها می‌شود. Macosko دو دلیل را برای این بهبود خواص بیان کرده است: (الف) سازگارکننده با کاهش تنش بین‌سطحی اندازه فاز پراکنده را کاهش می‌دهد و (ب) از به هم پیوستن دوباره فاز پراکنده جلوگیری می‌کند. [۲۳]. نکته‌ای که باید مدنظر قرار گیرد، این است که حتی اگر امکان شکستن یک فاز به ابعاد بسیار کوچک در نبود سازگارکننده فراهم باشد، پدیده به هم پیوستن مجدد، اندازه فاز پراکنده را دوباره افزایش می‌دهد و موجب کاهش سطح تماس بین دو فاز می‌شود. بنابراین، وجود سازگارکننده عامل اساسی در کاهش اندازه فاز پراکنده و بهبود خواص آمیخته نهایی است. بیشتر پژوهش‌های انجام شده درباره سامانه‌های آمیخته‌ای امتزاج‌ناپذیر و سازگار معمولاً به شکل ایستا بوده و بررسی شکل‌شناسی‌ها آن با استفاده از تصاویر میکروسکوپی الکترونی آمیخته انجام شده است [۲۷-۲۴].

عباسی سورکی و همکاران [۲۸،۲۹] جنبه‌های مختلف اثر سازگارکننده را بر نوع شکست فاز پراکنده به شکل برخط بررسی کردند. با وجود این، پژوهش ارائه شده در مقالات آن‌ها منحصر به غلظت کم سازگارکننده (تا ۲٪ وزنی فاز پراکنده) یا نسبت گرانروی کم و متوسط (۸ برابر ۰/۰۳۶ و ۱/۱۳) بوده است. در غلظت‌های کم سازگارکننده، شکل‌شناسی شکست قطره سازگار شده متفاوت از حالتی است که غلظت سازگارکننده زیاد است. انتهای قطره تیزتر و قطر قطره‌های دفع شده کوچک‌تر است. در این حالت بسته به نسبت گرانروی، با کاهش غلظت سازگارکننده از راه قطره‌های دفع شده، قطره در زمان کوتاه‌تری به قطره عاری از سازگارکننده نزدیک

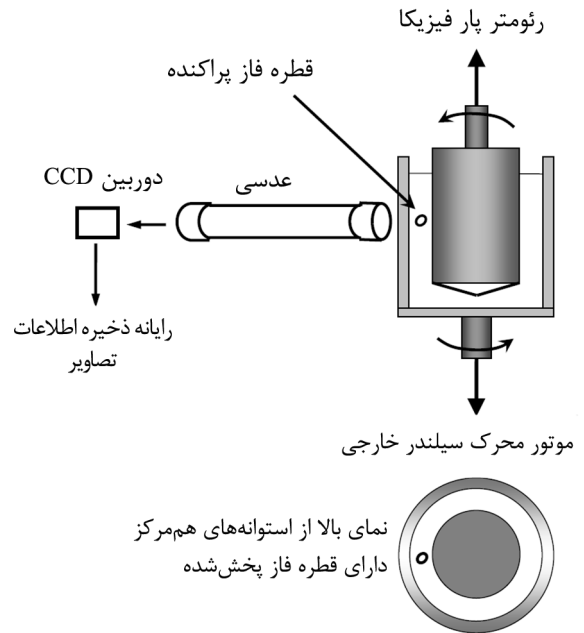
جدول ۱ - مشخصات مواد استفاده شده.

مواد	گرانروی (Pa.s)	متوسط وزن مولکولی وزنی	شرکت سازنده
پلی‌ایزوبوتیلن (PIB920)	۲۵/۹	۱۳۹۰	Aldrich
پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان ۱ (PDMS1)	۱	۴۵۰۰۰	Aldrich
پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان ۳۰ (PDMS30)	۳۰	۹۴۰۰۰	Aldrich
پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان ۶۰ (PDMS60)	۶۰	۱۲۱۰۰۰	Aldrich
کوپلیمر قطعه‌ای نوع خطی	-	۱۸۰۰۰	Polymer Source



شکل ۳- رفتار رئولوژی پلی‌ایزوبوتیلن و انواع پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان استفاده شده.

به‌شکل برخط در سامانه استوانه‌های هم‌مرکز است. به‌منظور مشاهده اثر وجود سازگارکننده، آزمون ابتدا روی نمونه بدون سازگارکننده و سپس روی نمونه دارای سازگارکننده انجام شد. شکل‌های ۴، ۶-الف و ۷-الف نتایج به‌دست آمده از اعمال تنش برشی را روی نمونه‌های بدون سازگارکننده با نسبت گرانروی‌های $\lambda = \frac{1}{25/9} = 0.37$ ، $\lambda = \frac{30}{25/9} = 1.16$ و $\lambda = \frac{60}{25/9} = 2.36$ نشان می‌دهند. اولین آزمون روی فاز پراکنده با نسبت گرانروی λ برابر 0.37 انجام شد. تصاویر برخط گرفته شده شکل قطره را از حالت سکون تا هنگام شکست قطره نشان می‌دهند (شکل ۴). آزمون پس از ۲۴ h از قرارگیری قطره (پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان با گرانروی ۱ Pa.s) در فاز پیوسته (پلی‌ایزوبوتیلن) شروع شد. اندازه قطره حدود $50 \mu\text{m}$ است. با اعمال تنش، قطره از حالت کروی و ایستا منحرف می‌شود تا اینکه در جهت جریان به شکل تعادلی و پایایی جدید می‌رسد. پس از حصول اطمینان از این تعادل، مقدار تنش افزایش می‌یابد. مقادیر افزایش تنش کاملاً تجربی بوده و پس از چند بار آزمون به‌دست می‌آید. افزایش تنش برشی به مقدار بیشتر سبب تغییر شکل بیشتر قطره می‌شود. تا زمانی که قطره به تنش شکست خود نرسیده باشد تنها تغییرات مشاهده شده در شکل قطره، انحراف‌های بیشتر از شکل کروی، دست‌یابی به شکل‌های بیضوی تعادلی جدید با قطرهای مختلف و در نهایت شکل استوانه‌ای با انتهای مدور در جهت جریان است. با فرا رسیدن تنش شکست، قطره دچار تغییر شکل برگشت‌ناپذیر شده و طول آن در جهت جریان به‌طور مرتب افزایش می‌یابد. شکل قطره دیگر هیچ شباهتی با شکل‌های قبلی (حجم‌های بیضوی با قطرهای مختلف) که در تنش‌های کمتر ایجاد شده بود، ندارد. در تنش شکست طول قطره



شکل ۲- نمای سامانه استفاده شده برای مشاهده قطره.

شد. مقدار فاز پراکنده در حد چند قطره و فاز پیوسته حدود ۱۰ mL بود. آزمون پس از به تعادل رسیدن قطره و به‌دست آوردن شکل کروی آغاز می‌شود. تصاویر تغییر شکل قطره مدنظر به‌وسیله دوربین از نوع CCD ضبط و سپس بررسی می‌شود (شکل ۲). شروع آزمون به معنی حرکت دورانی هر دو استوانه در خلاف جهت یکدیگر بود، به‌گونه‌ای که قطره همواره در پنجره روبه‌روی لنز دوربین قرار داشته باشد. از دستگاه رئومتر پار فیزیکا مدل ۵۰۰، برای بررسی رئولوژی مواد اولیه استفاده شد. هندسه صفحات رئومتر از نوع صفحه مخروط به قطر ۵۰ mm و دمای آزمون 24°C بود.

نتایج و بحث

آزمون رئولوژی

شکل ۳ رئولوژی فازهای پیوسته و پراکنده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پلیمرها با وجود گرانروی‌های متفاوت که به دلیل وزن مولکولی مختلف آن‌هاست، تا مقدار جریان برشی 10 s^{-1} رفتار کاملاً نیوتنی نشان می‌دهند.

آزمون بررسی برخط شکل شناسی شکست قطره

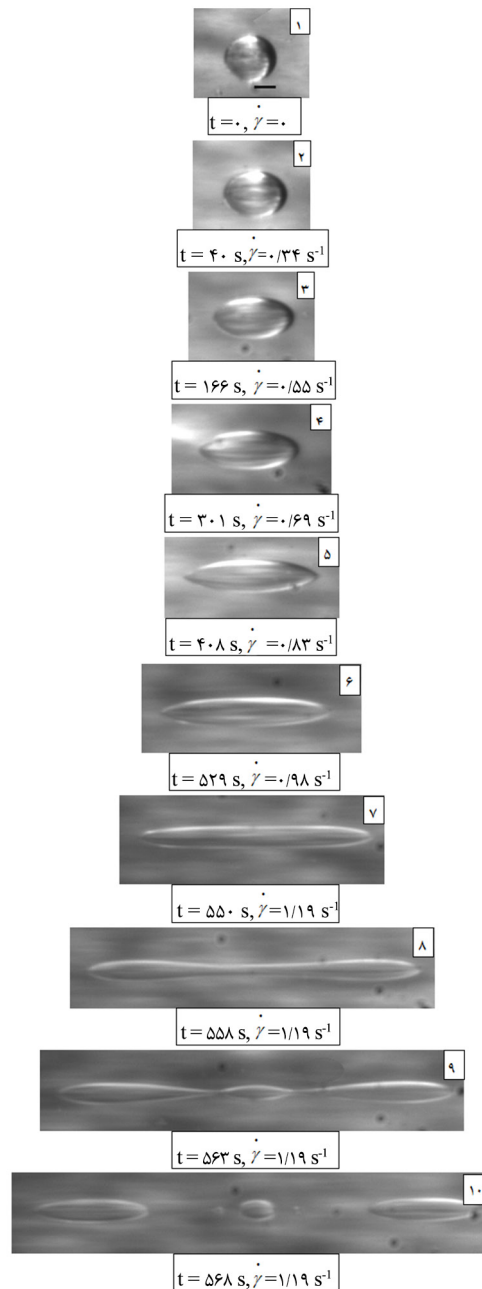
قطره‌های (فاز پراکنده) بدون سازگارکننده

این بخش شامل بررسی و مشاهده شکل شناسی شکست قطره

نوع قطره‌های کوچک‌تر به‌دست آمده از شکست است. در حالتی که سازگارکننده وجود نداشته باشد، قطره مادر معمولاً به پنج قطره کوچک‌تر شامل دو قطره کاملاً کوچک (satellite small droplets) و دو قطره بزرگ‌تر در دو انتها و یک قطره با اندازه متوسط شکسته می‌شود [۳۰]. نکته مهم‌تر اینکه تا پیش از اعمال تنش شکست، اگر تنش برداشته شود، امکان بازگشت قطره به شکل کروی وجود دارد. اما پس از اعمال تنش شکست و فرا رسیدن فرایند نازک‌شدن ناحیه میانی قطره، این برگشت‌پذیری به شکل اولیه منتفی می‌شود و اگر حتی تنش برداشته شود، قطره در اثر نیروهای کشش بین‌سطحی شکسته می‌شود [۳۱]. این فرایند بارها در این پژوهش بررسی شد و نتایج به‌دست آمده مطابق کامل با نتایج بیان شده در مراجع داشت. برای بررسی اثر افزایش نسبت گرانروی بر نوع شکست قطره (فاز پراکنده)، آزمون روی فاز پراکنده با نسبت گرانروی‌های زیادتر (λ برابر $1/16$ و $2/36$) نیز انجام شد. تصاویر ارائه شده در شکل‌های ۶-الف و ۷-الف مراحل تغییر شکل و شکست قطره‌ها را با نسبت گرانروی‌های بیان شده نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مراحل شکست قطره در نسبت گرانروی‌های زیادتر نیز شباهت بسیاری به شکست قطره با نسبت گرانروی کمتر از ۱ (λ برابر $0/37$) دارد. با وجود این، تفاوت‌هایی را نیز به‌ویژه در نسبت گرانروی $1/16$ می‌توان مشاهده کرد. این نسبت گرانروی کمترین مقدار تنش را برای شکست نیاز دارد که از این منظر کاملاً با آنچه در مرجع ۹ گفته شد، منطبق است. به بیان دیگر، این نسبت گرانروی سهولت شکست را تضمین می‌کند. به همین دلیل در کارهای تجربی سعی بر این است تا برای تهیه آمیخته‌های دو پلیمر امتزاج‌ناپذیر، اختلاط در دمایی انجام شود که هر دو فاز گرانروی تقریباً برابر داشته باشند. به عبارت دیگر، نسبت گرانروی آن‌ها نزدیک به ۱ باشد. هر چه نسبت گرانروی از مقادیر حدود ۱ فاصله می‌گیرد، تنش بیشتری برای شکست قطره و بنابراین توزیع بهتر آن لازم است. نکته دوم نسبت طول به قطر اولیه هنگام شکست قطره است که برای نسبت‌های گرانروی بررسی شده، مقدار کمینه‌ای در نسبت گرانروی $1/16$ نشان می‌دهد. همچنین باید به این نکته اشاره کرد، هر چه نسبت گرانروی افزایش می‌یابد، قطر انتهایی قطره (drop tip diameter) نیز بیشتر می‌شود.

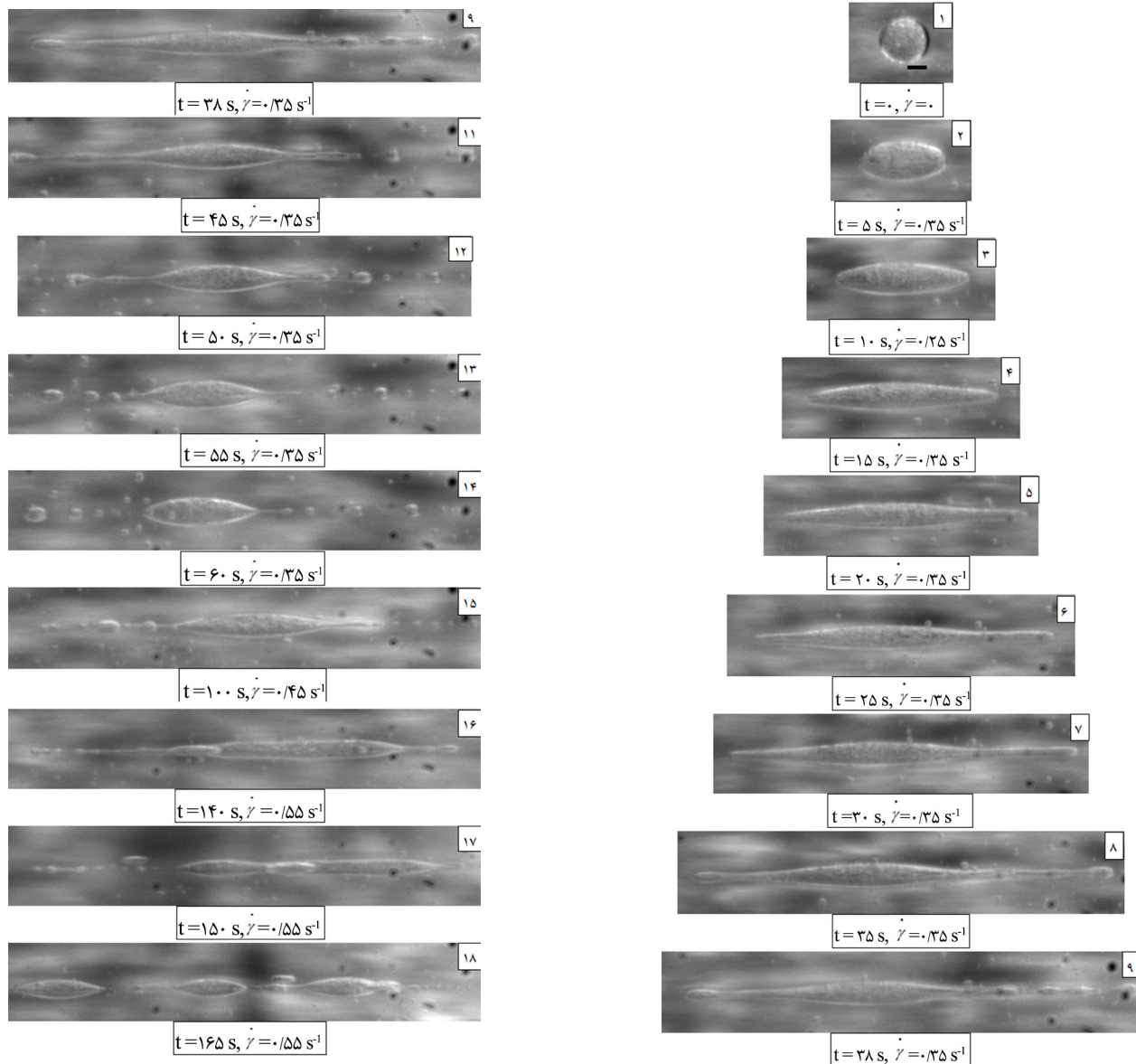
قطره‌های (فاز پراکنده) دارای سازگارکننده

شکل‌های ۵، ۶-ب و ۷-ب مراحل تغییر شکل از حالت ایستا تا شکست قطره را برای نسبت گرانروی‌های برابر $0/37$ ، $1/16$ و $2/36$ در مجاورت ۱۰٪ وزنی سازگارکننده براساس فاز پراکنده



شکل ۴- تغییرات شکل قطره (فاز پراکنده) بدون سازگارکننده با نسبت گرانروی $0/37$ و مقیاس اندازه $20 \mu\text{m}$: (۱) شکل کروی قطره و (۲-۶) شکل بیضوی قطره در زمان‌های مختلف، (۷) شکل استوانه‌ای قطره با انتهای نسبتاً تیز و (۸-۱۰) نازک‌شدن قطره از میانه آن و شکست قطره از آن نقطه.

به‌طور مستمر افزایش یافته و قطر آن کم می‌شود. با ادامه اعمال تنش شکست، قطره از ناحیه میانه به‌طور متقارن نازک شده و در نهایت، دچار شکست می‌شود. نکته درخور توجه تقارن موجود در تعداد و

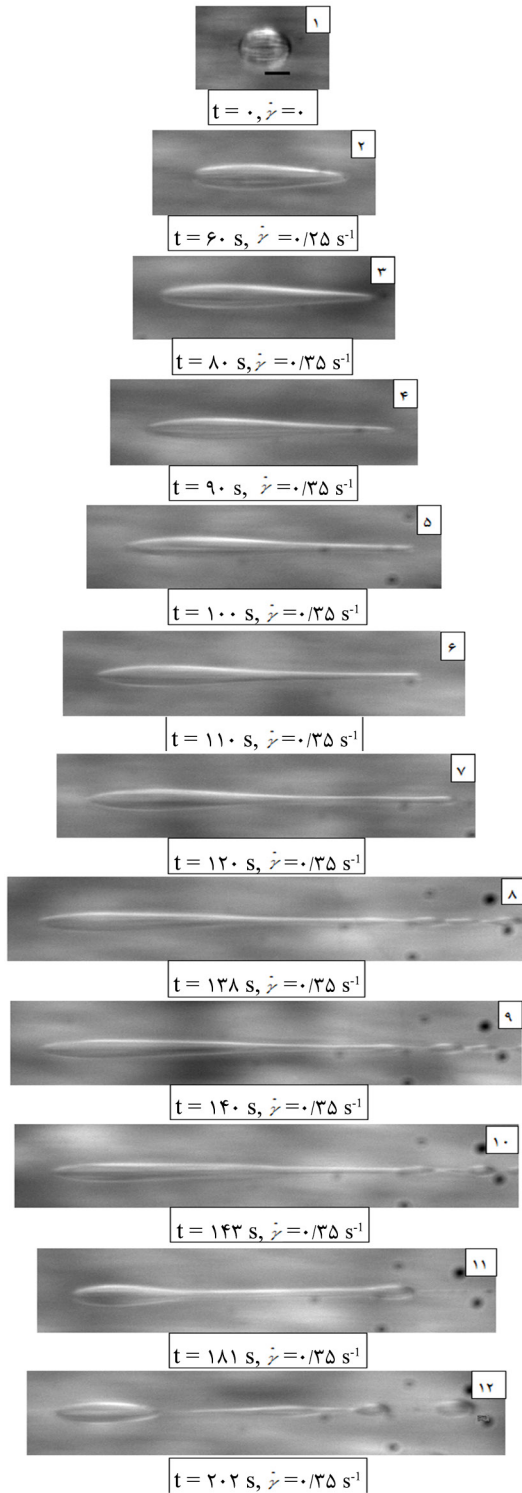


شکل ۵- تغییرات شکل قطره (فاز پراکنده) دارای ۱۰٪ وزنی سازگارکننده با نسبت گرانیوی ۰/۰۳۷ در مقیاس اندازه ۲۰ μm: (۱) شکل کروی قطره، (۲-۴) شکل‌های بیضوی قطره در زمان‌های مختلف، (۵-۸) پدیده کشش انتهای قطره، (۹، ۱۰) پدیده جدا شدن انتها و (۱۱-۱۸) پدیده جریان قطره‌های کوچک در انتهای آن پس از کم شدن مقدار سازگارکننده در سطح قطره.

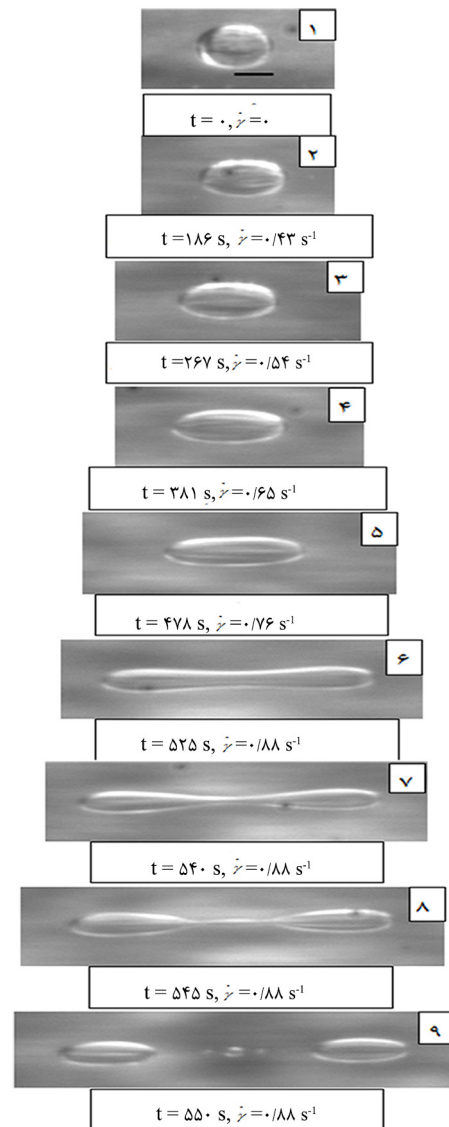
دلیل این پدیده، حرکت مولکول‌های سازگارکننده از تمام سطح قطره به سمت انتهای آن، به دلیل اعمال تنش هیدرودینامیکی وارد شده است. گفتنی است، در مقادیر کمتر سازگارکننده تیزی انتهای قطره مشهودتر بوده و قطر آن بسیار کمتر است [۲۸]. ساختار شیمیایی سازگارکننده قطعه‌ای به کار رفته در این پژوهش شامل یک قطعه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسانی و یک قطعه پلی‌ایزوبوتیلنی است، به گونه‌ای که از لحاظ شیمیایی قطعه سیلوکسانی آن مشابه فاز پراکنده و قطعه ایزوبوتیلنی مشابه فاز پیوسته است. بنابراین، محل تجمع آن معمولاً

نشان می‌دهد. قطره‌ها پیش از اعمال تنش حداقل ۲۴ h در حالت ایستا قرار داشته‌اند تا از پاک شدن تاریخچه تنشی اطمینان حاصل شود و از نظر دمایی نیز با محیط به تعادل برسد. بررسی قطره با کمترین نسبت گرانیوی (λ برابر ۰/۰۳۷) نشان می‌دهد، با اعمال تنش قطره از حالت ایستا و کروی خارج می‌شود و شکل تقریباً بیضوی به خود می‌گیرد. با گذشت زمان تغییر شکل قطره بیشتر شده و انتهای قطره در مقایسه با قطره همتای بدون سازگارکننده تیز شده و به سمت بیرون کشیده می‌شود، (کشش انتهای قطره (tip-stretching)).

در سطح قطره ایستا (فاز پراکنده) و در محل سطح مشترک با فاز پیوسته است. اعمال تنش باعث می‌شود، مولکول‌های سازگارکننده از تمام سطح قطره جارو شده و به سمت انتهای قطره حرکت و در آنجا تجمع کنند. این موضوع باعث کاهش شدید کشش بین‌سطحی قطره و فاز پیوسته در آن ناحیه می‌شود. دو سازوکار برای تغییر شکل قطره در مجاورت سازگارکننده (از نوع نامحلول در فازها) ارائه شده است که باعث می‌شود، تغییر شکل قطره با حالتی که سازگارکننده وجود ندارد، متفاوت باشد. از پارامترهای مؤثر در این پدیده (تغییر شکل فاز

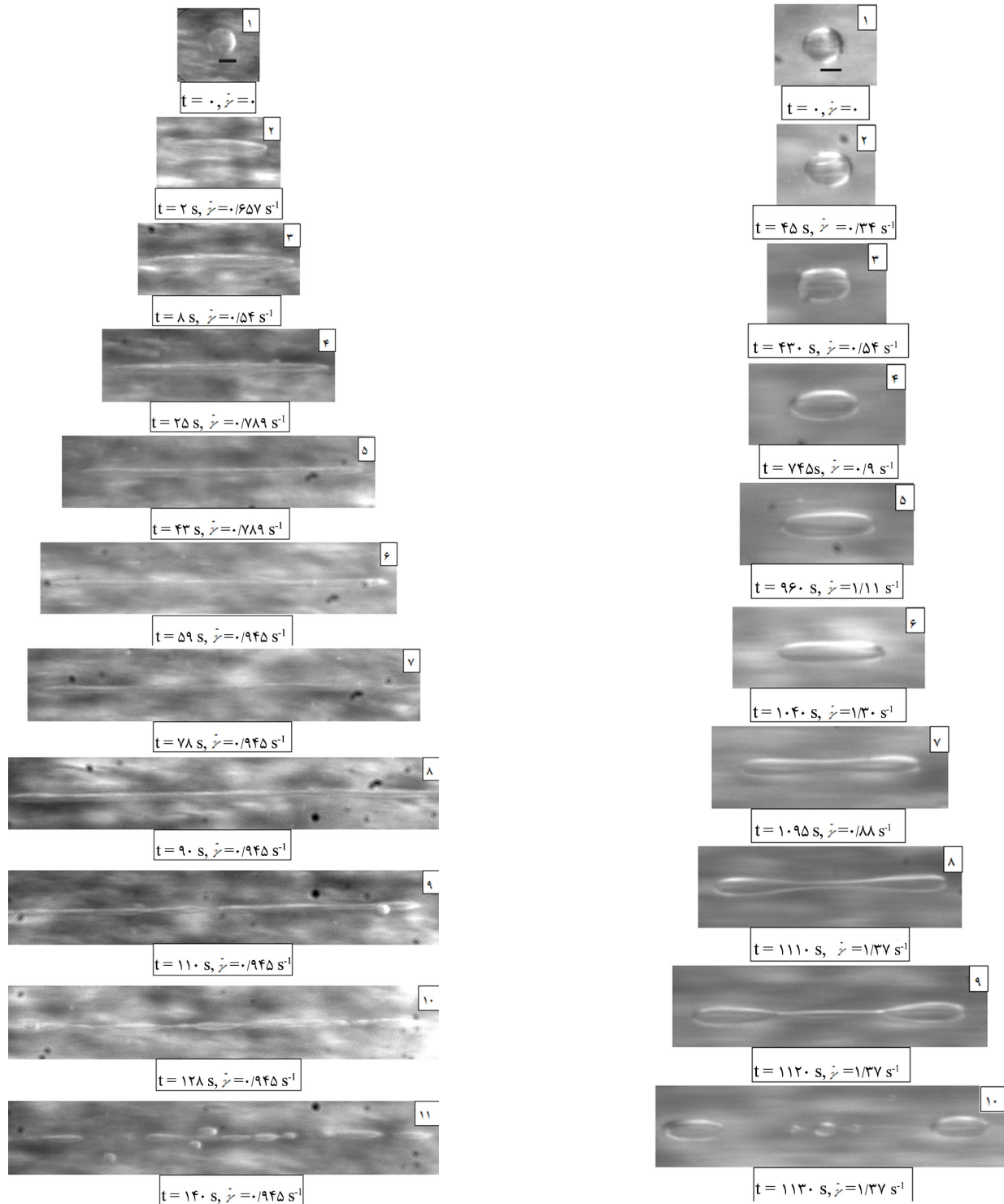


(ب)



(الف)

شکل ۶- تغییرات شکل قطره (فاز پراکنده) با نسبت گرانروی $1/16$ و در مقیاس اندازه $20 \mu\text{m}$: (الف) بدون سازگارکننده (۱) شکل کروی قطره، (۲-۴) شکل بیضوی قطره در زمان‌های مختلف، (۵) شکل استوانه‌ای قطره با انتهای گرد و (۶-۹) نازک شدن قطره از میانه آن و شکست قطره از آن نقطه و (ب) با 10% وزنی سازگارکننده (۱) شکل کروی قطره، (۲) شکل نامتقارن بیضوی قطره، (۳-۷) پدیده کشش انتهای قطره از سمت راست آن و (۷-۱۲) پدیده جدا شدن انتهای قطره و شکست نهایی آن.



(ب)

(الف)

شکل ۷- تغییرات شکل قطره (فاز پراکنده) با نسبت گرانروی ۲/۳۶ در مقیاس اندازه ۲۰ μm : (الف) بدون سازگارکننده (۱) شکل کروی قطره، (۲-۵) شکل بیضوی قطره در زمان‌های مختلف، (۶) شکل استوانه‌ای قطره با انتهای گرد و (۷-۱۰) نازک شدن قطره از میانه آن و شکست قطره از آن نقطه (طول قطره در نقطه پیش از شکست بیشتر از قطره با نسبت گرانروی کمتر است) و (ب) با ۱۰٪ وزنی سازگارکننده، کم شدن قطر در همه طول‌های قطره‌ها در کل فرایند مشاهده می‌شود. شکست نهایی نیز با قطره بدون سازگارکننده هم‌تای آن شبیه نیست. از تصویر ۷ به بعد به دلیل ازدیاد طول زیاد، انتهای سمت راست قطره از پنجره تصویربرداری خارج شده است.

سازگار شده) مقدار عدد Peclet است:

$$Pe = \frac{\dot{\gamma} R^2}{D_s} \quad (1)$$

در این معادله، $\dot{\gamma}$ مقدار سرعت برش اعمال شده، R شعاع قطره در حالت ایستا و D_s ضریب نفوذ مولکول سازگارکننده در سطح قطره است. در مقدار ثابت سرعت برش برای قطره‌ای با قطر اولیه معین، اگر ضریب نفوذ مولکول سازگارکننده کم باشد، مقدار عدد Peclet بزرگ شده و یک الگوی جابه‌جایی (convective regime) برقرار می‌شود که به ایجاد اختلاف غلظت زیاد میان مقدار سازگارکننده در انتهای قطره و ناحیه میانی آن منجر می‌شود. اگر این اختلاف غلظت به اندازه کافی بزرگ باشد، تنش‌های مماسی Marangoni ایجاد می‌شود. تنش‌های Marangoni باعث می‌شود، جریان معکوسی از انتهای قطره به سمت ناحیه میانی آن ایجاد شود و بر تغییر شکل قطره اثر بگذارد. این موضوع به‌ویژه در نسبت گرانروی‌های کم مشاهده می‌شود. ضریب نفوذ زیاد برای مولکول سازگارکننده معمولاً به برقراری الگوی رقیق‌سازی (dilution regime) و جلوگیری از جابه‌جایی مولکول سازگارکننده در اثر اعمال سرعت برش منجر می‌شود. در نهایت، این سازوکار از ایجاد اختلاف غلظت روی سطح قطره جلوگیری می‌کند و باعث می‌شود، غلظت سازگارکننده روی سطح قطره با وجود اعمال تنش، یکنواخت بماند. با اعمال تنش، سطح قطره افزایش یافته و کشش بین‌سطحی قطره سازگار شده نسبت به حالت ایستای آن افزایش می‌یابد. بنابراین تغییر شکل این قطره، مشابه قطره همتای بدون سازگارکننده با کشش سطحی کمتر می‌شود. هنگامی که نسبت گرانروی کم است، الگوی جابه‌جایی باعث تجمع سازگارکننده در انتهای قطره و به‌وجود آمدن جریان قطره‌های کوچک (tip streaming) از انتهای قطره مادر می‌شود. در این حالت، انتهای قطره ازدیاد طول زیادی پیدا می‌کند. باید اشاره کرد، سازوکارهای بیان شده کاملاً از هم جدا نیستند و معمولاً بسته به مقدار سازگارکننده، نسبت گرانروی و سرعت برش ممکن است، به شکل ترکیبی نیز اتفاق بیفتند. برای آگاهی بیشتر از جزئیات دقیق این سازوکارها به مراجع مربوط رجوع شود [۳۲]. همان‌طور که بیان شد، اعمال سرعت برش به یک قطره (سامانه) دارای سازگارکننده در نبود سازوکار رقیق‌سازی موجب تجمع سازگارکننده در انتهای قطره اصلی و کاهش شدید کشش بین‌سطحی در آن ناحیه می‌شود. قطره، برای جبران این کاهش کشش بین‌سطحی و بنابراین مقاومت در برابر تنش‌های عمودی وارد شده از فاز پیوسته، شروع به ازدیاد سطح و افزایش انحنای سطحی می‌کند و طول آن در ناحیه انتهایی در جهت جریان افزایش می‌یابد.

این ازدیاد سطح موجب رقیق شدن غلظت سازگارکننده در آن ناحیه و افزایش کشش بین‌سطحی می‌شود. بنابراین، انحنای سطحی آن ناحیه کاهش می‌یابد (ازدیاد طول انتهای قطره متوقف می‌شود یا حتی طول کاهش می‌یابد). افزایش کشش سطحی پدید آمده موجب نازک شدن قطر در ناحیه انتهایی قطره مادر شده و در نهایت قطره بسیار کوچکی از بخش انتهایی قطره اصلی جدا می‌شود.

گفتنی است، مقدار سازگارکننده در سطح قطره اصلی با روی دادن این پدیده (جداشدن پیوسته قطره‌های خیلی کوچک) به‌طور مستمر کاهش می‌یابد. با ادامه اعمال تنش، تعداد بیشتری از این قطره‌های بسیار کوچک از قطره اصلی جدا می‌شوند. یادآوری این نکته لازم است که مقدار سازگارکننده و افزایش تنش برشی موجب بزرگ‌تر شدن قطر قطره‌های بسیار کوچک در حال جداشدن از قطره اصلی می‌شود. همچنین، شکست قطره کاملاً بی‌شبهت به شکست قطره بدون سازگارکننده است (شکل ۵). با افزایش نسبت گرانروی سامانه به مقدار λ برابر $1/16$ ، فرایند شکست قطره در مجاورت سازگارکننده با آنچه که برای سامانه با نسبت گرانروی λ برابر $0.37/0$ مشاهده شد، متفاوت می‌شود. به دلیل نسبت گرانروی زیادتر سامانه و به‌ویژه گرانروی بیشتر فاز پراکنده، جابه‌جایی مولکول‌های سازگارکننده در اثر اعمال تنش خارجی به سهولت انجام نمی‌شود و بنابراین تفاوت در غلظت سازگارکننده روی سطح قطره مانند آنچه برای قطره با نسبت گرانروی کمتر اتفاق افتاد، نیست. در نتیجه، توزیع یکنواخت‌تری از غلظت سازگارکننده روی سطح قطره ایجاد می‌شود و کاهش کشش بین‌سطحی یکسان‌تری در کل سطح قطره ایجاد می‌شود. این موضوع موجب تغییر در شکل کلی قطره در حال تغییر شکل می‌شود به‌گونه‌ای که قطره با نسبت گرانروی کمتر شکل بیضوی خود را تا سرعت برش‌های زیاد حفظ می‌کند. همچنین، تجمع غلظت سازگارکننده در ناحیه انتهایی قطره با گرانروی نسبی بیشتر (λ برابر $1/16$) کاهش یافته و از جداشدن قطره‌های کوچک از انتهای قطره اصلی جلوگیری می‌کند.

افزایش نسبت گرانروی نه تنها بر قطر بخش انتهایی قطره اثر می‌گذارد، بلکه سازوکار شکست انتهای قطره را در مقایسه با نسبت گرانروی کمتر (λ برابر $0.37/0$) نیز تغییر می‌دهد (شکل ۶-ب). اساساً، در این نسبت گرانروی، قطره‌های جدا شده از انتهای قطره اصلی بزرگ‌تر و به پدیده دیگری با نام جداشدن انتهای قطره (tip-dropping) منجر می‌شود. نتیجه اینکه رفتار قطره با λ برابر $1/16$ کاملاً متفاوت با رفتار قطره دارای گرانروی نسبی کمتر است. نکته درخور توجه آنکه سرعت برش (عدد مویبینگی) لازم برای شکست قطره دارای سازگارکننده با گرانروی زیادتر (λ برابر $1/16$) همچنان

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، توسعه شکل‌شناسی آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر پلی‌ایزوبوتیلن پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان در مجاورت مقدار زیاد سازگارکننده (اصلاح‌کننده سطحی) به شکل برخط بررسی شد. برای بررسی دقیق موضوع، غلظت فاز پراکنده بسیار کم انتخاب شد، به گونه‌ای که سامانه دارای شکل‌شناسی قطره-ماتریس بود. نتایج نشان داد، وجود مقدار زیاد سازگارکننده اثر به‌سزایی بر فرایند شکست قطره دارد. در نسبت گرانروی کمتر از واحد و در سرعت برش‌های کم تجمع اصلاح‌کننده سطحی در انتهای قطره موجب تیزشدن انتهای قطره مادر و به‌دنبال آن جداشدن قطره‌های درشت از قطره اصلی شد. با افزایش سرعت برش، در نهایت قطره دچار شکست کلی شد. با افزایش نسبت گرانروی به حدود ۱ و بیشتر، نوع شکست قطره در سرعت‌های برش کم تغییر کرد و قطره‌های جدا شده اندازه درشت‌تری پیدا کردند. انتهای قطره‌ها مدور و اصلاً به همتای خود با نسبت گرانروی کم شبیه نبودند. افزایش سرعت برش موجب شکست کلی قطره شد. به‌ویژه در بیشترین نسبت گرانروی، قطر قطره سازگار شده در تمام طول آن کاهش یافت. سرعت برش لازم برای شکست قطره دارای اصلاح‌کننده سطحی در نسبت‌های گرانروی غیر از ۱، مانند قطره‌های بدون سازگارکننده، افزایش یافت.

کمتر از سرعت برش لازم برای قطره سازگار شده با نسبت گرانروی کمتر است. این موضوع به‌خوبی نشان می‌دهد، شکل کلی منحنی Grace حتی پس از افزودن سازگارکننده به قطره حفظ می‌شود و فاز پراکنده با نسبت گرانروی حدود ۱ کمترین مقدار تنش را برای توزیع و پراکنش نیاز دارد. با افزایش گرانروی نسبی به ۸ برابر ۲/۳۶، پدیده‌های پیش‌گفته تشدید می‌شوند. توزیع مولکول‌های سازگارکننده روی سطح قطره با گرانروی نسبی مزبور پس از اعمال سرعت برش، یکنواختی بیشتری دارند. شکل کلی قطره در مراحل انتهایی که در آن قطر قطره در تمام طول آن کاهش یافته، نیز مؤید این مطلب است (شکل ۷-ب). شکست قطره نیز به‌شدت تابع گرانروی قطره (گرانروی نسبی) بوده و پس از جداشدن انتهای سمت راست قطره، در کل طول آن اتفاق می‌افتد. نکته مهم آنکه مقدار سرعت برش (عدد موینگی) لازم برای شکست فاز پراکنده با گرانروی نسبی برابر ۲/۳۶، بیشتر از سرعت برش لازم برای شکست قطره با گرانروی نسبی برابر ۱/۱۶ است. به‌طور کلی، سرعت برش لازم برای شکست قطره (فاز پراکنده) سازگار شده متناسب با سرعت برش لازم برای شکست قطره بدون سازگارکننده است. به دلیل گرانروی نسبی زیاد و بنابراین توزیع تقریباً یکنواخت سازگارکننده، کشش بین‌سطحی قطره کاهش یافته و بنابراین امکان ازدیاد طول زیاد برای قطره فراهم می‌شود (شکل ۷-ب).

مراجع

1. Utracki L.A., *Polymer alloys and Blends*, Hanser, Munich, 1989.
2. Subramanian P.M., Permeability Barriers by Controlled Morphology of Polymer Blends, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 483-487, 1985.
3. Einstein A., Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen, *Ann. Physik*, **19**, 289-306, 1906.
4. Geffery G., The Motion of Ellipsoidal Particles Immersed in a Viscous Fluid, *Proc. Roy. Soc. A*, **102**, 161-179, 1922.
5. Taylor G.I., The Viscosity of a Fluid Containing Small Drops of Another Fluid, *Proc. Roy. Soc. A*, **138**, 41-48, 1932.
6. Taylor G.I., The Formation of Emulsions in Deformable Fluids of Flow, *Proc. Roy. Soc. A*, **146**, 501-523, 1934.
7. Torza S., Cox R.G., and Mason S.G., Particle Motion in Sheared Suspensions XXVII. Transient and Steady Deformation and Burst of Liquid Drops, *J. Colloid. Interface Sci.*, **38**, 395-411, 1972.
8. Cox R.G., The Deformation of a Drop in a General Time-dependent Fluid Flow, *J. Fluid Mech.*, **37**, 601-623, 1969.
9. Grace H.P., Dispersion in High Viscosity Immiscible Fluid Systems and Application of Static Mixers as Dispersion Devices in Such Systems, *Chem. Eng. Commun.*, **14**, 225-277, 1982.
10. Karam H.J. and Bellinger J.C., Deformation and Breakup of Liquid Droplets in a Simple Shear Field, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **7**, 576-581, 1968.
11. Bentley B.J. and Leal L.G., An Experimental Investigation of Drop Deformation and Breakup in Steady, Two-dimensional Linear Flows, *J. Fluid Mech.*, **167**, 241-283, 1986.
12. Rumscheidt F.D. and Mason S.G., Particle Motions in Sheared Suspensions, XII: Deformation and Burst of Fluid Drops in Shear and Hyperbolic Flow, *J. Colloid Sci.*, **16**, 238-262, 1961.
13. Van Puyvelde P.V. and Moldenaers P., Rheology and Morphology Development in Immiscible Polymer Blends, *Rheol. Rev.*, 101-

- 145, 2005.
14. Guido S., Grosso M., and Maffettone P.L., Newtonian Drop in a Newtonian Matrix Subjected to Large Amplitude Oscillatory Shear Flows, *Rheol. Acta*, **43**, 575-583, 2004
 15. Tucker C.L. and Moldenaers P., Microstructural Evolution in Polymer Blends, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **34**, 177-210, 2002.
 16. Stone H.A., Dynamics of Drop Deformation and Breakup in Viscous Fluids, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **26**, 65-102, 1994.
 17. Palierne J.F., Linear Rheology of Viscoelastic Emulsions with Interfacial Tension, *Rheol. Acta*, **29**, 204-214, 1990.
 18. Lacroix C., Grmela M., and Carreau P.J., Morphological Evolution of Immiscible Polymer Blends in Simple Shear and Elongational Flow, *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **86**, 37-59, 1999.
 19. Sundararaj U. and Macosko C.W., Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends-The Effects of Concentration and Compatibilization, *Macromolecules*, **28**, 2647-2657, 1995.
 20. Lepers J.C., Favis B.D., and Lacroix C., The Influence of Partial Emulsification on Coalescence Suppression and Interfacial Tension Reduction in PP/PET Blends, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **37**, 939-951, 1999.
 21. Lyu S.P., Jones T.D., Bates F.S., and Macosko C.W, Role of Block Copolymers on Suppression of Droplet Coalescence, *Macromolecules*, **35**, 7845-7855, 2002.
 22. Li J., Ma P.L., and Favis B.D., The Role of the Blend Interface Type on Morphology in Cocontinuous Polymer Blends, *Macromolecules*, **35**, 2005-2016, 2002.
 23. Macosko C.W., Morphology Development and Control in Immiscible Polymer Blends, *Macromol. Symp.*, **149**, 171-184, 2000.
 24. Ha J.W., Yoon Y., and Leal L.G., The Effect of Compatibilizer on the Coalescence of Two Drops in Flow, *Phys. Fluids*, **15**, 849-867, 2003.
 25. Mistretta M.C., Ceraulo M., La Mantia F.P., and Morreale M., Compatibilization of Polyethylene/Polyamide 6 Blend Nnanocomposite Films, *Polym. Compos.*, **36**, 992-998, 2015.
 26. Inoya H., Leong Y.W., Klinklai W., Takai Y., and Hamada H., Compatibilization of Recycled Poly(ethylene terephthalate) and Polypropylene Blends: Effect of Compatibilization on Blend Toughness, Dispersion and Thermal Stability, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 5260-5269, 2012.
 27. Aontee A. and Sutapun W., A Study of Compatibilization Effect on Physical Properties of Poly(butylene succinate) and High Density Polyethylene Blends, *Adv. Mater. Res.*, **699**, 51-56, 2013.
 28. Abbassi-Sourki F., Huneault M.A., and Bousmina M., Effect of Compatibilization on the Deformation and Breakup of Drops in Step-Wise Increasing Shear Flow, *Polymer*, **50**, 645-653, 2009.
 29. Abbassi-Sourki F., Bousmina M., and Huneault M.A., Effect of Interfacial Modifier on Single Drop Deformation and Breakup in Step Increasing Shear Flow, *Rheol. Acta*, **51**, 111-126, 2012.
 30. Stone H.A., Bentley B.J., and Leal L.G., An Experimental Study of Transient Effects in The Breakup of Viscous Drops, *J. Fluid Mech.*, **173**, 131-158, 1986.
 31. Stone H.A. and Leal L.G., The Influence of Initial Deformation on Drop Breakup in Subcritical Time-Dependent Flows at Low Reynolds Numbers, *J. Fluid Mech.*, **206**, 223-263, 1989.
 32. Pawar Y. and Stebe K.J., Marangoni Effects on Drop Deformation in an Extensional Flow: The Role of Surfactant Physical Chemistry. I. Insoluble Surfactants, *Phys. Fluids*, **8**, 1738-1751, 1996.