

A New Modified Emulsion Model for Immiscible Binary Polymeric Blends Containing Nanoparticles Distributed in Droplets

Parsa Dadashi¹, Amir Babaei^{1*}, and Amir Rostami²

1. Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Golestan University,
P.O. Box 155, Gorgan, Iran

2. Department of Chemical Engineering, Faculty of Petroleum, Gas, and Petrochemical Engineering,
Persian Gulf University, Postal Code 75169-13817, Bushehr, Iran

Received: 26 October 2020, accepted: 15 February 2021

ABSTRACT

Hypothesis: Palierne emulsion model is usually used to investigate the rheology-morphology correlation for immiscible polymer blends by droplet-matrix morphology. The Palierne model describes the linear viscoelastic behavior of emulsions and suspensions properly only when the dispersed phase volume fraction is not high. In the case of nanocomposites, the Palierne model cannot predict the experimental data due to the interactions between the nanoparticles. Therefore, researchers modified Palierne emulsion model by considering the shear amplification rate effect and stress amplification rate effect for nanocomposites. However, modified Palierne models could not predict the complex modulus of binary polymeric blends containing nanoparticles due to the complexity of these systems.

Methods: A new model is proposed using a suitable combinative method to predict the complex modulus of binary polymer blends with nanoparticles localized in the droplets phase. The proposed model considers particle-particle interaction, polymer-particle interaction and droplets crowding effect. On the other hand, for the validation of the proposed model, a polystyrene/poly(methyl methacrylate) (PS/PMMA) polymer blend was prepared in the presence of 1 wt% carbon nanotube (CNT) by melt mixing method.

Findings: The morphology was characterized as dispersed PS droplets within the PMMA matrix, and the transmission electron microscopy results indicated that the CNT was localized in the droplet phase. The validation results of the proposed model were more consistent with the experimental data compared to other modified Palierne models, and the parameters obtained from the proposed model provided more details on viscoelastic properties such as droplet phase-nanoparticles interfacial tension, disperse droplets crowding effect, nanoparticles amplification rate, and nanocomposite interfacial tension.

Keywords:

Palierne emulsion model,
shear amplification rate,
stress amplification rate,
polymer immiscible blends,
morphology

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: A.Babaei@gu.ac.ir

Please cite this article using:

Dadashi P., Babaei A., and Rostami A., A New Modified Emulsion Model for Immiscible Binary Polymeric Blends Containing Nanoparticles Distributed in Droplets, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 81-92, 2021.

مدل امولسیون اصلاح شده جدید برای آمیخته‌های پلیمری دوتایی امتزاج‌ناپذیر دارای نانوذرات توزیع شده در قطره‌ها

پارسا داداشی^۱، امیر بابایی^{۱*}، امیر رستمی^۲

۱- گرگان، دانشگاه گلستان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۵۵
۲- بوشهر، دانشگاه خلیج فارس، دانشکده نفت، گاز و پتروشیمی، گروه مهندسی شیمی،
کد پستی ۷۵۱۶۹۱۳۸۱۷

دریافت: ۱۳۹۹/۸/۵، پذیرش: ۱۳۹۹/۱۱/۲۷

دسترس پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و چهارم، شماره ۱،

صفحه ۹۲-۸۱، ۱۴۰۰

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2021.1795

چکیده

فرضیه: مدل امولسیون Palierne معمولاً برای بررسی ارتباط رئولوژی-شکل‌شناسی آمیخته‌های پلیمری امتزاج‌ناپذیر با شکل‌شناسی قطره-ماتریس استفاده می‌شود. مدل Palierne رفتار گراندروکشسان خطی را برای امولسیون‌ها و تعلیق‌ها فقط زمانی که کسر حجمی فاز پراکنده زیاد نباشد، به خوبی پیش‌بینی می‌کند. از منظر نانوکامپوزیت‌ها، مدل Palierne به دلیل برهم‌کنش‌های میان نانوذرات قابلیت پیش‌بینی نتایج تجربی را ندارد. بنابراین، پژوهشگران مدل امولسیونی Palierne را با در نظر گرفتن اثرهای مقدار تقویت برش و مقدار تقویت تنش اصلاح کردند. با وجود این، مدل‌های Palierne اصلاح‌شده نتوانستند مدول مختلط آمیخته‌های پلیمری دوتایی دارای نانوذرات را به دلیل پیچیدگی این نوع سامانه‌ها پیش‌بینی کنند.

روش‌ها: مدل جدیدی به کمک روش تلفیقی مناسب برای پیش‌بینی مدول مختلط آمیخته‌های پلیمری دارای نانوذرات جاداده‌شده درون فاز قطره‌ها پیشنهاد شده است. مدل پیشنهادشده، برهم‌کنش زره-زره، زره-پلیمر و اثر ازدحام قطره‌ها را در نظر می‌گیرد. از طرف دیگر، برای صحت‌سنجی مدل پیشنهادی، آمیخته پلیمری پلی‌استیرن-پلی(متیل متاکریلات) در مجاورت ۱٪ وزنی نانولوله کربن با روش اختلاط مذاب تهیه شد.

یافته‌ها: شکل‌شناسی به صورت قطره‌های پلی‌استیرن پراکنده‌شده درون ماتریس پلی(متیل متاکریلات) مشخص شد و نتایج میکروسکوپی الکترون عبوری نشان داد، نانولوله‌های کربن درون فاز قطره قرار گرفتند. نتایج صحت‌سنجی مدل پیشنهادی با داده‌های تجربی در مقایسه با سایر مدل‌های Palierne اصلاح‌شده انطباق بهتری داشت و پارامترهای به‌دست‌آمده از مدل پیشنهادی، جزئیات بیشتری از خواص گراندروکشسان نظیر کشش بین‌سطحی نانوذرات-فاز قطره، اثر ازدحام قطره‌های پراکنده، مقدار تقویت‌کنندگی نانوذرات و کشش بین‌سطحی نانوکامپوزیت را مشخص کردند.

واژه‌های کلیدی

مدل امولسیونی Palierne،

مقدار تقویت برش،

مقدار تقویت تنش،

آمیخته‌های پلیمری امتزاج‌ناپذیر،

شکل‌شناسی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

آمیخته‌سازی دو یا چند پلیمر روشی مؤثر و ارزان برای تولید مواد پلیمری بدون نیاز به سنتز هموپلیمر جدید است. از آنجا که بیشتر پلیمرهای دوتایی امتزاج‌ناپذیرند و آمیخته‌ای دوفازی تشکیل می‌دهند، خواص نهایی آمیخته‌های پلیمری حاصل به شدت به شکل‌شناسی پس از آمیختن بستگی دارد. از سوی دیگر، خواص رئولوژیکی آمیخته‌ها نیز روی فرایند شکل‌دهی آن‌ها به شدت اثرگذار است. بنابراین، بررسی شکل‌شناسی و خواص رئولوژیکی آمیخته‌های پلیمری اهمیت زیادی در حوزه علمی و نیز از نظر صنعتی دارد [۱-۳].

بیشتر مطالعات انجام‌شده درباره خواص رئولوژیکی آمیخته‌های پلیمری به رئولوژی آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر مربوط است. در این آمیخته‌ها به دلیل ناسازگاری، کشش بین‌سطحی اثر زیادی بر اندازه قطره‌ها و نیز توزیع اندازه ذرات دارد. از سوی دیگر، این موضوع کاملاً اثبات شده است که تنش بین‌سطحی نیز تحت تأثیر عواملی چون شباهت ساختاری اجزا و ماهیت ترمودینامیکی آن‌ها و وجود سازگارکننده قرار دارد [۲-۴].

با توجه به بروز خواص گرانبه‌گشسان از مذاب‌های پلیمری، یکی از مهم‌ترین مدل‌های ارائه‌شده برای بررسی رفتار رئولوژیکی امولسیون‌ها با فاز ماتریس و فاز پراکنده گرانبه‌گشسان، مدل Palierne است که به‌طور گسترده توسط پژوهشگران مختلف به‌کار گرفته شده است. این مدل افزون بر پیش‌بینی مقدار کشسانی آمیخته حاصل می‌تواند با استفاده از ابعاد فازهای پراکنده، کشش بین‌سطحی آمیخته‌های دوفازی پلیمری حین اختلاط را نیز تخمین بزند [۳-۵]. Palierne در سال ۱۹۹۰، برای بررسی رفتار گرانبه‌گشسان مواد امولسیون‌ی به‌کمک روشی در فیزیک الکتروسیسته با نام کره Lorentz، برهم‌کنش‌های مکانیکی میان قطره‌های امولسیون‌ها را در نظر گرفت و مدلی را برای مواد گرانبه‌گشسان تراکم‌ناپذیر با در نظر گرفتن نقش سطح مشترک ارائه داد. این مدل در شرایط ویژه به دو مدل پیش از خود یعنی مدل Kerner و مدل Oldroyd تبدیل‌پذیر است و آن‌ها را در برمی‌گیرد. این مدل تحت برش نوسانی با دامنه کم (گرانبه‌گشسانی خطی) برای مواد امولسیون‌ی بدون ممانعت فضایی، مدول برشی مختلط امولسیون‌ها را با در نظر گرفتن اندازه ذرات، چندپراکندگی طبیعی ذرات، مدول برشی اجزا و پارامترهای سطح مشترک محاسبه می‌کند [۶].

معادله اصلی Palierne دارای متغیر تابع توزیع اندازه ذرات $V(R)$ است که به‌دست‌آوردن آن به‌طور عملی امکان‌پذیر نیست. برای رفع این مشکل، Graebling و همکاران در سال ۱۹۹۳ در مقاله‌ای بیان کردند، اگر چندپراکندگی (R_v/R_n) ، در این پارامتر R_n شعاع متوسط

عددی و R_p شعاع متوسط حجمی ذرات است) کمتر از $2/3$ باشد، می‌توان به‌جای تابع توزیع اندازه ذرات از شعاع متوسط حجمی استفاده کرد. مدلی را که در نتیجه این جاگذاری به‌دست می‌آید، مدل تک‌نمایی یا تک‌قله‌ای (Palierne (monomodal) می‌گویند [۷،۸]. در اکثر مقاله‌هایی که از این مدل بهره برده‌اند، شکل ساده‌شده مدل Palierne یعنی مدل تک‌نمایی Palierne است و از آن به‌عنوان مدل Palierne یاد می‌کنند. بررسی این مقالات نشان می‌دهد، مدل تک‌نمایی Palierne معمولاً رفتار رئولوژیکی آمیخته‌های پلیمری مذاب را با در نظر گرفتن نقش کشش بین‌سطحی در بسامدهای کم و زیاد به‌خوبی توجیه می‌کند [۷،۸].

$$G^* = G_m^* \frac{1 + 3\phi_d H^*}{1 + 2\phi_d H^*} \quad (1)$$

$$G^* = \frac{4 \left(\frac{\alpha}{Rd} \right) [2G_m^* + 5G_d^*] + [G_d^* - G_m^*] [16G_m^* + 19G_d^*]}{40 \left(\frac{\alpha}{Rd} \right) [G_m^* + G_d^*] + [2G_d^* - 3G_m^*] [16G_m^* + 19G_d^*]} \quad (2)$$

با توجه به مدل Palierne، مدول برشی مختلط آمیخته پلیمری (G^*) را به‌صورت معادله (۱) و با توجه به معادله (۲) می‌توان به‌دست آورد که ϕ_d کسر حجمی قطره‌ها با شعاع R است و α ، G_m^* و G_d^* به‌ترتیب مدول مختلط فاز ماتریس، فاز پراکنده (قطره‌ها) و کشش بین‌سطحی هستند [۹،۱۰]. از دیدگاه نظری، بیشترین مقداری که ϕ_d در معادله Palierne می‌تواند داشته باشد، ۱ است، اما حداکثر کسر حجمی فاز پراکنده برای حالتی که فاز پراکنده امولسیون‌ها در ماتریس به‌طور آماري و تصادفی قرار گرفته باشند، به‌دلیل وجود فضاهای خالی برابر $0/64$ می‌تواند باشد [۱۱].

Pal در مقاله‌ای نشان داد، معادله Palierne با در نظر گرفتن پارامتر حداکثر کسر حجمی فاز پراکنده (ϕ_m) برای $\phi_d > 0/2$ به‌دلیل ازدحام قطره‌ها، مقدار مدول آمیخته را کمتر از مقدار واقعی پیش‌بینی می‌کند. وی با در نظر گرفتن پارامتر ϕ_m در معادله، مدل Palierne را برای $\phi_d > 0/2$ اصلاح کرد [۱۲]. به‌دلیل آنکه افزودن نانوذرات به پلیمرها می‌تواند خواص رسانایی الکتریکی، گرمایی، دی‌الکتریک، عبورناپذیری در برابر گازها و خواص مکانیکی ماتریس پلیمر را بهبود دهد، اخیراً استفاده از آمیخته‌های پلیمری دارای نانوذرات بسیار مورد توجه قرار گرفته است و مقاله‌های زیادی به ارتباط بین شکل‌شناسی و خواص رئولوژیکی این نوع سامانه‌ها پرداخته‌اند [۱۳-۱۵].

نانوکامپوزیت‌ها از نظر مدل امولسیون‌ی از دو بخش مایع گرانبه‌گشسان و جامد گرانبه‌گشسان تشکیل شده‌اند که با افزایش

ارتباط میان شکل‌شناسی و خواص رئولوژیکی آمیخته‌های پلیمری دوتایی با شکل‌شناسی قطره-ماتریس دارای نانوذرات توزیع شده درون فاز قطره‌هاست. شایان توجه است، مدل پیشنهادی زمانی پیش‌بینی دقیق دارد که نانوذرات درون فاز قطره‌ها کلوخه تشکیل دهند.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از نانولوله‌های کربن چنددیواره NC-7000 ساخت شرکت Nanocyl بلژیک، با خلوص کربن ۹۰٪، میانگین قطر خارجی ۹/۵ nm طول بیش از ۱/۵ μm و سطح ویژه ۲۵۰-۳۰۰ m²/g استفاده شد. پلی (متیل متاکریلات) (PMMA) ساخت شرکت LG chemical (کره) و پلی استیرن (PS) ساخت شرکت DongbuHannong Chemical (کره) بود که خواص این پلیمرها به‌طور خلاصه در جدول ۱ آمده است.

دستگاه‌ها و روش‌ها

آماده‌سازی نمونه

برای انجام آزمون‌های گرانتروکشسان خطی، نمونه‌های PS، PMMA و آمیخته PMMA/PS با ترکیب درصد وزنی ۸۰/۲۰ دارای ۱٪ وزنی MWCNT با شکل‌شناسی ماتریس-قطره با روش اختلاط مذاب داخل مخلوط‌کن داخلی Brabender آزمایشگاهی مدل D-47055 ساخت آلمان در دمای ۲۲۰°C و زمان کلی اختلاط ۱۲ min تهیه شدند.

شناسایی

اندازه‌گیری‌های رئولوژیکی برشی نوسانی در دمای ۲۲۰°C به‌کمک رئومتر Physica Anton Paar مدل MCR 301 ساخت استرالیا با هندسه صفحه موازی، قطر ۲۵ mm و شکاف ۱ mm انجام شد. رفتار گرانتروکشسان خطی مذاب نمونه‌ها به‌کمک آزمایش‌های بسامد روبشی با تغییرشکل‌های برشی نوسانی کرنش کوچک (۱٪) بررسی شد. برای صحت‌سنجی مدل و نیز یافتن پارامترهای مدل از روش الگوریتم ژنتیک به‌کمک نرم‌افزار MATLAB نسخه R2014a استفاده شد. شکل‌شناسی نمونه‌ها به‌کمک میکروسکوپ الکترونی پویشی نشر میدنی (FE-SEM) مدل S-4160 ساخت Hitachi ژاپن در ۱۵ kV بررسی شد. ضمن مشاهده شکل‌شناسی سطح نمونه‌ها، سطح مقطع آن‌ها نیز بررسی شد. بدین‌منظور برای بررسی سطح مقطع شکست، نمونه‌ها درون نیتروژن مایع شکسته شدند و سپس سطح آن‌ها با

نانوذرات، مدول ذخیره بیشتر از مدول اتلاف افزایش می‌یابد و مدول دینامیک در بسامدهای کم بسیار بیشتر از بسامدهای زیاد افزایش می‌یابد. مدل امولسیونی Palierne برای نانوکامپوزیت‌ها مقدار مدول هیدرودینامیک را، به‌ویژه در بسامدهای کم، کمتر از مدول دینامیکی پیش‌بینی می‌کند. دلیل این موضوع ریشه در آن دارد که در نانوکامپوزیت‌ها با افزایش مقدار نانوذرات به‌دلیل جاذبه میان ذرات، ساختارهای کلوخه‌ای (agglomerate) شکل می‌گیرند که در بسامدهای کمتر وابستگی مدول به بسامد به‌شدت ضعیف می‌شود یا به کلی از بین می‌رود و کلوخه‌ها رفتار جامدمانند تغییرشکل ناپذیر به‌خود می‌گیرند. زمانی که نانوکامپوزیت تحت برش نوسانی با دامنه کم قرار می‌گیرد، به‌دلیل تغییرشکل ندادن کلوخه‌های نانوذرات جامدمانند، ماتریس پلیمر تحت تنش و سرعت برش بیشتری قرار می‌گیرد و این سهم اضافی تنش و سرعت برش در مدل امولسیونی برای نانوکامپوزیت‌ها نادیده گرفته شده است [۱۶، ۱۷].

Yu و همکاران [۱۸] با اصلاح مدل Palierne برای نانوکامپوزیت‌های کلوخه‌شده، مقدار مدول مختلط این نانوکامپوزیت‌ها را محاسبه کردند و سپس برای جبران سهم تنش و برش اضافی که در مدل نادیده گرفته شده است، دو پارامتر جدید با نام‌های ضرایب تقویت تنش و سرعت برش تعریف کردند و سهم مدول ناشی از این دو پارامتر را به‌دست آوردند. در ادامه آن را با مدول نانوکامپوزیت جمع کردند و مدول جدید نانوکامپوزیت را به‌دست آوردند. آن‌ها نشان دادند، این مدل به‌خوبی می‌تواند مقدارهای مدول را برای نانوکامپوزیتی (پلیمر به‌همراه نانوذرات) پیش‌بینی کند که کلوخه تشکیل داده است، با توجه به اهمیت روزافزون آمیخته‌های پلیمری و گسترش کاربرد نانوکامپوزیت‌ها و لزوم فهم ارتباط میان ریزساختار و خواص رئولوژیکی آن‌ها، بسط و توسعه مدل‌های امولسیونی ضروری به‌نظر می‌رسد [۱۹-۲۲]. از سویی، مدل Palierne برای آمیخته‌های پلیمری در حالت مذاب پیشنهاد شده است، بنابراین، مدل مزبور نمی‌تواند مدول مختلط آمیخته‌های پلیمری دوتایی دارای نانوذرات را پیش‌بینی کند. همچنین مدل ساده‌ای نیز وجود ندارد که به پژوهشگران این امکان را بدهند تا بتوانند مدول مختلط را برای این نوع سامانه‌ها به‌دست آورند با توجه به این نکته که نانوذرات درون آمیخته‌های پلیمری دوتایی با شکل‌شناسی قطره-ماتریس می‌توانند در ماتریس، درون قطره‌ها یا در سطح مشترک آن‌ها قرار گیرند و این جاگیری می‌تواند اثرهای کشسان متفاوتی بر سامانه کلی بگذارد، باید هر یک از آن‌ها به‌شکل جداگانه بررسی و مطالعه شوند.

با توجه به مطالب گفته‌شده، هدف این مقاله ارائه مدلی مناسب به‌کمک مدل امولسیونی Pal (۲۰۰۸) و مدل Yu (۲۰۱۶) برای بررسی

جدول ۱- خواص پلیمرهای استفاده شده.

Table 1. Properties of the polymers used.

Polymer	Grade	Melt flow index (g/10min)	Density (g/mL)	Apparent viscosity (Pa.s)	
				at 0.05 s ⁻¹	at 600 s ⁻¹
PS	Solarene G114	8.5 (200°C, 5 kg)	1.04	224	164
PMMA	IH830	2.5 (230°C, 3.8 kg)	1.18	11273	214

معادله Yang (معادله ۶) می‌توان ضریب ترشوندگی ω_{12} را محاسبه کرده و از روی مقدار آن محل ترجیحی قرارگیری نانوذرات را از لحاظ ترمودینامیکی پیش‌بینی کرد.

$$\omega_{12} = \cos(\theta) = \frac{\gamma_{s2} - \gamma_{s1}}{\gamma_{12}} \quad (6)$$

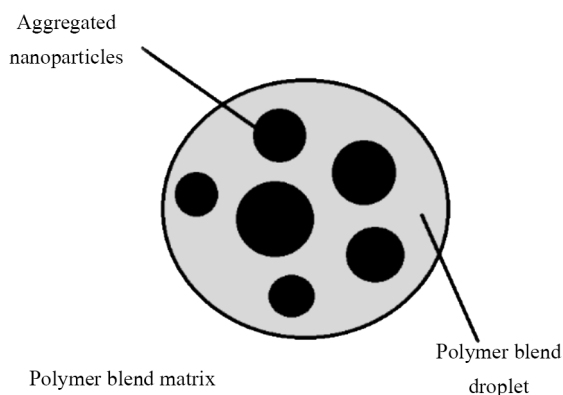
θ , γ_{s2} , γ_{s1} و γ_{12} به ترتیب، زاویه تماس، کشش بین سطحی نانوذره و جز دوم، کشش بین سطحی نانوذرات و جز اول و کشش بین سطحی جز اول و دوم است [۲۳]. این معادله بیان می‌کند که اگر:

(الف) $\omega_{12} > 1$ ، آنگاه نانوذرات ترجیحاً درون فاز ماتریس قرار می‌گیرند.

(ب) $\omega_{12} < -1$ ، آنگاه نانوذرات درون فاز قطره‌ها توزیع می‌شوند.

(ج) $-1 \leq \omega_{12} \leq 1$ ، آنگاه نانوذرات در سطح مشترک قرار می‌گیرند.

برای حالت (ب) مطابق شکل ۱، این نوع سامانه به سامانه امولسیون در امولسیون تشبیه شده است که امولسیون داخلی شامل دو فاز قطره و ماتریس است. به دلیل برهم‌کنش‌های قوی میان نانوذرات، آن‌ها تمایل دارند که به هم نزدیک شوند و بسته به مقدار وزنی آن‌ها و شدت برهم‌کنش‌های آن‌ها با یکدیگر، گروه‌های انبوه‌های (aggregate) تشکیل می‌دهند. هر یک از این گروه‌های انبوه‌های نانوذرات یک قطره و فاز پراکنده آمیخته پلیمری به‌عنوان فاز ماتریس



شکل ۱- سامانه امولسیون چندفازی.

Fig. 1. Multiple emulsion system.

لایه‌ای از طلا پوشانده شد.

متوسط عددی شعاع قطره‌ها (R_n) و متوسط حجمی شعاع قطره‌ها (R_v) با تحلیل عکس‌های میکروسکوپی به کمک نرم‌افزار Image J با در نظر گرفتن ۷۹ قطره به کمک معادله‌های (۳) و (۴) محاسبه شدند:

$$R_n = \frac{\sum_i n_i R_i}{\sum_i n_i} \quad (3)$$

$$R_v = \frac{\sum_i n_i R_i^4}{\sum_i n_i R_i^3} \quad (4)$$

در این معادله‌ها، n_i تعداد قطره‌ها به شعاع R_i است. توزیع اندازه قطره‌ها یا چندپراکنندگی (PD) از معادله (۵) به دست می‌آید:

$$PD = \frac{R_v}{R_n} \quad (5)$$

قطعه‌های بسیار نازک حدود ۲۰۰ nm از نمونه‌ها به کمک Ultramicrotome تهیه شدند. عکس‌های میکروسکوپی الکترونی عبوری نیز به کمک میکروسکوپ الکترونی Philips EM 208S ساخت هلند با ولتاژ ۱۲۰ kV تهیه شد. اندازه انبوه نانوذرات درون فاز قطره به کمک نرم‌افزار Image J از تصویر TEM استخراج شد. مقادیر عامل تقویت سرعت برش (ar) و تقویت سرعت تنش (as) به ترتیب به کمک نرم‌افزار MATLAB از معادله‌ها و نمودارهای $\tan\delta$ و G' و G'' به دست آمدند.

نتایج و بحث

مدل سازی

اگر آمیخته‌های پلیمری دوتایی امتزاج‌ناپذیر دارای نانوذرات شکل‌شناسی قطره-ماتریس داشته باشند، نانوذرات ترجیحاً می‌توانند در سه موقعیت متفاوت درون آمیخته پلیمری قرار گیرند. به کمک

فاز قطره‌ها دارای نانوذرات بوده و تحت تأثیر مدول آن‌هاست. از طرفی، مدول امولسیون کلی نیز تحت تأثیر مدول فاز پراکنده است، در نتیجه G_{dl}^* با استفاده از مدل Yu که برای نانوکامپوزیت (یک پلیمر به همراه نانوذره) به دست آمده بود، طبق معادله (۱۰) اصلاح شد:

$$G_{dl}^*(\omega, \phi) = \frac{5\phi_N \eta_d^2 \omega^2 G_0 [f_1(\delta) G_0^2 + f_2(\delta) \eta_d^2 \omega^2]}{g_1(\delta) G_0^4 + g_2(\delta) G_0^2 \eta_d^2 \omega^2 + g_3(\delta) \eta_d^4 \omega^4} \quad (10)$$

در این معادله، G_0 ، η_d و ϕ به ترتیب گرانروی فاز پراکنده آمیخته پلیمری (فاز پراکنده امولسیون کلی یا فاز پیوسته امولسیون داخلی)، مدول برشی نانوذرات و کسر حجمی نانوذرات هستند. در این معادله δ ، $f_1(x)$ ، $f_2(x)$ ، $g_1(x)$ ، $g_2(x)$ و $g_3(x)$ به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\delta = \Gamma / (R_N G_0)$$

$$f_1(x) = 1805 + 2356x + 480x^2$$

$$f_2(x) = 256(5 + 4x)$$

$$g_1(x) = 4(19 + 20x)^2$$

$$g_2(x) = 4273 + 3280x + 1600x^2$$

$$g_3(x) = 2304$$

در این عبارت‌ها، R_N ، Γ ، R و ω به ترتیب شعاع نانوذرات، کشش بین سطحی فاز پراکنده آمیخته با نانوذرات، شعاع گروه نانوذرات و بسامد هستند. G_{dl}^* به گرانروی فاز پراکنده آمیخته پلیمری، کسر حجمی نانوذرات، متوسط شعاع گروه‌های نانوذرات درون قطره‌ها، کشش بین سطحی فاز پراکنده آمیخته پلیمری با نانوذرات و بسامد اعمال تغییرشکل بستگی دارد. سهم مدول اضافی بر اثر تنش و سرعت برش اضافی ناشی از وجود نانوذرات برای نانوکامپوزیت (یک پلیمر همراه با نانوذرات) از معادله (۱۱) به دست می‌آید:

$$G_{c2}^* = a_r a_s G_m^* \quad (11)$$

در این معادله، a_r و a_s به ترتیب ضرایب تقویت سرعت برش و تقویت سرعت تنش هستند که به دلیل وجود نانوذرات، تنش و برشی که به سامانه اعمال می‌شود، با این ضرایب افزایش می‌یابد [۱۳]. با اصلاح معادله (۱۱) برای آمیخته‌های پلیمری دوتایی دارای نانوذرات توزیع شده در فاز قطره‌ها، سهم مدول اضافی بر اثر تنش و

امولسیون داخلی در نظر گرفته شده است. فاز پراکنده امولسیون کلی همان قطره‌ها پلیمر پراکنده و فاز پیوسته آن، ماتریس پلیمری است. طبق مطالعات Yu و همکاران، زمانی که سامانه دارای نانوذرات تحت برش و تنش اعمال شده قرار گیرند، به دلیل وجود نانوذرات جامد تغییرشکل ناپذیر، سامانه تحت تأثیر سهم تنش و برش اضافی قرار می‌گیرد و مدول کلی سامانه در نهایت، مطابق معادله (۷) محاسبه می‌شود:

$$G_C^* = G_{C1}^* + G_{C2}^* \quad (7)$$

در این معادله، G_{C1}^* مدول سامانه بدون در نظر گرفتن اثر سهم تنش و سرعت برش اضافی ناشی از نانوذرات بر آمیخته پلیمری دوتایی و G_{C2}^* سهم مدول اضافی بر اثر تنش و سرعت برش اضافی ناشی از وجود نانوذرات بر آمیخته پلیمری دوتایی است. با توجه به اینکه سامانه به عنوان امولسیون کلی در نظر گرفته شده است، برای محاسبه G_{C1}^* از مدل امولسیونی Pal (معادله ۸) استفاده می‌شود:

$$G_{C1}^* = G_m^* \left(\frac{1 + 3\psi\phi H_1^*}{1 - 2\psi\phi H_1^*} \right) \quad (8)$$

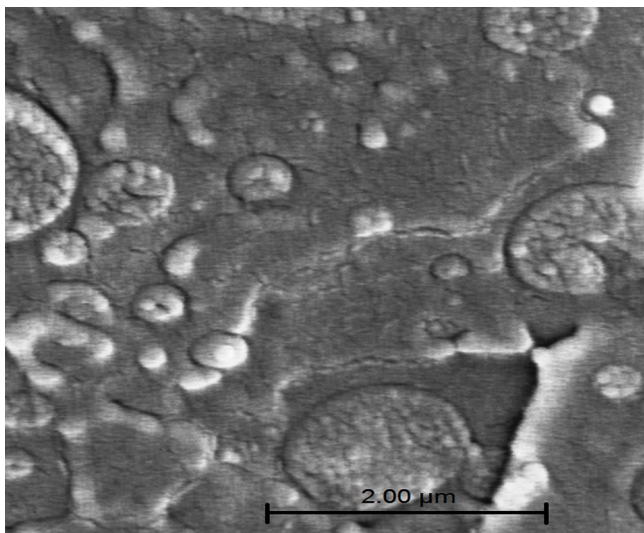
در این معادله، G_m^* مدول برشی مختلط فاز ماتریس پلیمری (فاز ماتریس امولسیون کلی) و $\psi\phi$ کسر حجمی مؤثر فاز پراکنده پلیمری (فاز پراکنده امولسیون کلی یا فاز پیوسته امولسیون داخلی) است و از معادله (۹) محاسبه می‌شود:

$$\psi\phi = 1 - \exp \left[\frac{-\phi}{1 - \left(\frac{\phi}{\phi_m} \right)} \right] \quad (9)$$

ϕ و ϕ_m به ترتیب، کسر حجمی و بیشترین کسر حجمی فاز پراکنده پلیمری (فاز پراکنده امولسیون کلی، فاز پیوسته امولسیون داخلی) است.

$$H_1^* = \frac{4 \left(\frac{\alpha}{Rd} \right) [2G_m^* + 5G_{dl}^*] + [G_{dl}^* - G_m^*] [16G_m^* + 19G_{dl}^*]}{40 \left(\frac{\alpha}{Rd} \right) [G_m^* + G_{dl}^*] + [2G_{dl}^* - 3G_m^*] [16G_m^* + 19G_{dl}^*]}$$

Rd ، G_d^* و α به ترتیب متوسط حجمی شعاع قطره‌ها، مدول فاز پراکنده پلیمری شامل نانوذرات (فاز پراکنده امولسیون کلی یا فاز پیوسته امولسیون داخلی) و کشش بین سطحی هستند. در امولسیون‌های کلی،



شکل ۲- عکس FE-SEM برای آمیخته پلیمری PMMA/PS (۸۰/۲۰) دارای ۱٪ وزنی MWCNTs.

Fig. 2. FE-SEM image of PMMA/PS blend (80/20) containing 1wt% MWCNTs.

گفته در ادامه تأیید می‌شود.

جاگیری نانولوله‌های کربن در آمیخته PMMA/PS

کشش بین‌سطحی را می‌توان از کشش‌های سطحی اجزای دو فاز و از معادله متوسط هارمونیک (۱۵) یا معادله متوسط هندسی (۱۶) محاسبه کرد [۲۴]:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} - \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} \quad (15)$$

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} \quad (16)$$

در این معادله، γ_i کشش سطحی جز i و نمادهای d و p به ترتیب بیانگر سهم پراکنشی و قطبی بودن تنش سطحی است. در جدول ۳ کشش سطحی اجزای پلیمر و نانولوله‌های کربن در دمای 220°C گزارش شده است که پس از جاگذاری در معادله هارمونیک (۱۵) و متوسط هندسی (۱۶) کشش بین‌سطحی PMMA/MWCNT.

جدول ۲- R_n ، R_v و PD برای آمیخته PMMA/PS (۸۰/۲۰) دارای ۱٪ وزنی MWCNT.

Table 2. R_n , R_v and PD for PMMA/PS (80/20) blend containing 1 wt% MWCNTs.

R_n (nm)	R_v (nm)	PD
380	1570	4.13

سرعت برش اضافی ناشی از وجود نانوذرات به صورت معادله (۱۲) به دست می‌آید:

$$G_{c2}^* = a_r a_s G_b^* \quad (12)$$

در این معادله، G_b^* مدول برشی مختلط آمیخته پلیمری دوتایی خالص (بدون نانوذرات) است که مطابق معادله (۱۳) از مدل امولسیون Pal به دست می‌آید:

$$G_b^* = G_m^* \left(\frac{1 + 3\psi\phi H_2^*}{1 - 2\psi\phi H_2^*} \right) \quad (13)$$

$$H_2^* = \frac{4 \left(\frac{\alpha}{Rd} \right) [2G_m^* + 5G_{d0}^*] + [G_{d0}^* - G_m^*] [16G_m^* + 19G_{d0}^*]}{40 \left(\frac{\alpha}{Rd} \right) [G_m^* + G_{d0}^*] + [2G_{d0}^* + 3G_m^*] [16G_m^* + 19G_{d0}^*]}$$

G_{d0}^* مدول برشی مختلط فاز قطره‌های آمیخته پلیمری دوتایی خالص است. با قراردادن معادله (۱۳) در معادله (۱۲)، G_{c2}^* به دست می‌آید که به همراه معادله (۸) با جاگذاری در معادله (۷)، معادله (۱۴) به دست می‌آید. بدین ترتیب مدل امولسیون جدیدی طبق معادله (۱۴) برای آمیخته‌های پلیمری دوتایی دارای نانوذرات توزیع شده در فاز قطره‌ها ارائه می‌شود. شایان ذکر است، معادله (۱۴) برای زمانی کاربرد دارد که نانوذرات در فاز پراکنده کلوخه تشکیل دهند:

$$G_c^* = G_m^* \left(\left(\frac{1 + 3\psi\phi H_1^*}{1 - 2\psi\phi H_1^*} \right) + a_r a_s \left(\frac{1 + 3\psi\phi H_2^*}{1 - 2\psi\phi H_2^*} \right) \right) \quad (14)$$

صحت‌سنجی مدل با نتایج تجربی

شکل‌شناسی

شکل ۲ شکل‌شناسی آمیخته پلیمری PMMA/PS با ترکیب درصد وزنی ۸۰/۲۰ را در مجاورت ۱٪ وزنی MWCNT نشان می‌دهد. با توجه به عکس، شکل‌شناسی نمونه مدنظر قطره-ماتریس است که پلی‌استیرن فاز قطره را تشکیل می‌دهد. در جدول ۲ اطلاعات متوسط عددی شعاع قطره‌ها (R_n)، متوسط حجمی شعاع قطره‌ها (R_v) و چندپراکندگی (PD) فاز قطره برای نمونه مدنظر نشان داده شده که از نتایج شکل‌شناسی به دست آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، مقدار PD برای نانوکامپوزیت PMMA/PS/MWCNTs بیش از مقدار ۲/۳ و برابر ۴/۱۳ است. بنابراین انتظار می‌رود، مدل Palierne اصلاح‌نشده برآزش خوبی با نتایج تجربی نداشته باشد که صحت این

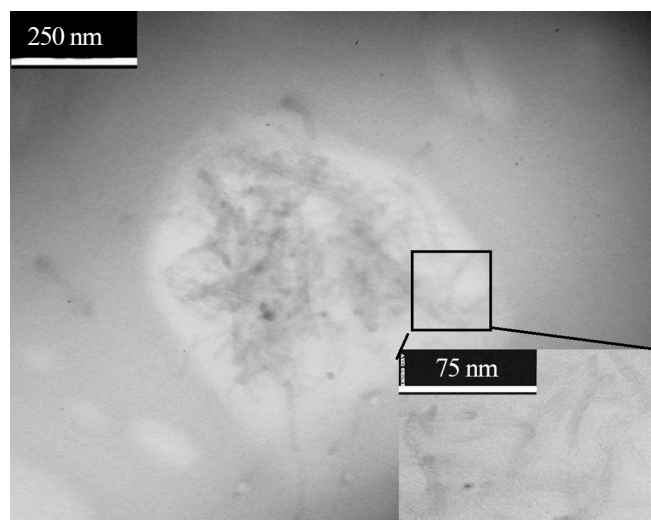
آغاز فرایند و با توجه به گرانبه‌تری کمتر فاز پلی‌استیرن درون این فاز قرار می‌گیرد و به دلیل عوامل سینتیکی و زمان اختلاط فرصت کافی برای وجود در سطح مشترک پیدا نمی‌کند. افزون بر این، عکس TEM نشانگر تشکیل کلوخه در فاز پراکنده است. در نتیجه استفاده از مدل ارائه شده برای این مورد مناسب است. شایان ذکر است، به کمک عکس TEM، شعاع نانوذرات کلوخه شده درون فاز پراکنده با تحلیل نرم‌افزاری و استفاده از شعاع میانگین به عنوان شعاع معادل تقریباً برابر 154.7 nm به دست آمده است. به دلیل کروی نبودن هندسه گروه‌های انبوهه نانوذرات، شعاع معادل کره به کمک استفاده از شعاع میانگین گروه انبوهه‌ای به عنوان شعاع معادل کره برای هندسه غیرکروی تخمین زده شده است.

ارزیابی رئولوژیکی

در معادله‌ای که در این مقاله ارائه شده است، عواملی همچون ضریب تقویت سرعت برش (ar) و ضریب تقویت سرعت تنش (as) تعریف شده‌اند که لازم است، مقادیر تجربی آن‌ها برای صحت‌سنجی مدل به دست آیند. در واقع، هر دو پارامتر ar و as را می‌توان با روش تجربی به دست آورد. بدین منظور ابتدا از معادله (۱۷) مقدار ar محاسبه شد [۱۶]:

$$\tan \delta_{\text{Nanocomposite}}(\omega) = \tan \delta_{\text{Blend}}(ar \omega) \quad (17)$$

شکل ۴ نمودار ضریب میرایی ($\tan \delta$) برحسب بسامد را برای



شکل ۳- عکس TEM آمیخته PMMA/PS (۸۰/۲۰) دارای ۱٪ وزنی MWCNTs.

Fig. 3. TEM Image of PMMA/PS blend (80/20) containing 1wt% MWCNTs.

جدول ۳- کشش سطحی اجزای آمیخته و MWCNTs محاسبه شده در دمای 220°C .*

Table 3. The surface tension of the blend components and MWCNTs calculated at 220°C .

Component	γ (mN/m)	γ^d (mN/m)	γ^p (mN/m)
PMMA	17.56	13.78	3.78
PS	13.66	8.58	5.08
MWCNTs	45.3	18.4	26.9

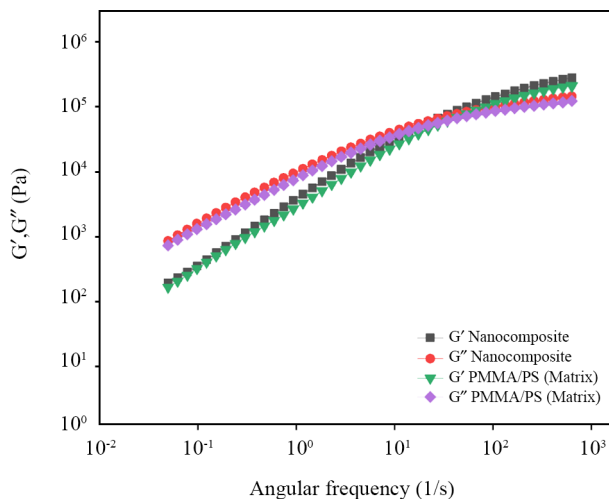
*The values were obtained from reference 25.

PMMA/PS و PS/MWCNT با استفاده از هر دو روش محاسبه شدند. سپس با جاگذاری در معادله Yang، پارامتر ω_{12} برای مقادیر هر دو روش محاسبه شد که نتایج به طور خلاصه در جدول ۴ آمده است. مقدار ضریب ترشوندگی محاسبه شده با روش هارمونیک و متوسط هندسی به ترتیب -0.27 و 0.56 به دست آمده است که در هر دو حالت $-1 \leq \omega_{12} \leq 1$ است. در نتیجه، با توجه به این معادله‌ها، از نظر ترمودینامیکی نانولوله‌های کربن ترجیحاً تمایل به جاگیری در فصل مشترک آمیخته پلی (متیل متاکریلات)-پلی‌استیرن دارند. گفتنی است، مدل ترمودینامیکی در شرایط و فرضیه‌هایی صحیح عمل می‌کند که یکی از آن فرضیه‌ها، نبودن اختلاف زیاد بین گرانبه‌تری اجزاست. بدین منظور از روش مستقیم مشاهده استفاده شد تا شواهد قابل قبولی درباره جاگیری نانولوله‌های کربن درون آمیخته PMMA/PS ارائه شود. شکل ۳ عکس TEM آمیخته PMMA/PS را در مجاورت ۱٪ وزنی MWCNTs نشان می‌دهد. تصویر گویای آن است که نانولوله‌های کربن کاملاً درون فاز قطره جاگیری کرده‌اند. در این باره اختلاف زیاد بین گرانبه‌تری اجزای آمیخته موجب شده است که مدل ترمودینامیکی کارآمد نباشد و در این حالت باید نقش عوامل سینتیکی را نیز در نظر گرفت. از این مطالب می‌توان نتیجه گرفت، در

جدول ۴- کشش بین سطحی و ضریب ترشدگی محاسبه شده با معادله هارمونیک و متوسط هندسی در دمای 220°C .

Table 4. Interfacial tension and wetting coefficient calculated by harmonic mean equation and geometric mean equation at 220°C .

Parameter	Harmonic mean equation	Geometric mean equation
$\gamma_{\text{PMMA/PS}}$ (mN/m)	1.4	0.7
$\gamma_{\text{PMMA/MWCNTs}}$ (mN/m)	18.08	10.48
$\gamma_{\text{PS/MWCNTs}}$ (mN/m)	18.46	10.45
ω_{12}	-0.27	0.56



شکل ۵- مدول برشی ذخیره و اتلاف برحسب بسامد زاویه‌ای برای آمیخته PMMA/PS و نانوکامپوزیت آن دارای ۱٪ وزنی MWCNT. Fig. 5. Storage shear modulus and loss shear modulus versus angular frequency plot for PMMA/PS blend and its nanocomposite containing 1 wt% MWCNT.

معادله (۲۰)، مدل Krieger-Dougherty و X_{KD} عامل تقویت است و مقدار آن از معادله (۲۱) محاسبه شد [۲۶]:

$$X_{KD} = asar^2 \quad (21)$$

با جاگذاری مقادیر as و ar در معادله (۲۱) مقدار X_{KD} ، $1/3$ به دست آمد. بنابراین با توجه به اینکه ϕ ، $0/22$ است، مقدار ϕ_m ، $0/4$ به دست آمد. سایر پارامترهای باقی مانده، کشش بین‌سطحی آمیخته پلیمری ($\gamma_{PMMA/PS}$) و کشش بین‌سطحی فاز پراکنده با نانوذرات ($\gamma_{PS/MWCNTs}$) هستند که با استفاده از معادله هارمونیک (۱۵) و متوسط هندسی (۱۶) پیش‌تر در همین مقاله محاسبه شده و در جدول ۴ گزارش شدند.

برازش منحنی و مقایسه مدل با نتایج تجربی

شکل ۶ نتیجه برازش مدل Palierne (معادله ۱) با نتایج تجربی را در نمودار مدول برشی مختلط برحسب بسامد نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل مشخص است، در بسامدهای زیاد مدل Palierne نسبت به نتایج تجربی انحراف دارد و این انحراف می‌تواند به در نظر نگرفتن اثر تقویت‌کنندگی نانوذرات یا اثر ازدحام فاز پراکنده، چندپراکنندگی بیش از $2/3$ مربوط باشد. شکل ۷ نتیجه برازش مدل Pal (معادله ۸) با نتایج تجربی را در نمودار مدول برشی مختلط برحسب بسامد نشان می‌دهد. با توجه به اینکه شکل، برازش خوبی با

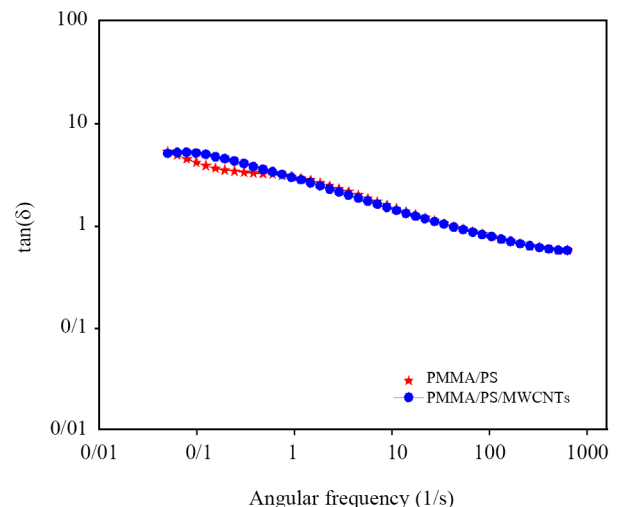
نانوکامپوزیت و ماتریس آمیخته‌ای آن (PMMA/PS) نشان می‌دهد. با استفاده از معادله (۱۷) و نمودار $\tan\delta$ برحسب بسامد مقدار عامل تقویت سرعت برش (ar) $0/99$ به دست آمد. برای یافتن حاصل ضرب مقادیر تقویت سرعت برش و تقویت سرعت تنش ($aras$) از معادله‌های (۱۸) و (۱۹) استفاده شد [۱۶]:

$$G'_{Nanocomposite}(\omega) = ar as G'_{Blend}(ar \omega) \quad (18)$$

$$G''_{Nanocomposite}(\omega) = ar as G''_{Blend}(ar \omega) \quad (19)$$

شکل ۵ مقادیر G' و G'' برحسب بسامد را برای نانوکامپوزیت و ماتریس آمیخته‌ای آن (PMMA/PS) نشان می‌دهد. با استفاده از معادله‌های (۱۸) و (۱۹) و شکل (۵)، حاصل ضرب مقادیر سرعت تقویت برش و سرعت تقویت تنش ($aras$)، $1/32$ به دست آمد. در معادله‌ای که در این مقاله ارائه شده است، پارامتر دیگری با نام بیشترین کسر حجمی (ϕ_m) تعریف شده است که مشخص شدن مقدار آن برای صحت‌سنجی مدل لازم است. بدین منظور برای به دست آوردن مقدار ϕ_m از معادله Krieger-Dougherty استفاده شد:

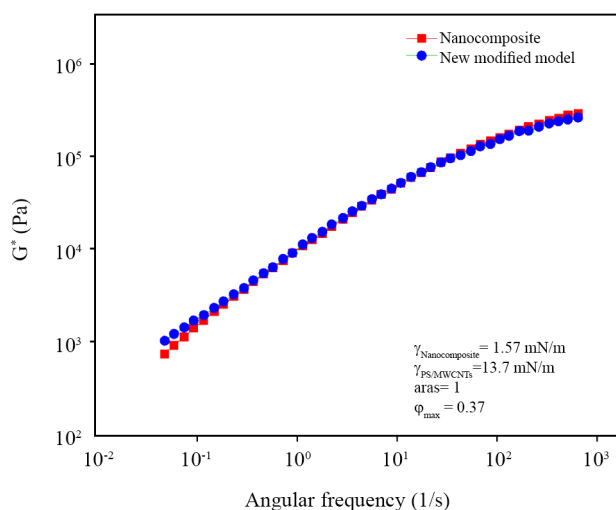
$$X_{KD} = (1 - \phi/\phi_m)^{-2.5\phi_m} \quad (20)$$



شکل ۴- ضریب میرایی برحسب بسامد زاویه‌ای برای آمیخته PMMA/PS و نانوکامپوزیت آن دارای ۱٪ وزنی MWCNT. Fig. 4. Damping factor versus angular frequency plot for PMMA/PS blend and its nanocomposite containing 1 wt% MWCNT.

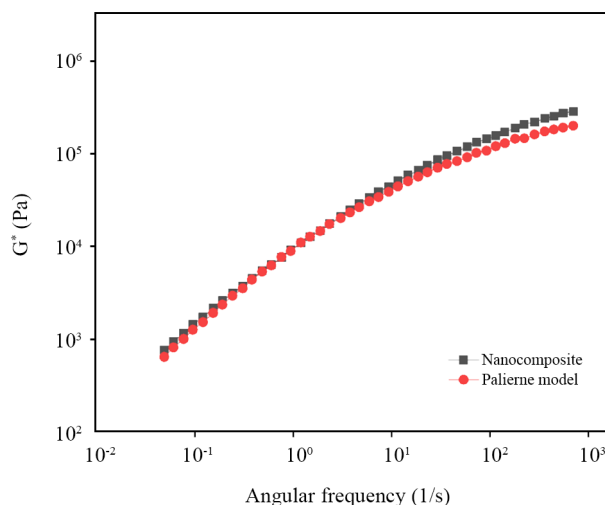
از دحام فاز پراکنده نسبت داد، اما مقدار ϕ_m به دست آمده از مدل Pal برابر با ۰/۱۵ است، در حالی که پیش‌تر در این مقاله مقدار واقعی آن ۰/۴ به دست آمد. در نتیجه پارامترهای به دست آمده برای کشش بین‌سطحی و بیشترین کسر حجمی با نتایج تجربی هم‌خوانی خوبی نداشته است که علت را می‌توان به در نظر گرفتن اثر تقویت‌کنندگی نانوذرات نسبت داد.

شکل ۸ نتایج برازش مدل اصلاح شده جدید (معادله ۱۴) با مدل تجربی را در نمودار مدول برشی مختلط بر حسب بسامد نشان می‌دهد. با توجه به شکل، مدل ارائه شده با نتایج تجربی برازش خوبی دارد. $\gamma_{PS/MWCNTs}$ ، $\gamma_{PMMA/PS}$ ، ϕ_m و ϕ_m از مدل ارائه شده به ترتیب 13.7 mN/m ، 1.57 mN/m ، 0.37 و 1 به دست آمده است. نتایج تجربی با نتایج مدل در جدول ۵ مقایسه شده‌اند. این جدول نشان می‌دهد، نتایج پارامترهای مدل با مقادیر نیمه تجربی آن‌ها هم‌خوانی خوبی داشته است که علت را می‌توان به در نظر گرفتن عوامل اثر تقویت‌کنندگی و اثر ازدحام قطره‌های فاز پراکنده نسبت داد. افزون بر اینکه مدل اصلاح شده جدید توانسته است، نتایج تجربی را به خوبی پیش‌بینی کند، اطلاعات تکمیلی و جدیدی درباره کشش بین‌سطحی فاز پراکنده و نانوذرات به همراه اثر تقویت‌کنندگی (aras) به دلیل وجود نانوذرات و اثر ازدحام فاز پراکنده (ϕ_m) در اختیار پژوهشگران قرار می‌دهد. مطابق شکل ۸، مقدار انحراف ناچیزی که در محدوده بسامد



شکل ۸- مقایسه داده‌های گرانروکشسان تجربی (مدول برشی مختلط) و پیش‌بینی‌های مدل اصلاح شده پیشنهادی جدید برای نانوکامپوزیت PMMA/PS/MWCNT.

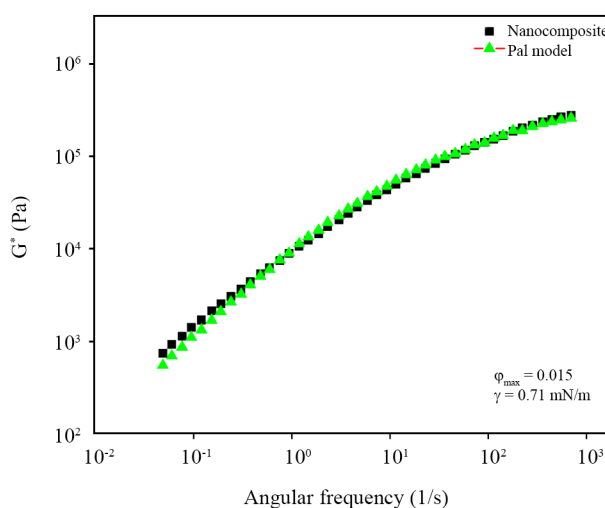
Fig 8. Comparison between experimental viscoelastic data (Complex shear modulus) and predictions of the new proposed modified model for PMMA/PS/MWCNT nanocomposite.



شکل ۶- مقایسه داده‌های گرانروکشسان تجربی (مدول برشی مختلط) و پیش‌بینی‌های مدل Palierne اصلاح نشده برای نانوکامپوزیت PMMA/PS/MWCNT.

Fig. 6. Comparison between experimental viscoelastic data (complex shear modulus) and predictions of the unmodified Palierne model for PMMA/PS/MWCNT nanocomposite.

داده‌های تجربی نشان داده است، می‌توان علت را به در نظر گرفتن اثر



شکل ۷- مقایسه داده‌های گرانروکشسان تجربی (مدول برشی مختلط) و پیش‌بینی‌های مدل Palierne اصلاح شده (مدل Pal) برای نانوکامپوزیت PMMA/PS/MWCNT.

Fig. 7. Comparison between experimental viscoelastic data (complex shear modulus) and predictions of the modified Palierne model (Pal model) for PMMA/PS/MWCNT nanocomposite.

جدول ۵- مقایسه مقادیر پارامترهای به دست آمده از مدل اصلاح شده جدید و نتایج نیمه تجربی.

Table 5. Comparison between parameters values obtained from new modified model and semi-experimental results.

Model parameters	Semi-Experimental	Model
$\gamma_{\text{PMMA/PS}}$ (mN/m) (At 220°C)	1.4 (Harmonic mean equation)* 0.7 (Geometric mean equation)* 0.564±0.05 (Experimental)**	1.57 PMMA/PS/MWCNT nanocomposite containing 1 wt% MWCNT
$\gamma_{\text{PS/MWCNTs}}$ (mN/m) (At 220°C)	18.46 (Harmonic mean equation)* 10.45 (Geometric mean equation)*	13.7
ϕ_m aras	0.4 (Krieger-Dougherty model) 1.32	0.37 1

*The values were calculated in this paper and reported in Table 4.

**The value is obtained from reference 27.

قطره-ماتریس در مجاورت ۱٪ وزنی MWCNTs در نظر گرفته شد. عکس TEM تأیید کرد، نانوذرات درون فاز پراکنده پلی استیرن قرار گرفتند. نتایج صحت‌سنجی مدل با داده‌های تجربی تأییدی بر انطباق خوب مدل با نتایج تجربی بود که نشانگر کارآمد بودن مدل برای پیش‌بینی نتایج تجربی در شرایط نام‌برده است. در مدل امولسیون جدیدی که برای آمیخته‌های پلیمری دوتایی امتزاج‌ناپذیر دارای نانوذرات کلوخه‌ای توزیع شده درون فاز قطره‌ها، به دست آمده است، پارامترهای مختلف زیادی تعریف شدند که اثرهای متقابل نانوذرات با فازهای آمیخته پلیمری را در نظر می‌گیرند. در مدل ساده Palierne هیچ یک از این پارامترها در نظر گرفته نشده‌اند. حاصل ضرب ضرایب تقویت سرعت برش و تنش، اثرهای ناشی از سهم اضافی سرعت برش و تنش نانوذرات روی کل سامانه را بررسی می‌کنند. پارامترهای کشش بین‌سطحی بین نانوذرات و فازپراکنده، مدول نانوذرات و قطر میانگین گروه‌های نانوذرات، اثرهای برهم‌کنش‌های نانوذرات را در نظر می‌گیرد و با جمع این دو با یکدیگر نقش نانوذرات بر آمیخته‌های پلیمری دوتایی دیده می‌شود، البته اگر درون فاز پراکنده توزیع شده باشند.

۰/۰۶ تا ۰/۱ دیده می‌شود، به خطای اندازه‌گیری ناشی از سرعت کم چرخش در بسامدهای کم مربوط می‌شود. افزون بر این، مقایسه پارامترهای به دست آمده از مدل و نتایج تجربی گزارش شده در جدول ۵ تأییدی بر اغماض‌پذیری انحراف ناچیز در بسامدهای کم و نیز انطباق‌پذیری خوب مدل با نتایج تجربی است

نتیجه‌گیری

تاکنون مدل امولسیون برای بررسی رفتار رئولوژیکی آمیخته‌های پلیمری دوتایی امتزاج‌ناپذیر به همراه نانوذرات کلوخه‌ای توزیع شده در فاز قطره‌ها، به‌صراحت پیشنهاد نشده بود. با توجه به شباهت این نوع سامانه‌ها به سامانه‌های امولسیون در امولسیون و با در نظر گرفتن اثرهای ناشی از سهم تنش و سرعت برش اضافی نانوذرات بر کل سامانه و تجمیع این دو با هم، مدل امولسیون جدیدی برای بررسی رفتار رئولوژیکی این نوع سامانه‌ها پیشنهاد شد. سپس، آمیخته پلیمری PMMA/PS با ترکیب درصد وزنی ۸۰/۲۰ با شکل‌شناسی

مراجع

- Kong Y. and Hay J.N., Miscibility and Crystallisation Behaviour of Poly(ethylene terephthalate)/Polycarbonate Blends, *Polymer*, **43**, 1805-1811, 2002.
- Aravind I., Albert P., Ranganathaiah C., Kurian J.V., and Thomas S., Compatibilizing Effect of EPM-g-MA in EPDM/Poly(trimethylene terephthalate) Incompatible Blends, *Polymer*, **45**, 4925-4937, 2004.
- Supaphol P., Dangseeeyun N., Thanomkiat P., and Nithitanakul M., Thermal, Crystallization, Mechanical, and Rheological Characteristics of Poly(trimethylene terephthalate)/

- Poly(ethylene terephthalate) Blends, *J. Polymer. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **42**, 676-686, 2004.
4. Moan M., Huitric J., and Médéric P., Rheological Properties and Reactive Compatibilization of Immiscible Polymer Blends, *J. Rheol.*, **44**, 1227-1245, 2000.
 5. Minale M., Moldenaers P., and Mewis J., Effect of Shear History on the Morphology of Immiscible Polymer Blends, *Macromolecules*, **30**, 5470-5475, 1997.
 6. Palierne J.F., Linear Rheology of Viscoelastic Emulsions with Interfacial Tension, *Rheol. Acta*, **29**, 204-214, 1990.
 7. Graebing D., Muller R., and Palierne J.F., Linear Viscoelastic Behavior of Some Incompatible Polymer Blends in the Melt. Interpretation of Data with a Model of Emulsion of Viscoelastic Liquids, *Macromolecules*, **26**, 320-329, 1993.
 8. Jacobs U., Fahrländer M., Winterhalter J., and Friedrich C., Analysis of Palierne's Emulsion Model in the Case of Viscoelastic Interfacial Properties, *J. Rheol.*, **43**, 1495-1509, 1999.
 9. Bousmina M. and Muller R., Linear Viscoelasticity in the Melt of Impact PMMA. Influence of Concentration and Aggregation of Dispersed Rubber Particles, *J. Rheol.*, **37**, 663-679, 1993.
 10. Bardollet P., Bousmina M., and Muller R., Relationship between Structure and Rheological Properties in the Melt of Polymers Containing Spherical Inclusions, *Polym. Adv. Technol.*, **6**, 301-308, 1995.
 11. Becher P., *Encyclopedia of Emulsion Technology*, Marcel Dekker, **4**, New York, 1996.
 12. Pal R., A New Linear Viscoelastic Model for Emulsions and Suspensions, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 1250-1253, 2008.
 13. Utracki L. A., *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*, iSmithers Rapra, London, **1**, 1-9, 2004.
 14. Koo J.H., *Polymer Nanocomposites*, McGraw-Hill Professional, New York, 95-122, 2006.
 15. Alexandre M. and Dubois P., Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials, *Mater. Sci. Eng. R: Rep.*, **28**, 1-63, 2000.
 16. Wang J., Guo Y., Yu W., Zhou C.X., and Steeman P., Linear and Nonlinear Viscoelasticity of Polymer/Silica Nanocomposites: an Understanding from Modulus Decomposition, *Rheol. Acta*, **55**, 37-50, 2016.
 17. Domurath J., Saphiannikova M., Ausias G., and Heinrich G., Modelling of Stress and Strain Amplification Effects in Filled Polymer Melts, *J. Newt. Fluid Mech.*, **171**, 8-16, 2012.
 18. Wei Y., Wang J., and Wei Y., Structure and Linear Viscoelasticity of Polymer Nanocomposites with Agglomerated Particles, *Polymer*, **98**, 190-200, 2016.
 19. Wu D., Lin D., Zhang J., Zhou W., Zhang M., Zhang Y., Wang D., and Lin B., Selective Localization of Nanofillers: Effect on Morphology and Crystallization of PLA/PCL Blends, *Macromol. Chem. Phys.*, **212**, 613-626, 2011.
 20. Wu S., *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, New York, 67-132, 1982.
 21. Rostami A., Vahdati M., and Nazockdast H., Unraveling the Localization Behavior of MWCNTs in Binary Polymer Blends Using Thermodynamics and Viscoelastic Approaches, *Polym. Compos.*, **39**, 1-12, 2016.
 22. Krieger I.M. and Dougherty T.J., A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres, *T. Soc. Rheol.*, **3**, 137-152, 1959.
 23. Carriere C., Biresaw G., and Sammler R., Temperature Dependence of the Interfacial Tension of PS/PMMA, PS/PE, and PMMA/PE Blends, *Rheol. Acta*, **39**, 476-482, 2000.
 24. Jeddi J., Yousefzadeh O., Babaei A., Ghanbar S., and Rostami A., Morphology, Microstructure and Rheological Properties of SAN (Atyrene-Acrylonitrile)/EPDM (Ethylene-Propylene-Diene Monomer) Nanocomposites: Investigating the Role of Organoclay Type and Order of Mixing, *Mater. Chem. Phys.*, **187**, 191-202, 2017.
 25. Babaei A. and Arefazar A., Structural, Rheological, and Mechanical Properties of PA6/SAN/SEBS Ternary Blend/Organoclay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 41969, 2015.
 26. Babaei A. and Arefazar A., Phase Structure of Polyamide 6/ Poly(styrene-co-acrylonitrile) and Poly(styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-*b*-styrene) or Poly(maleated styrene/ethylene-co-butylene/styrene) Ternary Blends, *J. Macromol. Sci. B*, **53**, 1377-1393, 2014.
 27. Abdolrasouli M.H., Sadeghi G.M.M., Nazockdast H., and Babaei A., Polylactide/Polyethylene/Organoclay Blend Nanocomposites: Structure, Mechanical and Thermal Properties, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **53**, 1417-1424, 2014.