



مروری بر شکل شناسی و ساختار ماتریس - لیفچه الیاف چندآمیخته‌ای در فرایند مذاب ریسی

محمدعلی توانایی^۱، احمد موسوی شوشتری^{*}^۱، فاطمه گوهربی^۲، محمد رضا مجتبه‌دی^۱

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱ - دانشکده مهندسی نساجی، ۲ - دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

دریافت: ۸۷/۶/۳، پذیرش: ۸۷/۵/۲۴

چکیده

در مقاله مروری حاضر، ساز و کار و آثار عوامل مختلف بر شکل گیری فاز پراکنده در ماتریس آمیخته‌های پلیمری با تأکید بر ایجاد ساختار فازی ماتریس - لیفچه در فرایندهای مذاب به ویژه مذاب ریسی بررسی و مطالعه شده است. خواص آمیخته‌های پلیمری تا حد زیادی به ساختار حاصل از اختلاط اجزای سازنده بستگی دارد. اختلاط نوج پلیمرهای امتصاص پذیر به طور معمول سبب ایجاد ساختار تک‌فازی می‌شود، در حالی که ساختار آمیخته‌های امتصاص ناپذیر، دو فازی و در حالت به کارگیری ماده سازگار کننده، سه فازی است. فاز پراکنده در فاز ماتریس به شکل‌های مختلفی در می‌آید و خواص نهایی آمیخته را تحت تاثیر قرار می‌دهد. تغییر ساختار از حالت تک فازی ممکن است، سبب تضعیف خواص فیزیکی آمیخته شود. اما، ساختار دو یا سه فازی بر اساس نوع پلیمرهای به کاربرده شده و ویژگی‌های اختصاصی هر یک می‌تواند منجر به تشکیل آمیخته‌ای با خواص بهتر از هر یک از اجزا شود. در آمیخته‌های پلیمری امتصاص ناپذیر با توجه به نوع فرایند شکل‌دهی پلیمر، امکان ایجاد ساختارهای فازی مختلف از جمله ساختار ماتریس - لیفچه وجود دارد که فرایند مذاب ریسی آمیخته‌های پلیمری به دلیل شدت میدان کششی در ناحیه برداشت، بهتر از سایر فرایندها قابلیت ایجاد چنین ساختار را دارد. مطالعات پژوهشگران مختلف در زمینه ساز و کار و عوامل موثر بر ایجاد ساختار ماتریس - لیفچه نشان می‌دهد که میدان‌های کششی در ایجاد لیفچه‌ها سیار موثرتر از میدان‌های بررشی عمل می‌کنند. افزایش نیروهای کششی افزون بر کاهش قطر لیفچه‌ها، سبب افزایش یکنواختی در طول آنها می‌شود. با کاهش نسبت گرانزوی فاز پراکنده به فاز ماتریس، احتمال شکل گیری لیفچه‌ها افزایش می‌یابد، به طوری که حتی در میدان‌های بدون کشش وجود لیفچه‌ها گزارش شده است. در این باره تأکید شده است، کوچک‌ترین قطر لیفچه‌ها غالب در نسبت گرانزوی اجزا در حدود ۱ حاصل می‌شود. استفاده از سازگارکننده سبب تغییر شکل مؤثرتر قطرهای، مانع از به هم پیوستگی اجزای فاز پراکنده و در نتیجه تشکیل لیفچه‌های ظرفیتر می‌شود. هم‌چنین ملاحظه شده است، هنگامی که کشسانی نسبی فاز ماتریس از فاز پراکنده بیشتر باشد، ساختار لیفچه‌ای ایجاد شده، هم‌چنان باقی می‌ماند. تغییرات ترکیب در صد اجزاء آمیخته نیز در اثر تقویت یا تضعیف پدیده به هم پیوستگی سبب تغییر تعداد و قطر لیفچه‌ها می‌شود.

واژه‌های کلیدی

آمیخته‌سازی، شکل شناسی،
ماتریس - لیفچه، مذاب ریسی،
الیاف چند آمیخته‌ای

*مسئول مکاتبات، پیام نگار:

amousavi@aut.ac.ir

Matrix-Fibril Morphology and Structure of Polyblend Fibers in Melt Spinning Process: A Review

M.A. Tavanaie¹, A.M. Shoushtari^{*1}, F. Goharpey² and M.R.M. Mojtabahedi¹

1. Textile Engineering Department, 2. Polymer Engineering Department; Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received 15 August 2007; accepted 24 August 2008

Abstract

The mechanism and the parameters affecting the matrix-fibril morphology in melt spun polyblend fibers are discussed. The properties of polymeric blends depend considerably on their final morphologies. Blending of two miscible polymers, normally gives rise to formation of a single-phase morphology while blending of two immiscible polymers can create a two or three (in case of using compatibilizer) phase morphology. Disperse phase in matrix phase could be formed in different shapes with playing important parts in the final properties of the blends. Though, formation of multiphase morphology may result in deterioration of physical properties, by choosing proper components and polymer blend contents, these properties can be improved. In immiscible polymeric blends depending on polymer processing methods various morphologies can take shape. However, in melt spinning process due to intensive extensional flow at take-up region the most convenient conditions for creation of matrix-fibril morphology can be achieved. According to various reports, extensional fields are acting more effectively than shear fields to shape the matrix-fibril morphology. In addition, extensional flows can reduce fibrils' diameter while enhancing fibrils lengths evenness. However, reducing the ratio of disperse phase to matrix phase viscosity (η_d/η_m) increases the probability of fibrils formation, in such a way, that even in the fields with zero extension force still fibrils formation phenomenon can occur. The finest fibrils' diameter in viscosities ratio of around 1 ($\eta_d/\eta_m=1$) was observed. Using compatibilizing agents also can reduce fibrils' diameter. On the effect of viscoelasticity parameter of two-component system some researchers have reported that; when matrix phase elasticity is higher than the disperse phase, the morphology of the fibrils still remain unchanged. Changing the blend ratio of the two-phase polymers may also have effect in the formation of the number of fibrils and their diameters.

Key Words

blending, morphology,
matrix-fibril, melt spinning,
polyblend fibers

(*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: amousavi@aut.ac.ir

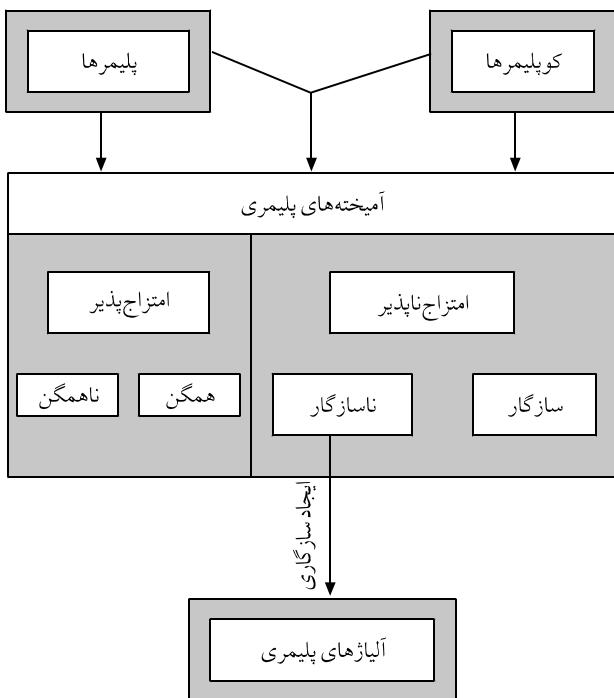
مقدمه

نسبت ترکیب آنها در آمیخته تنظیم کرد.
 - آمیخته سازی اجزای پلیمری بسیار ساده‌تر و ارزان‌تر از سنتز پلیمرهای جدید است.
 - تولید آمیخته‌ها بر پایه استفاده از پلیمرهای مناسب، سبب کاهش هزینه‌های تولید می‌شود.
 - در فرایند اختلاط و تولید محصولات جدید می‌توان از ضایعات پلاستیکی استفاده کرد که افزون بر کاهش هزینه تولید در سالمنگاه داشتن محیط زیست نیز مؤثر است.
 هنگامی که اجزای تشکیل دهنده آمیخته پلیمری در حالت کاملاً یکنواخت و همگن باشند و آمیخته حاصل از یک دمای انتقال شیشه‌ای واحد برخوردار باشد (حد متوسطی ازدمای T_g دوچزه)، آمیخته امتزاج پذیر است. شرط اصلی امتزاج پذیری، انرژی آزاد منفی ($\Delta G_{mix} < 0$) حاصل از آمیخته است که به کمک معادله (۱) معین می‌شود:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1)$$

در این معادله، T و S به ترتیب آنتالپی، دما و آنتروپی است. برای حفظ آمیخته امتزاج پذیر از جدایی فاز باید مشتق دوم ΔG_{mix} نسبت به ترکیب درصد دو جزء از صفر بزرگ‌تر باشد:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \phi_1^2} \right) > 0 \quad (2)$$



شکل ۱- طرح ساده معرفی آمیخته‌ها و آلیاژهای پلیمری (با مجوز ناشر مرجع [۱]).

۳۶۸	ساز و کار تغییر شکل و گسیختگی قطره (فاز پراکنده)
۳۷۰	عوامل مؤثر بر شکل گیری ساختار لیفچه‌ای
۳۷۳	نوع میدان و شدت جریان در فرایند اختلاط
۳۷۵	نسبت گرانروی اجزای آمیخته
۳۷۷	کشش سطحی بین اجزای آمیخته
۳۷۸	سازگارکننده و مقدار آن در آمیخته
۳۸۰	ویسکوالاستیسیته اجزای آمیخته
۳۸۱	ترکیب درصد اجزای آمیخته
۳۸۲	نوع پلیمر فاز پراکنده
۳۸۳	نتیجه گیری
۳۸۴	اختصارات
۳۸۵	مراجع

مقدمه

توسعه روزافزون و سریع تجاری آمیخته‌ها و آلیاژهای پلیمری از دهه ۱۹۸۰ میلادی آغاز شده است. به عنوان مثال در سال ۱۹۸۷ میلادی در حدود ۷۰ تا ۸۰ درصد پلی‌اولفین‌ها و ۲۳ درصد از سایر پلیمرها به شکل آمیخته‌های پلیمری به فروش رسیده‌اند. به علاوه، در همان دهه ۸۰ میلادی، سرعت رشد سالیانه پلاستیک‌های صنعتی خالص ۲ تا ۴ درصد بوده، در حالی که آمیخته‌ها و آلیاژهای پلیمری ۹ تا ۱۱ درصد رشد داشته‌اند. اکنون ۳۰ درصد کل تولید مواد پلاستیکی، اختصاص به محصولات آمیخته‌ای دارد و تخمین زده می‌شود، در سال‌های آینده اغلب محصولات پلاستیکی از سامانه‌های پلیمری چندجزئی تشکیل خواهد شد [۱, ۲]. در شکل ۱، به طور ساده تفاوت بین آمیخته‌ها و آلیاژهای پلیمری نشان داده شده است.

آمیخته‌های امتزاج پذیر، گروهی از آمیخته‌ها هستند که پس از اختلاط کامل با یک دیگر آمیخته شده و ساختاری واحد و تک فازی را به وجود می‌آورند، اما گروه دیگری از آمیخته‌ها، یعنی آمیخته‌های امتزاج ناپذیر، در اثر اختلاط ساختار دوفازی تشکیل می‌دهند که گروه کمی از آنها سازگارند. بنابراین، آمیخته‌های امتزاج ناپذیر اغلب ناسازگارند و برای رفع این نقص، در فرایند سازگارسازی، سطح مشترک بین فازها به کمک روش‌های فیزیکی یا شیمیابی بهبود می‌یابد. مهم‌ترین دلایل توجه و روی آوردن به آمیخته‌های پلیمری را می‌توان به شرح زیر عنوان کرد [۳]:

- تقریباً طیف نامحدودی از خواص مواد با اختلاط اجزای پلیمری قابل دست‌یابی است.

- خواص مواد را براساس نیاز می‌توان با انتخاب صحیح نوع اجزا و

آمیخته‌های پلیمری معطوف شده است که منجر به تشکیل ساختار فاز لیفچه‌ای (fibril phase morphology, FPM) می‌شوند. در این راستا مطالعه شرایط و عواملی که باعث ایجاد این ساختار می‌شود، اهمیت زیادی دارد.

ثابت شده است که از بین فرایندهای مذاب چون، ریستنگی الیاف، قالب گیری اکستروژن و قالب گیری تزریقی، فرایند مذاب ریسی الیاف مهم‌ترین روش ایجاد ساختار لیفچه‌ای است [۵-۷].

الیاف حاصل از آمیخته‌های پلیمری را می‌توان به دو گروه دسته‌بندی کرد، الیاف دوجزئی یا چندجزئی (bi or multicomponent fibers) و الیاف ساختاریافته (biconstituent fibers) یا ماتریس - لیفچه [۶، ۱۱]. در الیاف دوجزئی دو پلیمر به شکل‌های مختلف مجاور هم قرار می‌گیرند. در شکل ۲، انواع الیاف دوجزئی نظیر مغزی و پوسته، پهلو به پهلو، نوک تیز، ریز دنیر و مخلوط نشان داده است [۲]. در الیاف ساختاریافته دو پلیمر با هم ذوب شده و سپس از مذاب آمیخته پلیمرها لیف تولید می‌شود. این الیاف معمولاً ساختار ماتریس - لیفچه دارند که طرحی از آن در شکل ۳ آمده است. مطابق شکل ۳ یک جزء به شکل لیفچه درون جزء دیگر (ماتریس) قرار گرفته است. تولید این الیاف به تجهیزات ویژه نیاز ندارد. هم چنین، در الیاف ماتریس - لیفچه، جزء دوم به طور تصادفی درون ماتریس قرار می‌گیرد، بنابراین، تولید این نوع الیاف ارزان‌تر و راحت‌تر از الیاف دوجزئی است [۶، ۱۳].

نوع		انواع الیاف دوجزئی	
مغزی و پوسته	.	رسانا	سه گوش خارج از مرکز
پهلو به پهلو	-	رسانا	سه گوش یا سایر مخلوط ABA
نوک تیز	+	رسانا	سه گوش
ریز دنیر		جزایر در دریا	راه راه
الیاف مخلوط		دو چشمی / رشته‌های پرسان	قطعه قطعه
		انواع الیاف دوجزئی	رنگی
		دقیق ضرب‌دری	دنیر ترکیبی

شکل ۲ - طرح کلی سطح مقطع انواع الیاف دوجزئی (با مجوز ناشر مرجع [۱۲]).

که Φ ، کسر وزنی جزء است. معادله‌های (۱) و (۲) شرایط لازم و کافی برای امتزاج پذیری هستند [۴-۶]. آنتروپی ترکیبی اختلاط برای آمیخته دوجزئی به کمک معادله (۳) ارائه می‌شود:

$$\Delta S_{\text{mix}} = k(N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2) \quad (3)$$

که N نشان‌دهنده تعداد مولکول‌های جزء است. از معادله (۳) نتیجه می‌شود که اجزای با وزن مولکولی کم با توجه به درجه زیاد حرک و فعالیت مولکولی آنها آنتروپی اختلاط زیادی دارند. از این رو، سهم ΔS_{mix} در ایجاد انرژی آزاد اختلاط منفی، بسیار مهم است. بنابراین، برای آمیخته‌های پلیمری با وزن مولکولی زیاد، ΔS_{mix} صفر است و این امر از امتزاج پذیری اجزای آمیخته با یک دیگر ممانعت می‌کند. در چنین حالت‌هایی، برای امتزاج پذیر کردن اجزای آمیخته از اجزایی با وزن مولکولی کم استفاده می‌شود تا بر اساس آن بتوان ΔS_{mix} را افزایش داد و به همراه آن انرژی آزاد ΔG_{mix} منفی شود و امتزاج پذیری را به وجود آورد [۴].

اختلاط پلیمرهای امتزاج پذیر سبب تشکیل ساختار تک فازی می‌شود، در حالی که اختلاط پلیمرهای امتزاج ناپذیر اغلب سبب تشکیل ساختار دو فازی شده که در آن جزء اصلی شکل دهنده فاز ماتریس و جزء فرعی شکل دهنده فاز پراکنده است. فاز پراکنده می‌تواند به شکل‌های مختلفی در فاز ماتریس قرار گیرد و انواع مختلف آن تا کنون گزارش شده است که عبارتند از [۱، ۴-۱۰]:

- ۱- کروی (spherical)
- ۲- صفحه‌ای (laminar)
- ۳- لیفچه‌ای (fibrillar)

۴- در بعضی موارد شکل شناسی هم پیوسته (co-continuous) به شکل شبکه‌ای در هم تفویز کرده.

بر اساس مطالعه جامع نتایج پژوهشگران، عوامل مهم و تعیین‌کننده ساختار یک آمیخته امتزاج ناپذیر را می‌توان در موارد زیر خلاصه کرد:

- نوع و شدت میدان جریان در فرایند اختلاط
- نسبت گرانروی اجزای آمیخته
- کشش بین سطحی اجزای آمیخته
- سازگار کننده و مقدار آن
- خواص ویسکوالاستیک اجزای آمیخته
- ترکیب درصد اجزای آمیخته
- نوع اجزایی پلیمری آمیخته
- طی دو دهه گذشته، نظر پژوهشگران به طور قابل ملاحظه‌ای به تشکیل

خواص نهایی این الیاف طی فرایند مذاب‌رسی انجام نشده است و با توجه به این که نحوه شکل‌گیری این ساختار و ویژگی‌های آن اثر قابل توجهی بر خواص نهایی الیاف حاصل دارد، در این مقاله سعی شده است، پس از تشریح ساز و کار تغییر شکل و گسیختگی جزء پراکنده در ماتریس با تأکید بر ساختار ماتریس - لیفچه، مؤثرترین عوامل در تشکیل این ساختار و ویژگی‌های آن بحث و بررسی شود.

ساز و کار تغییر شکل و گسیختگی قطره (فاز پراکنده)

یک قطره پیش از اعمال تنفس و تغییر شکل به طور معمول شکل کروی دارد. هنگامی که قطره در مایع دیگری غوطه‌ور می‌شود و زیر تنفس های برشی یا کششی قرار می‌گیرد، تغییر شکل می‌دهد. سپس، قطره گسیخته شده و به قطره‌های کوچک‌تر تبدیل می‌شود. مدل‌ها اغلب به سامانه‌ها و میدان‌های جریان خاصی محدود می‌شوند که نسبت به سامانه واقعی، ساده‌سازی‌هایی را در بر می‌گیرد. مطالعات اولیه آلبرت انیشتین [۲۰] را تیلور ادامه داد [۲۱]. وی روی تغییر شکل قطره نیوتونی در ماتریس نیوتونی تحت جریان ساده برشی پایدار و جریان هذلولی پایدار بررسی‌های نظری و عملی انجام داد. نتایج حاصل از پژوهش‌های او اثر اساسی دو گروه بی بعد مهم را روی رفتار تغییر شکل قطره نشان می‌داد [۲۱].

۱- عدد مویین (Capillary) یا عدد تیلور

$$K = \eta_m / v_{12} \quad (4)$$

۲- نسبت گرانروی اجزا

$$\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (5)$$

η_d و η_m به ترتیب گرانروی فازهای پراکنده و ماتریس، v سرعت برش، t ساعت قطره و v_{12} ضریب کشش بین سطحی است.

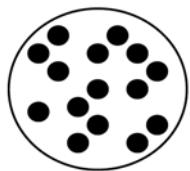
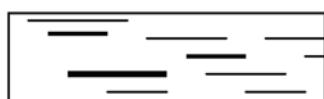
در معادله ۴ عدد مویین (K) نسبت نیروهای برشی به نیروهای برهمن کنش بین سطحی است. این عدد نشان می‌دهد، هرچه نیروهای بین سطحی نسبت به نیروهای گرانزو بزرگ‌تر و ساعت قطره کوچک‌تر باشد، مقدار تغییر شکل در یک قطره کمتر است. مشاهدات تجربی تغییر شکل قطره، با پیش‌بینی‌های نظری تیلور مطابقت خوبی نشان می‌دهد. با توجه به نظر این محقق، اصول تغییر شکل قطره و گسیختگی آنها بر اساس تغییر شکل قطره‌های تعليق نیوتونی در سیال نیوتونی دیگر و در شرایط اعمال جریان برشی یا جریان کششی تک محوری بوده است.

مطالعات وی، این موضوع را تأیید می‌کند که در تغییر شکل‌های کم، عدد مویین (K) پارامتری کنترل کننده است [۲۱].

در جریان برشی ساده، هندسه رفتاری قطره بیضوی تغییر شکل یافته

قطعه عرضی

قطعه طولی



شکل ۳- طرح کلی از مقاطع طولی و عرضی الیاف آمیخته با ساختار ماتریس - لیفچه.

تولید الیاف آمیخته‌ای برای بهبود خواص و ایجاد کاربردهایی نظری افزایش قابلیت رنگ‌ریزی، کاهش تجمع الکتریسیته ساکن و بهبود اشتعال پذیری، بهبود زیردست و جلا (تولید الیاف شبه ابریشم)، افزایش جذب آب، تهیه چرم مصنوعی و پارچه‌جیر، بهبود خاصیت توده و پوشش دهی، افزایش پایداری نوری و گرمایی، افزایش مقاومت در برابر آلدگی، کاهش خاصیت پرزده‌ی (pill)، بهبود جمع شدگی، تهیه الیاف برای کاربردهای تبادل یونی و جداسازی، بهبود شفافیت، بهبود استحکام و بازیابی کشسان در شرایط تر و گرم، بهبود مقاومت در برابر چروک و روغن در عایق سازی تجهیزات الکترونیکی تولید می‌شوند [۶]. به طور مثال، از برخی پلی اترها مانند پلی اتیلن اکسید (PEO) که مقدار رسانندگی الکتریکی آن چند برابر رسانندگی پلی اتیلن ترفتالات و پلی آمید است و لیفچه‌های بلندی را در فرایند مذاب با ماتریس پلی آمید به وجود می‌آورند، استفاده می‌شود تا رسانندگی الکتریکی الیاف پلی آمید افزایش یابد [۱۶-۲۰].

با تولید الیاف آمیخته‌ای پلی اتیلن ترفتالات (PET) و پلی بوتیلن ترفتالات (PBT) مشاهده شده است که الیاف PET با لیفچه‌های بسیار کوچک از PBT خواص کششی و رنگ‌ریزی بسیار بهتری را نسبت به الیاف PET خالص ایجاد می‌کنند [۱۷].

از این خاصیت پلیمرهای پلی استری برای رنگ‌پذیر کردن الیاف پلی پروپیلن استفاده شد و با اضافه کرن مقدار کمی در حدود ۱۰ درصد پلی اتیلن ترفتالات به پلی پروپیلن، الیافی با قابلیت رنگ‌پذیری مطلوب ایجاد شده است [۱۸].

گزارش شده است، الیاف آمیخته‌ای با ساختار ماتریس - لیفچه برای استفاده به عنوان الیاف پیوندزننده با گرمای در منسوجات بی‌بافت در مقایسه با الیاف پوسته مغزی که تولید آنها بسیار پیچیده است، مناسب‌تر هستند. به طور نمونه می‌توان به الیاف آمیخته پلی‌پروپیلن و پلی‌وینیل الكل (PVA/PP) اشاره کرد [۱۹].

از آن جا که تاکنون مطالعات مروی متمن کری درباره عوامل مؤثر بر شکل‌گیری ساختار ماتریس - لیفچه در الیاف آمیخته‌ای و اثر آنها بر

اجزا غلبه می‌کند (مقدار کم λ) قابلیت تغییر شکل، D ، و زاویه آرایش یافتنگی قطره، α ، (شکل ۴) با معادله‌های زیر تشریح می‌شود:

$$D = \frac{K}{(L-B)} = \frac{K}{(L+B)} = \frac{1}{(19\lambda+16)/(16\lambda+16)} \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{\pi}{4}$$

و برای مقادیر λ از صفر تا بی‌نهایت، عبارت داخل کروشه در محدوده ۱ تا $1/8$ است. بدین ترتیب، قابلیت تغییر شکل تقریباً برابر با $K/2$ است. در حالی که بر اساس نظریه تیلور اگر کشش بین سطحی در مقایسه با نسبت گرانروی‌ها (مقادیر زیاد λ) بسیار کوچک باشد، تغییر شکل از معادله (۹) حاصل می‌شود:

$$D = \frac{5K}{8} \quad \alpha = \frac{\pi}{2} \quad (9)$$

تیلور پیش‌بینی کرده است، گسیختگی قطره در $D_c = 0/5$ اتفاق می‌افتد. این امر نشان می‌دهد که نظریه تیلور در هر دو حالت که اثر کشش بین سطحی بر اثر گرانروی غلبه می‌کند، یا بر عکس، صادق است. کاس (Cox) معادله تیلور را برای محدوده وسیعی از نسبت‌های گرانروی توسعه داد، معادله او به شکل زیر ارائه شده است [۲۵]:

$$D = \frac{K}{2} \cdot \frac{1}{[(19\lambda+16)/(16\lambda+16)] / [(19\lambda/40)^2 + 1]^2} \quad (10)$$

$$\alpha = \frac{\pi}{4} + 0.5 \tan^{-1}(19\lambda k / 20) \quad (11)$$

بر اساس نظرات پژوهشگرانی چون تیلور [۲۱]، کاس [۲۵] و چوی [۲۶] دو عامل λ و K کنترل‌کننده تغییر شکل قطره‌ها هستند. اما مذاب‌های پلیمری، سیالاتی ویسکوالاستیک هستند. در چنین سامانه‌هایی، شکل قطره نه تنها با نیروهای گرانروی معین می‌شود، بلکه توزیع فشار اطراف قطره‌ها که از کشسانی اجزا ناشی می‌شود، نیز بر شکل قطره‌ها مؤثر است. بنابراین، تغییر شکل و گسیختگی قطره‌ها در سامانه‌های ویسکوالاستیک کاملاً با سامانه سیالات نیوتی متفاوت است.

تغییر شکل برشی قطره‌های ویسکوالاستیک که در محیط نیوتی مغلق شده‌اند، توسط پژوهشگران زیادی بررسی شده است [۲۷-۳۱].

گوتیر (Gauthier) و همکاران نشان دادند، عدد موین بحرانی قطره‌ها در این نوع سامانه‌ها بزرگ‌تر از سامانه‌های حاوی قطره‌های نیوتی است [۲۷]. استروایو (Stroeve) ملاحظه کرد، حين برش برخی قطره‌ها به مقدار زیادی کشیده شده و با توقف تنش گسیخته می‌شوند.

می‌تواند بر اساس کرنش کلی بیان شود [۱۰، ۲۱-۲۴]:

$$\frac{B}{d} = \frac{1}{(1+\gamma^2)^2} \quad (6)$$

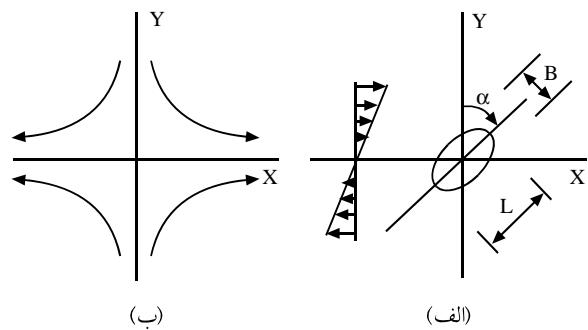
$$\frac{L}{d} = \frac{1}{(1+\gamma^2)^2} \quad (7)$$

در این معادله B و L به ترتیب عرض و طول قطره بیضوی است که در شکل ۴ نشان داده شده است.

بنابراین در تنش‌های کم، تغییر شکل قطره از توازن نیروهای کشش بین سطحی (که تمایل به کروی ماندن قطره را ایجاد می‌کند) و نیروهای گرانرو (که موجب کشیده شدن و بیضوی شدن قطره می‌شوند) است. هنگامی که نیروهای کشش سطحی نتوانند با نیروهای گرانرو متوازن شوند، قطره به قطره‌های کوچک‌تر شکسته می‌شود تا این که توازن برقرار شود. عاملی که بیان کننده وضعیت شکست قطره‌هاست، عدد موین بحرانی (K_{crit}) است که مقدار آن به طور قابل ملاحظه‌ای بستگی به نسبت گرانروی فازها (λ) دارد و این مقدار در تغییر شکل‌های برشی نسبت به کششی بیشتر است. هنگامی که $K < K_{crit}$ باشد، قطره‌ها تغییر شکل یافته و نمی‌توانند شکسته شوند. تیلور مشاهده کرده است، برای جریان کششی، متفاوت است، به طوری که در جریان کششی، گسیخته شدن قطره‌ها حتی در سرعت‌های نیوتی شکل کم نیز اتفاق می‌افتد [۱۰، ۲۱-۲۴].

برای سامانه‌های نیوتی در تغییر شکل‌های خیلی کوچک معادلات (۸) تا (۱۱) صادق هستند [۱۵، ۲۴].

در کرنش‌های کم، وقتی آثار کشش بین سطحی بر نسبت گرانروی



شکل ۴ - نمودار نحوه تغییر شکل قطره در میدان جریان: (الف) برشی پایدار و (ب) هذلولی صفحه‌ای پایدار (با مجوز ناشر مرجع [۱۰]). قطر بزرگ قطره، B قطر کوچک قطره و α زاویه آرایش یافتنگی قطره).

با توجه به نتایج این مطالعه، ملاحظه می‌شود که دست‌یابی به عدد موین بحرانی در جریان‌های کششی نسبت به جریان برشی، در سرعت‌های تغییر شکل کمتری قابل حصول است.

زبرنکو (Tsebrenko) [۳۶]، ساز و کار لیفچه شدن پراکنده در ماتریس را در یک روزنه موین، زیر تنش کششی برای آمیخته پلی اکسی متیلن (POM) و کوپلی آمید (CPA) با نسبت وزنی به ترتیب ۳۰ و ۷۰ درصد، مورد بررسی قرار داده است. همان طور که در شکل ۵ - الف مشاهده می‌شود، به هم پیوستن قطره‌ها در ناحیه نزدیک به ورودی روزنه شروع شده (ناحیه ۱) و هم زمان به دلیل اثر نیروهای کششی، در جهت طولی کشیده می‌شوند و در ناحیه ورودی روزنه، لیفچه‌ها شکل می‌گیرند (ناحیه ۲). ورود جریان به داخل روزنه و اثر بیشتر نیروهای برشی و نیروهای کششی، قطر لیفچه‌ها کاهش می‌یابند، اما، در فاصله ناچیزی از روزنه بر اثر برش حاصل از دیواره و تأخیر در جریان، جمع شدگی اتفاق افتاده و علاوه بر افزایش قطر لیفچه‌ها، آرایش یافتگی آنها در جهت طولی، کاهش می‌یابد (ناحیه ۳) و سپس در ناحیه خروجی مجدد لیفچه‌ها آرایش یافتگی خود را باز یافته و از قطر آنها نیز کاسته می‌شود (ناحیه ۴).

دیریل و همکاران [۸] اثر تبلور پویا (dynamic crystallization) یعنی زیر تنش و تبلور پایا (static crystallization) یا پس از قطع برش را بر تشکیل ساختار ماتریس - لیفچه برای آمیخته اتیل متاکریلات (EMA) و پلی بوتیلن ترفتالات (PBT) مطالعه کرده‌اند. در این بررسی اثر زمان تبلور، زمان گسیختگی و سرعت برش بر ساختار آمیخته نشان داده شده است. آنها در بررسی تبلور پس از قطع برش ملاحظه کردند، چنان‌چه زمان تبلور از زمان گسیختگی قطره بیشتر باشد، ساختار گره‌ای به وجود می‌آید که حد فاصل شکل بیضی و لیفچه است و چنان‌چه زمان تبلور از زمان گسیختگی کمتر باشد، ساختار لیفچه‌ای حاصل می‌شود. هم چنین، در شرایطی که زمان تبلور تقریباً معادل زمان گسیختگی باشد، لیفچه‌های نازک منجر به تشکیل گره‌ها و لیفچه‌های ضخیم سبب ایجاد ذرات با شکل کم و بیش موجی می‌شوند.

این پژوهشگران در بخش دیگری از پژوهش خود به بررسی اثر تبلور حین برش در تشکیل ساختار لیفچه‌ای پرداختند و نشان دادند که تبلور القا شده زیر برش در طول لیفچه‌ها منجر به گسیختگی نابهنجام آنها می‌شود. به منظور حفظ ساختار لیفچه‌ای، کاهش زمان تبلور با استفاده از افزایش سرعت خنک‌سازی یا کاهش سرعت برش حین تبلور پیشنهاد شده است [۸]. در مجموع نشان داده شد، یکی از عوامل مؤثر در کنترل ساختار زمان تبلور است، به طوری که زمان تبلور طولانی منجر به ساختار کروی می‌شود و اندازه این ذرات به خوبی قابل کنترل است.

آنها معتقدند، چنان‌چه $\lambda < 0.5$ باشد، کشسانی قطره اثر پایدارکنندگی دارد، در حالی که برای $\lambda > 0.5$ عکس آن صادق است [۲۸]. فلومرفلت (Flumerfelt) [۲۹] نشان داده است، چنان‌چه سامانه حاوی قطره‌های نیوتونی در محیط ویسکوالاستیک باشد، یک حداقل اندازه قطره وجود دارد که کمتر از آن گسیختگی قطره‌ها اتفاق نمی‌افتد. وی اشاره کرده است که کشسانی بیشتر تمایل به افزایش این حداقل را برای گسیختگی قطره دارد و به عبارت دیگر باعث پایدارشدن قطره می‌شود. در حالتی که قطره و ماتریس هر دو سیال ویسکوالاستیک هستند، وو (Wu) [۳۰] بیان کرده است، قطره‌ها حتی وقتی $\lambda < 4$ باشد، در فرایند اکسترورزن گسیخته می‌شوند. ون اونه (Van-oene) [۳۱] ساز و کار تغییر شکل دوفازی در آمیخته‌ای از دو سیال ویسکوالاستیک را مطالعه و عنوان کرد، افزون بر نسبت گرانزوی و کشش بین سطحی، کشسانی سیالات نیز نقش بسیار مهمی در این تغییر شکل دارد. سیالات ویسکوالاستیک برای گسیخته شدن قطره‌ها، نیاز به تنش‌های برشی بیشتری دارند. سرعت برش بحرانی برای گسیختگی قطره به نسبت گرانزوی اجزا بستگی دارد. این وابستگی برای $\lambda < 1$ کمتر از $\lambda < 1$ است. در میدان جریان کششی پایدار، قطره‌های ویسکوالاستیک نسبت به قطره‌های نیوتونی کمتر تغییر شکل می‌دهند و در بستر ویسکوالاستیک، از دیاد طول باعث تغییر شکل بیشتر قطره‌ها می‌شود.

در بررسی تعليق دو سیال نیوتونی به حالت فاز پراکنده (قطره) در فاز ماتریس بر اساس نظریه رایلیه (Rayleigh) فرایند گسیختگی قطره به کمک دو عامل مهم K_{crit} و t_b کنترل می‌شود که t_b^* زمان بحرانی گسیختگی قطره است، برای گسیختگی قطره لازم است، $K_{crit} < K$ باشد و در آن صورت $t_b^* \geq t$ نیز باید برقرار شود [۳۲]. نظریه توموتیک (Tomotika) نشان می‌دهد که گسیختگی در $t_b = t$ یکنواخت است و قطره‌های گسیخته شده ابعادی در حدود یک چهارم ($d/4$) ابعاد اولیه را پیدا می‌کنند [۳۳]. اما استون (Stone) و همکاران نشان دادند که فرایند گسیختگی یکنواخت نیست و قطره‌ها با اندازه‌های متفاوت به وجود می‌آیند [۳۴].

مقدار تغییر شکل قطره در میدان‌های جریان کششی یک بعدی توسط اوتنیو (Ottino) [۳۵] مطالعه شد. بر اساس نظر وی، مقدار تغییر شکل ایجاد شده در قطره به کمک معادله (۱۲) قابل پیش‌بینی است:

$$D = \frac{3}{2} K_E [19\lambda + 16 / 16\lambda + 16] [1 - e^{19\lambda/20K}] \gamma_E^t \quad (12)$$

که K_E عدد موین در میدان جریان کششی، λ نسبت گرانزوی جزء پراکنده به جزء ماتریس و γ_E گرادیان تغییر شکل در میدان کششی است.

عوامل مؤثر بر شکل گیری ساختار لیفچه‌ای

عوامل زیادی در شکل گیری فاز پراکنده در فاز ماتریس مؤثرند. در این بخش مهم ترین آنها با تأکید بر تشکیل ساختار ماتریس - لیفچه، بررسی شده که نتایج آن در ادامه ارائه شده است.

نوع میدان و شدت جریان در فرایند اختلاط

تغییر شکل در تجهیزات فرایند می‌تواند سبب ایجاد ساختارهای فازی متفاوت در آمیخته‌ها و آلیاژهای پلیمری شود [۳۵]. برای درک آنها مطالعه ساختارهای فازی به وجود آمده در شرایط کنترل شده میدان تنش، مفید است. از این رو، اغلب پژوهش‌های نظری روی تشکیل ساختار در اثر جریان با در نظر گرفتن فرضیه‌های زیر انجام می‌شود [۱]:

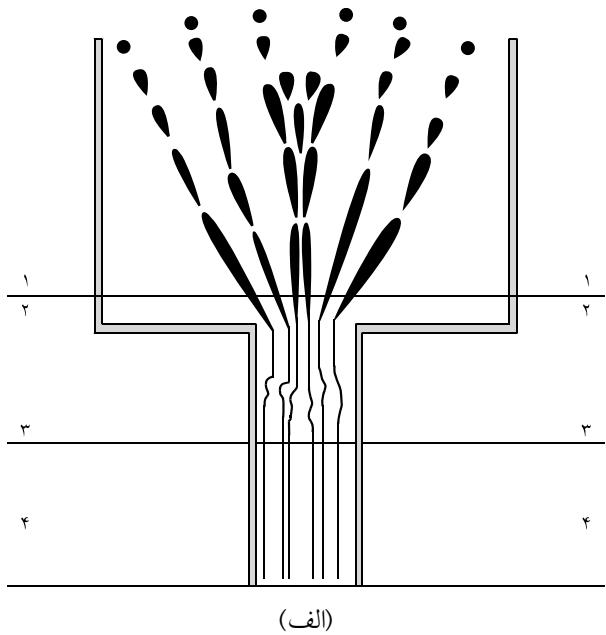
- ۱- سامانه شامل قطره‌های پراکنده و بدون برهم کنش است.
- ۲- میدان جریان در شرایط پایدار است.
- ۳- میدان اعمال تنش یکنواخت است.
- ۴- آثار زمان بر عوامل ترمودینامیکی و رئولوژیکی، ناچیز شمرده می‌شود.

۵- تغییر شکل‌ها در ساختار بدون دخالت سایر عوامل مانند همگنسازی فازی، پخت و تبلور در اثر اعمال تنش است.

انواع تغییرات ساختار در اثر میدان جریان عبارتند از [۱، ۱۰، ۳۳، ۳۷، ۳۸]:

- ۱- کپسولی شدن فاز پراکنده، در شرایطی که اندازه فاز پراکنده بسیار کم است و در نیروهای میدان جریان، به وسیله فاز ماتریس احاطه شده و تغییرات ابعادی پیدا نمی‌کنند.
- ۲- ایجاد صفحات، در شرایطی که ذرات فاز پراکنده در اثر نیروهای میدان جریان از دو جهت طولی و عرضی تغییر شکل پیدا می‌کنند، به وجود می‌آید.
- ۳- ایجاد ساختار لیفچه‌ای، در شرایطی که ذرات فاز پراکنده در اثر نیروهای میدان جریان تنها در جهت طولی تغییر ابعاد می‌یابند، ایجاد می‌شود.
- ۴- به هم پیوستگی در اثر برش، این ساختار در شرایطی حاصل می‌شود که اجزای فاز پراکنده در اثر نیروهای میدان جریان به یک دیگر چسبیده و ذرات بزرگ‌تری را به وجود می‌آورند.
- ۵- لغزش درون لایه‌ای، در شرایطی است که اجزای فاز پراکنده در اثر نیروهای میدان جریان بدون تغییر شکل ابعادی تنها لغزش می‌یابند.

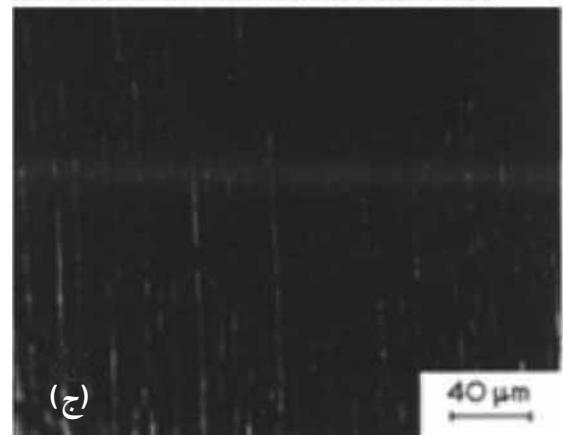
در بررسی اثر شدت میدان بر شکل گیری لیفچه‌ای از دو جزئی است. پلی‌بوتادی‌ان (PS/PBD) با نسبت وزنی ۳۰/۷۰ و DOP مطالعه شده است. در شکل ۶ نحوه تغییر شکل فاز پراکنده از کروی کامل به لیفچه‌ای کامل بر اثر افزایش شدت برش اعمالی حین فرایند نشان داده شده است، تصاویر



(الف)

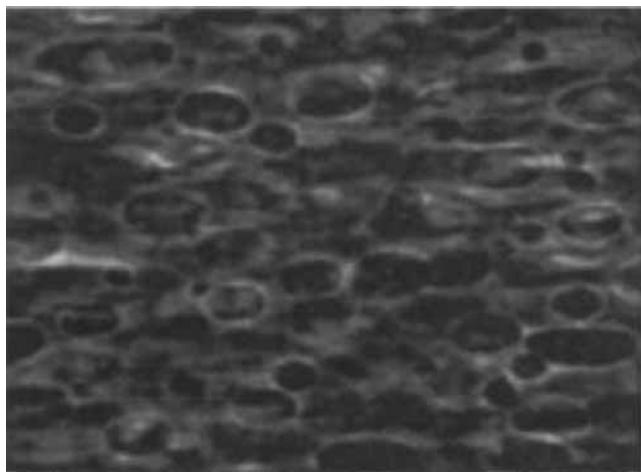


(ب)

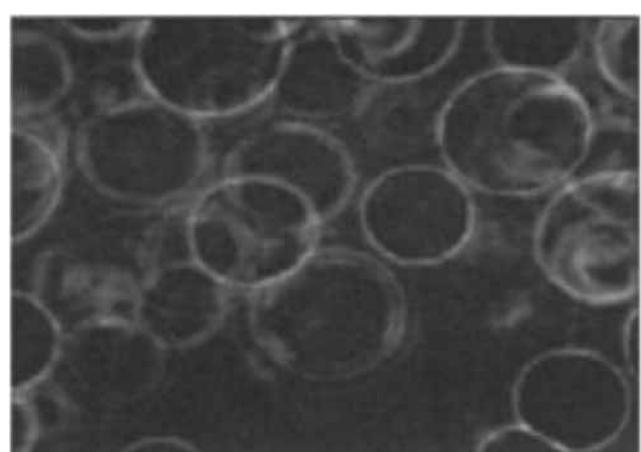


(ج)

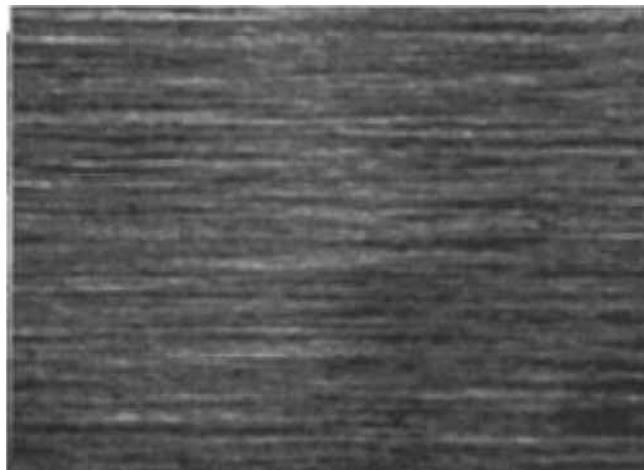
شکل ۵ - (الف) نحوه شکل گیری لیفچه‌ها در ناحیه ورودی روزنه و داخل روزنه برای آمیخته MPO/CPA با نسبت وزنی ۷۰/۳۰، (ب) تصویر الکترونی نشان‌دهنده جمع شدگی و افزایش قطر لیفچه‌ها در ناحیه ۳ روزنه و (ج) تصویر الکترونی نشان‌دهنده لیفچه‌ای شدن و کاهش قطر مجدد آنها در ناحیه ۴ روزنه (با مجوز ناشر مرجع [۳۶]).



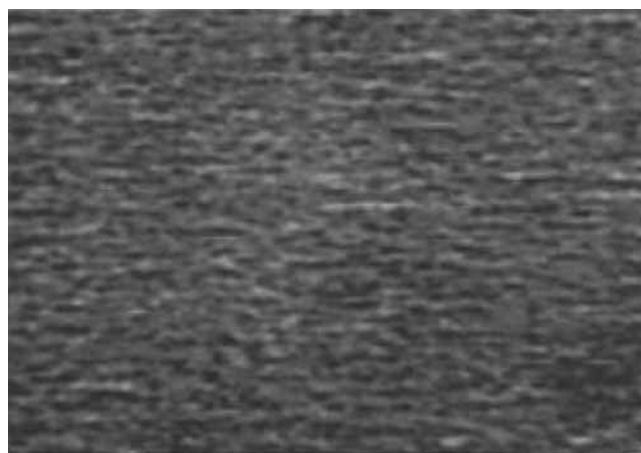
(ب)



(الف)



(د)

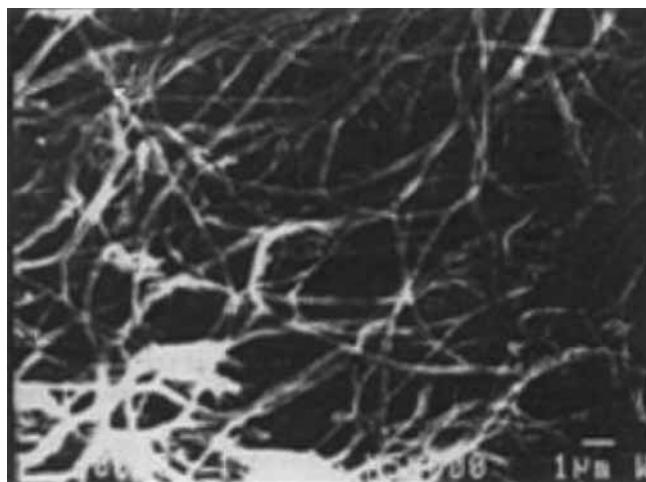


(ج)

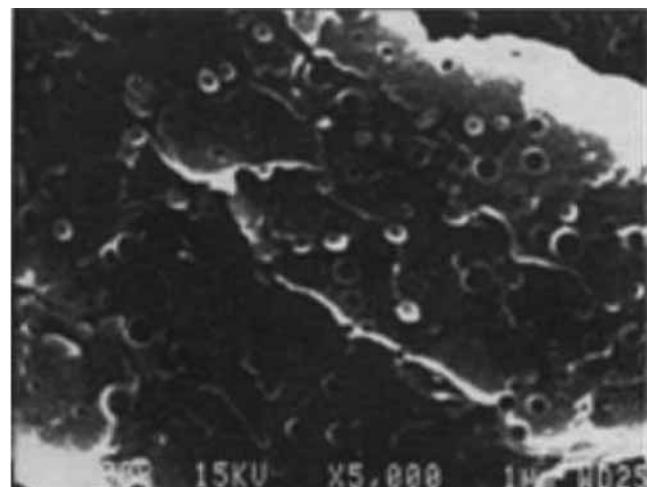
شکل ۶ - تصاویر الکترونی آمیخته پلی استیرن - پلی بوتادی ان ۳۰/۷۰ با ۸ درصد وزنی DOP ساختار حاصل از سرعت‌های برش مختلف (با مجوز ناشر مرجع [۳۵]): (الف) $^{۱}۰/۲۵$ ، (ب) $^{۱}۰/۲۵$ ، (ج) $^{۱}۰/۲۰$ و (د) $^{۱}۰/۲۰۰۵$.

در نمونه حاصل از اکسترودر دوپیچی به طور محسوسی کمتر از نمونه تولید شده در مخلوط کن داخلی است [۴۱]. شکل ۷ بخشی از نتایج پژوهشی [۴۲] در تولید الیاف آمیخته پلی استیرن و پلی پروپیلن (PS/PP) است که با مشاهده آن می‌توان تفاوت حاصل در ساختار فاز پراکنده را در میدان جریان برشی و کششی با تصاویر الکترونی نمونه مذاب برداشت شده از زیر رشته ساز و نمونه الیاف برداشت شده از ناحیه پیچش، مشاهده کرد (شکل ۷-الف و ب). ملاحظه می‌شود، در جایی که سهم عمدۀ تنش از نوع برشی است، فاز پراکنده شکل کروی خود را حفظ کرده، در حالی که با قرارگرفتن در میدان کششی شکل کروی فاز پراکنده به لیفچه‌ای تغییر یافته است. هم چنین اثر، افزایش تنش کششی با افزایش سرعت برداشت از مقدار ۱۲۵

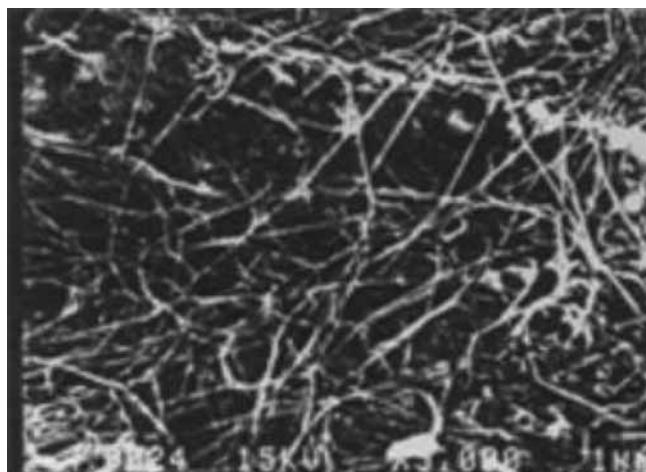
الکترونی به خوبی نحوه این تغییرات را نشان می‌دهند [۳۹]. گوهرپی و همکاران [۴۰] در بین نتایج پژوهشی روی فرایند آمیخته‌سازی اتیلن پروپیلن دی ان مونومر و پلی پروپیلن (PP/EPDM) گزارش کرده‌اند، در سرعت‌های برشی کم، نمونه شامل ۶۰ درصد EPDM، گرانروی و کشسانی زیادی دارد که بیان گر ایجاد ساختار هم پیوسته در آمیخته است. اما، در سرعت برش زیاد به دلیل بروز ساز و کار گسیختگی قطره، ساختار دو فازی ماتریس - پراکنده حاصل می‌شود. این پژوهشگران، اثر تغییر شدت میدان را با استفاده از دو نوع مخلوط کن داخلی و اکسترودر دوپیچی روی نمونه‌های آمیخته EPDM/PP با ترکیب درصد وزنی ۶۰/۴۰ که تحت وولکانش دینامیکی قرار گرفته است، بررسی کرده و نشان دادند که اندازه ذرات فاز پراکنده



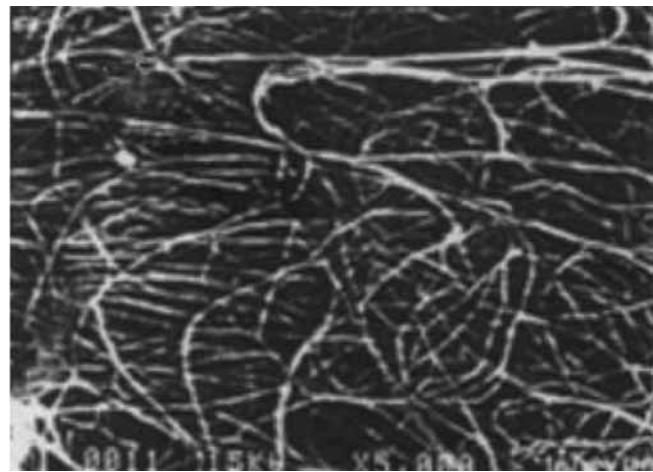
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۷- تصاویر الکترونی ساختار جزء پراکنده در نمونه مذاب آمیخته PS/PP سرد شده در زیر رشته ساز و الیاف آمیخته PS/PP برداشت شده از ناحیه پیچش (با مجوز ناشر مرجع [۴۲]): (الف) مذاب سرد شده و لیف آمیخته برداشت شده با سرعت: (ب) ۱۵۰ m/min، (ج) ۱۷۵ m/min و (د) ۲۵۰ m/min.

طول لیفچه‌ها می‌شود همان طور که در شکل ۸ ملاحظه می‌شود، با افزایش از دیاد طول اعمال شده به آمیخته کوپلی‌آمید و پلی اکسی متیلن POM/CPA با نسبت وزنی ۸۰/۲۰ در ناحیه خروج از رشته ساز، توزع اندازه قطر لیفچه‌ها باریک‌تر می‌شود، به طوری که در نمونه خارج شده از رشته ساز که به مقدار ۱۰۰۰ درصد (۱۰ برابر) از دیاد طول داده شده است، ۹۰ درصد از لیفچه‌ها قطربندی در حدود ۱ میکرون دارند. هم‌چنین با افزایش مقدار نیروی کششی، آرایش یافتگی لیفچه‌های POM حاصل در ماتریس CPA در جهت محور طولی به طور محسوس افزایش می‌یابد.

نسبت گرانروی اجزای آمیخته
بر اساس نظریات تیلور و گریس (Grace) [۲۱، ۴۵] که مورد توجه

تا ۲۵۰ m/min با کاهش قطر لیفچه‌ها نیز کاملاً مشهود است (شکل ۷-ب تا د).

در بررسی میدان کششی و نحوه تغییر شکل فاز پراکنده، لاکروئیکس (Lacroix) و همکاران [۴۳] نشان دادند، در نمونه‌های آمیخته پلی‌پروپیلن و اتیلن - وینیل استات (PP/EVA) و پلی‌پروپیلن و اتیل متاکریلات (PP/EMA) تولید شده در اکسترودر با نازل هذلولی شکل (حالت هم‌گرا) نیز بر اثر نیروهای کششی موجود در جریان اکسترودر لیفچه‌ها ساختار دوفازی آمیخته‌ها تشکیل می‌شوند.

افزون بر اثر قابل ملاحظه نیروهای کششی در کاهش قطر لیفچه‌ها، وینوگرادوف (Vinogradov) و همکاران [۴۴] نشان داده‌اند که افزایش نیروی کششی، در ناحیه خروج از رشته ساز، سبب افزایش یکنواختی

لیفچه‌ها شکل می‌گیرند.

- در میدان جریان کششی در هر مقدار از λ یا $K_{crit} > K$ قطره‌ها گسیخته می‌شوند.

برخی پژوهشگران معتقدند، در میدان جریان کششی، تغییرشکل بحرانی D_c ، وابستگی کمی به نسبت گرانروی اجزای آمیخته، λ ، دارد و مقادیر $D_c = 0.6$ را برای محدوده $1 = \lambda / 0.1$ و $0.2 = D_c$ را در نسبت‌های گرانروی بیشتر در محدوده $= 1.5 = \lambda$ گزارش کرده‌اند [۴۷-۴۹].

برای نحوه گسیختگی قطره‌ها در ارتباط با نسبت گرانروی اجزای آمیخته در سیالات نیوتونی چهار نوع ساز و کار گسیختگی ارائه شده است که عبارتند از [۲۱۵۰]:

- اگر $\lambda < 0.2$ باشد، قطره‌ها به شکل S درآمده و قطره‌های ریزتر از بخش انتهایی گسیخته می‌شوند.

- اگر $0.2 < \lambda$ باشد، قطره‌ها از یک مرکز شکل می‌گیرند و یک قطره تبدیل به چند قطره می‌شود.

- اگر $\lambda > 2$ باشد، قطره‌ها به شکل استوانه‌های بلند درآمده و به قطره‌های کوچک دیگر تبدیل می‌شود.

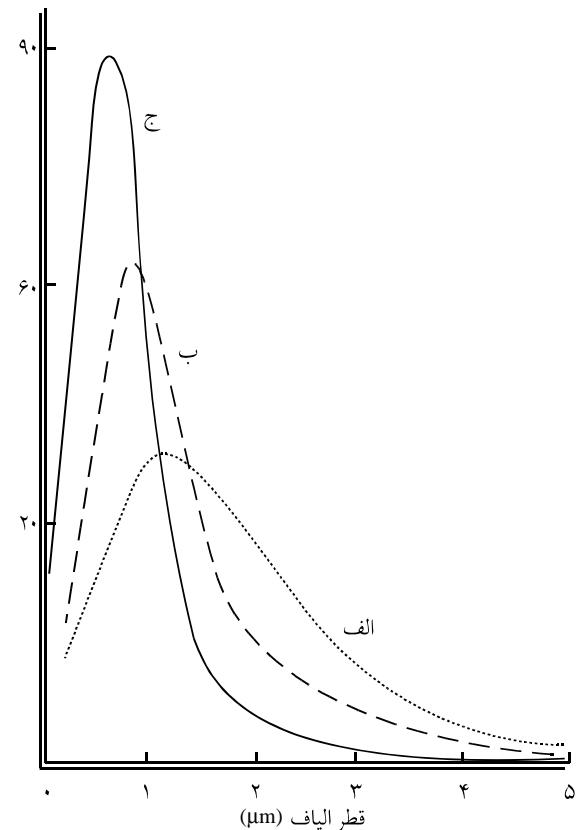
- اگر $\lambda > 2$ باشد، گسیختگی دیده نمی‌شود و قطره‌ها تغییر شکل پیدا کرده و آرایش می‌یابند.

در جدول ۱ نتایج پژوهش زیرنکو (Tsebrenco) [۵۱] روی اثر نسبت گرانروی فاز پراکنده به فاز ماتریس آمیخته پلی اکسی متیلن - کووینیل استات (POM/PECVA) در نحوه شکل گیری و ابعاد لیفچه‌های پلی اکسی متیلن نشان داده شده است. با توجه به نتایج جدول ۱ ملاحظه می‌شود، رشته‌های شامل 10^5 لیفچه با قطر $2-30$ میکرون و طول چند میلی‌متر ایجاد شده و در $\lambda = 1$ فرایند پراکنش از سایر نسبت‌های گرانروی بیشترین کارایی را دارد و مقدار بهینه نسبت گرانروی اجزا در محدوده $0.98-0.705$ است.

سوچی (Tsuiji) [۵۲] در پژوهشی اثر نسبت گرانروی اجزا در تشکیل

جدول ۱ - اثر نسبت گرانروی، λ ، در آمیخته پلی اکسی متیلن - پلی (اتیلن کووینیل استات) در تشکیل لیفچه‌های POM [۵۱].

صفحات POM	درصد وزنی POM	درصد وزنی POM	تعداد لیفچه‌ها در سطح مقطع لیفچه‌های POM	قطر لیفچه (μm)	نسبت گرانروی
۱۷	۸۳		۶۱۵۰۰	۵/۳	۰/۳۵
.	۱۰۰		۱۳۲۰۰	۴/۲	۰/۹۱
.	۱۰۰		۶۸۰۰	۵/۵	۱/۰۵
۲۰	۸۰		۴۳۰۰	۶/۲	۱/۷۰
۱/۵	۵۰		۴۴۰۰	۷/۳	۴/۱۰



شکل ۸ - نمودار توزیع فراوانی قطر لیفچه‌های ظرفی حاصل با تغییر مقدار کشش در ناحیه خروج از رشته ساز برای آمیخته POM/CPA با نسبت وزنی $80/20$ (با مجوز ناشر مرجع [۴۴]): (الف) ۲۰۰ درصد، (ب) ۵۰۰ درصد و (ج) ۱۰۰۰ درصد.

پژوهشگران مختلف [۴۶، ۲۲، ۴۶، ۱۰، ۵/۸، ۱۰، ۱۵] بوده است، در فرایند اختلاط سیالات نیوتونی تغییر شکل قطره، نسبت ازدیاد طول و گسیختگی حاصل به کمک دو عامل بدون بعد نسبت گرانروی دو جزء ماتریس و پراکنده و عدد موین λ و K کنترل می‌شود که با معادلات (۴) و (۵) ارائه شده است.

مطالعات تجربی گریس [۴۵] نشان داده است، از دو عامل مزبور امکان تغییر شکل پایدار بدون گسیختگی، به کمک عدد موین بحرانی، K_{crit} ، معین می‌شود که با عدد موین واقعی مقایسه می‌شود. با افزایش عدد موین، تغییر شکل قطره، به طور خطی با K_{crit} افزایش می‌یابد. در شرایطی که عدد موین، K ، بیشتر از عدد موین بحرانی، K_{crit} باشد، اجزا به قطره‌های ریزتر گسیخته می‌شوند. هم‌چنان، گریس عنوان کرده است که K_{crit} نه تنها به λ بلکه به ماهیت میدان جریان نیز بستگی دارد. بر این اساس [۴۵]:

۱- در میدان جریان بررشی اگر $\lambda > 4$ باشد، قطره‌ها گسیخته نمی‌شوند و

به سایر نسبت‌های گرانروی بیشتر حاصل شده است. بری (Berry) و همکاران نیز عنوان کرده‌اند، تغییر شکل پلیمر بلور مایع از قطره به لیفچه وقتی اتفاق می‌افتد که نسبت گرانروی جزء بلور مایع به گرانروی پلیمر گرماننم کمتر از یک باشد و کشش بین فازی اجزا حداقل باشد [۵۸].

کشش سطحی بین اجزای آمیخته

اغلب زوج پلیمرهای لیفی، امتزاج ناپذیری کافی نشان داده و سبب ایجاد آمیخته‌های ناهمگن با انرژی آزاد آمیخته سازی منفی می‌شوند. امکان سازگاری این آمیخته‌ها با سطح مشترک وسیع با ترکیبات واکنش دهنده یا غیر واکنش دهنده در ناحیه اشتراک و ایجاد ساختار یک‌پارچه وجود دارد.

آمیخته‌های پلیمری امتزاج ناپذیر با سطح مشترک بسیار گستردۀ شامل فاز پراکنده با قطر $100-500 \text{ nm}$ شناخته می‌شوند. این آمیخته‌ها از نقطه نظر فناوری مواد بسیار مناسبی برای تولید الیاف هستند [۵]. سازگاری آمیخته‌های ناهمگن با پارامترهایی از جمله کشش بین سطحی (انرژی) و کار چسبندگی با استفاده از معادله‌های (۱۴) و (۱۵) معین می‌شوند [۵۹].

$$w_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12} \quad (14)$$

$$w_a = \sigma_1(1 + \cos \phi) \quad (15)$$

w_a کار چسبندگی، σ_1 و σ_2 کشش سطحی اجزای ۱ و ۲، σ_{12} کشش بین سطحی و ϕ زاویه تماس قطره مایع روی سطح جامد است. معادله ساده‌ای برای کشش بین سطحی توسط گود و گریفالکو (Good and Giffalco) [۶۰] ارائه شده است:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\phi(\sigma_1\sigma_2)^{1/2} \quad (16)$$

ϕ پارامتر برهم کنش است. سطح مشترک دو فاز اغلب به عنوان فاز سوم در آمیخته‌های دوجزئی شناخته می‌شوند و ضخامت مؤثر آنها می‌تواند بین $60-100 \text{ nm}$ باشد. برهم کنش در سطح مشترک با جذب درشت مولکول‌ها (قطعات زنجیری) و آرایش یافته‌گی آنها همراه است. این برهم کنش بر چسبندگی اجزاء، ساختار آمیخته، اندازه و شکل فاز پراکنده مؤثر است و این نظریه را به وجود می‌آورد که فراورش پذیری آمیخته و خواص نهایی در مرحله مصرف (به ویژه خواص مکانیکی) نیز تحت تأثیر این برهم کنش

ساختار ماتریس - لیفچه را با تولید الیاف آمیخته پلی‌آمید ۶ و پلی‌استیرن (PA6/PS) بررسی و گزارش کرده است، در جایی که گرانروی PS بیشتر از پلی‌آمید ۶ است، حتی در شرایطی که ترکیب درصد جزء PS بیشتر از PA6 (۸۰ درصد) است (PS)، و به طور معمول فاز ماتریس PS و فاز پراکنده PA6 است، عکس این اتفاق به وجود آمده و PS فاز لیفچه‌ای را شکل داده است. برای آمیخته‌ای با نسبت وزنی ۵۰:۵۰ با گرانروی‌های یکسان، هر دو جزء تمایل به شکل‌گیری فاز ماتریس دارند.

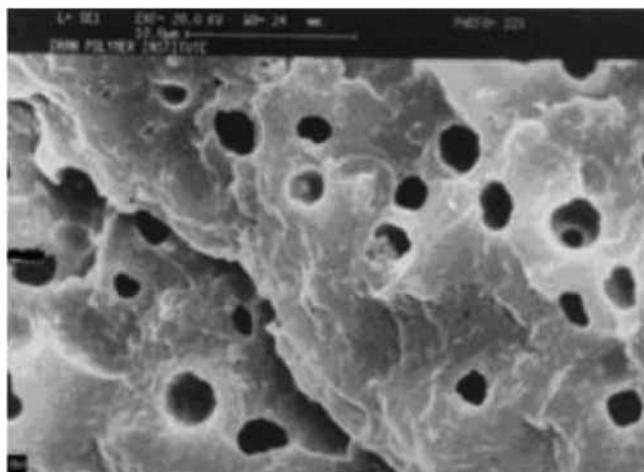
گزارش مشابه دیگری از ولایکو (Vlakko) و همکاران نیز برای آمیخته پلی‌اتیلن ترفتالات و کوپلی‌استر - اتر قطعه‌ای (PET/co-PEE) اعلام شده است که PET با وجود نسبت وزنی ۷۰ درصد نسبت به PEE، فاز لیفچه‌ای را به وجود آورده است. اگرچه گرانروی مذاب این پلیمرها اعلام نشده است، به نظر می‌رسد گرانروی مذاب کمتری در دمای ریسندگی داشته است، در حالی که دمای ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای PEE بسیار کمتر از PET بوده است [۵۳].

کراسنیکووا و دریوال (Krasnikova and Drival) ارتباط بین پارامترهای رئولوژیکی و ساختار در آمیخته‌های پلی‌اتیلن - پلی‌استیرن (HDPE/PS) را بررسی و عنوان کرده‌اند، برای مقادیر کمتر از ۳۰ درصد از HDPE و تنش برشی:

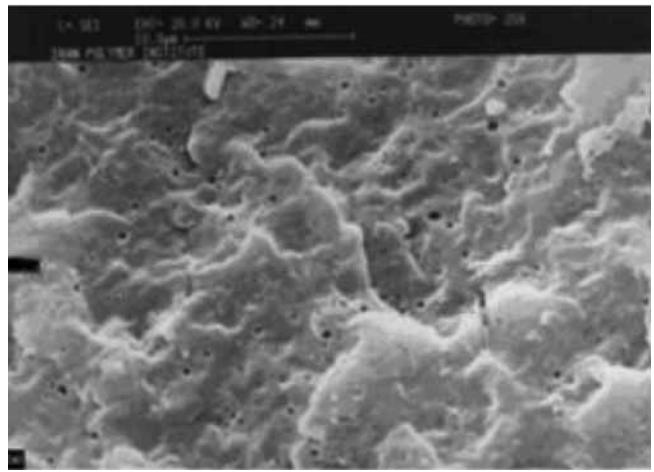
$$\sigma_{12} > \sigma_{12,C} = a\lambda^b \quad (17)$$

تا رسیدن به ناحیه شکست مذاب (melt fracture)، تشکیل لیف‌های پلی‌اتیلن مشاهده شده است، اما در $\sigma_{12,C} < 2000$ برای $\lambda \leq 0.4$ تنها قطره‌ها شکل گرفته‌اند. در معادله (۱۷) a و b مقادیر ثابت هستند و به ترکیب درصد اجزا و نوع آمیخته بستگی دارند و شاخص c نمایان گر مقداری بحرانی است [۵۴، ۵۵].

گوهرپی و همکاران [۵۶] نیز ملاحظه کردند، بر اثر افزایش گرانروی PP و به همراه آن کاهش نسبت گرانروی دو جزء، تعداد بیشتر ذرات کلوخه شده اتیلن - پروپیلن دی‌ان مونومر با اندازه کوچک‌تر در فاز ماتریس پلی‌پروپیلن تشکیل می‌شود. این پژوهشگران گسیختگی ذرات کلوخه شده و پراکنش بهتر آنها در اثر نیروی برشی حاصل از اختلاط را دلیل این موضوع و آن را عامل ایجاد ساختار پایدارتر در آمیخته عنوان کرده‌اند. هم‌چنین، بهبود خواص کششی بر اثر کاهش نسبت گرانروی اجزای آمیخته نیز گواه حصول ساختار پایدارتر آمیخته ذکر شده است. لیو (Lyo) و همکاران [۵۷] درباره اثر نسبت گرانروی اجزا عنوان کرده‌اند، هنگامی که نسبت گرانروی اجزا تقریباً ۱ است و فاز پراکنده گرانروی نزدیک به PET داشته باشد، کوچک‌ترین قطر لیفچه‌ها نسبت



(ب)



(الف)

شکل ۹ - تصاویر الکترونی از سطح الیاف آمیخته PP/PA6 شکسته شده با اسید (با مجوز ناشر مرجع [۷]): (الف) آمیخته پلی‌پروپیلن پلی‌آمید ۶ - سازگارکننده (پلی‌پروپیلن شاخه دار شده با مالیک اندیرید) با نسبت ۲۰/۷۰ ۱۰ اپس از حذف جزء پراکنده به وسیله فرمیک اسید ۹۸ درصد و (ب) آمیخته پلی‌پروپیلن - پلی‌آمید ۶ با نسبت ۲۰/۸۰ بدون حذف جزء پراکنده.

می‌افتد. با تداوم وولکانش، کشش بین سطحی افزایش می‌یابد. از این رو، در اثر وجود نیروهای برشی و جمع شدگی ذرات لاستیکی EPDM (برای رسیدن به سطح کمتر انرژی)، فاز پراکنده یکنواخت تری به وجود می‌آید [۶۴].

سازگارکننده و مقدار آن در آمیخته

سازگارسازی فرایندی است که در آن ساختار یا سطح مشترک بین فازها به کمک روش‌های فیزیکی یا شیمیایی بهبود می‌یابد. روش‌های مهم سازگارسازی عبارتند از: استفاده از حلالم مشترک، امتصاص پذیرکردن به روش ترمودینامیکی، افزودن کوپلیمر شاخه‌ای یا دسته‌ای، افزودن پلیمر عامل دار یا پلیمر واکنش‌پذیر، شاخه‌زنی یا پلیمرشدن درجا و استفاده از شبکه درهم نفوذ کرده (interpenetrated network, IPN) [۶۵, ۶۶].

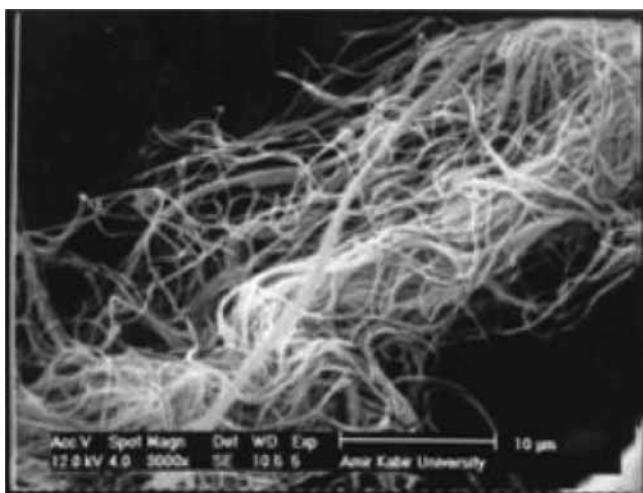
وجود سازگارکننده از پدیده به هم پیوستگی جلوگیری می‌کند و ساز و کار آن براساس کاهش کشش بین سطحی و تحرک در لایه بین سطحی است. معادلات نشان می‌دهد، کاهش گرانزوی فاز پراکنده سبب تغییر شکل آن فاز در ماتریس می‌شود. افزون بر آن، فرایند اختلاط تحت تأثیر بر هم کش سازگارکننده در لایه بین سطحی اجزای آمیخته است. اجزای کروی فاز پراکنده در شرایط برش به شکل لیفچه در می‌آید، درحالی که به سبب نیروهای سطحی و انرژی کشسان متمرکز به قطره‌های کوچک‌تر تجزیه می‌شوند و سپس فرایند تغییر شکل تکرار

است [۶۷].

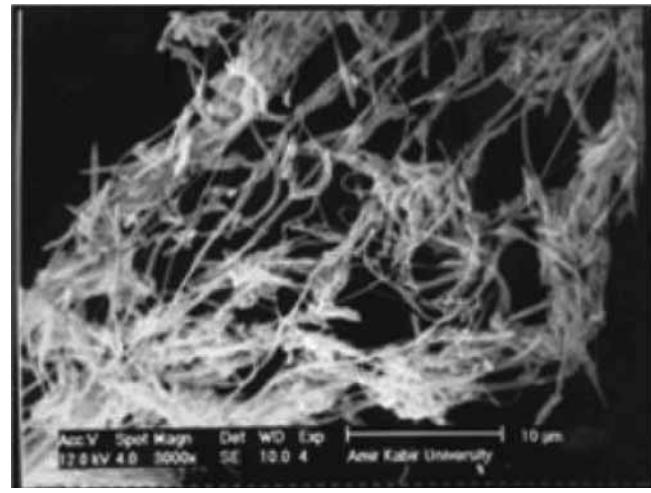
کشش سطحی سطح مشترک دو فاز به عنوان فاز مجزا با η_{12} با مقداری کمی بیان می‌شود. در حالتی که اجزا با وزن مولکولی کم به سطح مشترک مهاجرت می‌کنند، ارتباط متقابلی بین η_{12} و ضخامت سطح مشترک وجود دارد، به طوری که حاصل ضرب تغییرات ابعادی سطح مشترک و کشش بین سطحی دو جزء همواره مقداری ثابت است $\Delta l = \text{Const}(\eta_{12})$.

اکورافور (Okrafor) و همکاران [۶۳] اذعان می‌دارند، در حالتی که گرانزوی فاز پراکنده (η_d) بیشتر از گرانزوی فاز ماتریس (η_m) است و گرانزوی لایه بین سطحی (η_i) بسیار بیشتر از هر دو آنها باشد، انحراف مثبت از قانون خطی در آمیخته‌ها به وجود می‌آید. انحراف منفی زمانی به وجود می‌آید که سطح میانی (سطح مشترک) گرانزوی بسیار کمتر از فاز پراکنده و ماتریس در آمیخته‌ها داشته باشد. توضیح این که قانون خطی آمیخته‌ها در شکل ۱۱ با یک خط راست نشان داده است (معادله قانون خطی گرانزوی آمیخته‌ها $\eta_{\text{mix}} = \eta_1 \Phi_1 + \eta_2 \Phi_2$).

در اثر کشش بین سطحی اجزای آمیخته نتایج یک پژوهش روی اختلاط EPDM/PP با نسبت وزنی ۶۰/۴۰ ملاحظه شده است که اعمال نیروی برشی هنگام اختلاط اولیه دو جزء در حالت مذاب سبب می‌شود، قطره‌های فاز پراکنده کمی کشیده شده و سپس شکست و به هم پیوستگی آنها به طور هم زمان انجام می‌شود. با انجام فرایند وولکانش دینامیکی کلوجه شدن ذرات و شکست قطره‌ها، مجدداً اتفاق



(ب)



(الف)

شکل ۱۰- تصاویر الکترونی از لیفچه‌های شکل گرفته در الیاف آمیخته پلی‌پروپیلن- پلی‌آمید ۶ با سازگارکننده و بدون آن پس از حذف جزء پلی‌پروپیلن به وسیله دکاہیدرونفتالین (با مجوز ناشر مرجع [۷])؛ (الف) ۲۰/۸۰ و (ب) ۵/۲۰/۷۵ (سازگارکننده، پلی‌پروپیلن شاخه دار شده با انیدریدمالئیک).

ندارد. دلیل آن وجود برهمنش و چسبندگی بین دو فاز پلی‌پروپیلن و پلی‌آمید ۶ است که با وجود اعمال برش ثابت مقاومت بیشتری نسبت به تغییر شکل نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد، یکنواختی و کاهش اندازه فاز پراکنده در آمیخته‌های سازگار شده می‌تواند باعث افزایش مساحت سطح فاز پراکنده در تماس با ماتریس شود که به نوعه خود سبب چسبندگی بین دو فاز نیز می‌شود [۷, ۶۶].

نتایج به دست آمده توسط برخی پژوهشگران نشان داده است، سازگارکننده سبب کاهش کشش بین سطحی بین فازها شده و سبب تغییر شکل مؤثرتر قطره‌ها می‌شود. هم‌چنین، سازگارکننده می‌تواند از به هم پیوستگی فاز پراکنده (به شکل قطره یا لیفچه) جلوگیری کرده و سبب ایجاد لیفچه‌های ظریفتر شود. گواه این مدعای تولید نمونه آمیخته‌هایی است که فاز پراکنده آن نوعی پلیمر گرمانزم بلوری در حالت مایع (TLCP) است که در آن از درصدهای زیاد سازگارکننده (بیش از ۵ درصد) استفاده شده است. این امر موجب بسیار کوچک شدن قطره‌های TLCP در فاز پراکنده و نیز ایجاد قابلیت تشکیل لیفچه در آنها می‌شود [۶۷, ۶۸].

در این باره، سایر پژوهشگران نیز به کاهش مؤثر اندازه فاز پراکنده در ماتریس با افروزن مقادیر معینی از سازگارکننده اشاره کرده‌اند [۶۵, ۶۶] بنابراین، بهینه سازی مقدار سازگارکننده برای دست یابی به خواص بهتر در محصولات آمیخته‌ای بسیار مهم است.

دووال (Duvall) و همکاران اثر غلظت عامل شاخه‌ای شدن در ماده سازگارکننده را بر شکل گیری فاز پراکنده (پلی‌آمید ۶) در ماتریس

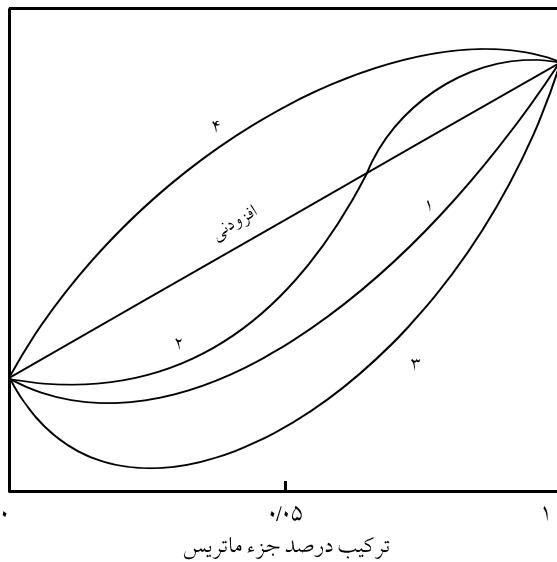
می‌شود. پدیده به هم پیوستگی، که در اثر به هم چسبیدن ذرات اتفاق می‌افتد، سبب افزایش انرژی سطحی سامانه می‌شود. تعادل بین فرایند پراکنش و به هم پیوستگی در شرایط میدان برشی سبب تشکیل اجزای فاز پراکنده به شکل لیفچه‌های تغییرشکل یافته با توزیع اندازه نسبتاً کم می‌شود [۵].

افشاری و همکاران [۷] در اختلاط پلی‌پروپیلن و پلی‌آمید ۶ (PP/PA6) نشان داده‌اند، وجود سازگارکننده در آمیخته می‌تواند در حالت افزایش ترکیب درصد فاز پراکنده (N6) مانع از افزایش قطر قطره‌های آن فاز بر اثر به هم پیوستگی شود که در شکل ۹-الف و ب مشخص است (تغییر ابعاد فاز پراکنده از حدود ۲/۷۴ به ۰/۳۲). هم‌چنین ملاحظه شده است، وجود سازگارکننده بر کیفیت و نحوه شکل گیری لیفچه‌ها نیز مؤثر است.

همان طور که در شکل ۱۰-الف نشان داده شده است، به دلیل عدم چسبندگی بین سطحی دو فاز و عدم توزیع مناسب نیروهای کششی و نقش کم اثر آنها، ساختار لیفچه‌ای به خوبی شکل نگرفته است. در حالی که با وجود سازگارکننده، لیفچه‌ها با اندازه یکنواخت و آرایش بهتری شکل گرفته‌اند (شکل ۱۰-ب) [۷].

غلظت سازگارکننده و غلظت ماده واکنش دهنده در سازگارکننده (عامل شاخه‌ای شدن) نیز از عوامل بسیار مهم در شکل گیری ساختار فاز پراکنده در ماتریس است.

در تولید الیاف آمیخته PP/PA6 به روش آزمایشگاهی گزارش شده است، مقدار کمتر از ۵ درصد سازگارکننده، اثر زیادی بر تغییر شکل



شکل ۱۱- وابستگی گرانروی به ترکیب درصد اجزا در آمیخته پلیمری (با مجوز ناشر مرجع [۷۶]).

حاصل می‌شود. در حالی که در حالت دوم ساختار لیفچه‌ای حفظ می‌شود. وجود عدم تقارن در ساختار آمیخته با غلطت کم فاز پراکنده (جزء ۱) در فاز ماتریس (جزء ۲) یا برعکس، توسط ون اونه (Van Oene) به شکل نظری برای سیالات غیرنیوتی ارائه شده است [۳۱]:

$$v_{12} = v_{120} + \left(\frac{d}{12} \right) (N_{1,1} - N_{1,2}) \quad (17)$$

که در این معادله، v_{12} کشش بین سطحی، v_{120} کشش بین سطحی پیش از اعمال تنفس، d قطر قطره در فاز پراکنده، $N_{1,1}$ کشسانی فاز پراکنده و $N_{1,2}$ کشسانی فاز ماتریس است. در این حالت مجددأ نشان داده می‌شود، کشسانی اجزا می‌تواند درکترنل نوع پراکنش با اثر بر ضریب کشش بین سطحی دینامیکی آمیخته، مؤثر واقع شود. از این‌رو، با توجه به معادله (۲۱) می‌توان عنوان کرد:

- اگر $N_{1,2} \geq N_{1,1}$ باشد، ساختار ماتریس - پراکنده و - اگر $N_{1,2} < N_{1,1}$ باشد، ساختار همپیوسته ایجاد می‌شود [۳۱].

هان (Han) به اثر کشسانی اجزای فاز پراکنده و ماتریس در نسبت گرانروی‌های مختلف اجزا بر نحوه کپسولی شدن یک جزء به وسیله جزء دیگر در زمان عبور از لوله‌ای بلند این طور اشاره دارد که [۳۸]:

برای دو سیال با نسبت گرانروی:

$$\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_m} < 1$$

(پلی‌پروپیلن) مطالعه کرده‌اند. آنها با بررسی مقادیر زیاد و کم از ایندرید در سازگارکننده پلی‌پروپیلن شاخه دار شده با ایندرید مالئیک ملاحظه کردند، استفاده از ۱ درصد سازگارکننده با غلطت زیاد ایندرید سبب ایجاد ذرات ریز (در حدود ۱ میکرون) با توزیع یکنواخت فاز پراکنده می‌شود. این در حالی است که حدود ۱۱ درصد از سازگارکننده با غلطت کم ایندرید شرایطی مشابه آن را ایجاد می‌کند [۶۹]. هم‌چنین، غلطت کم ایندرید در سازگارکننده مورد استفاده به دلیل هم‌بلورینگی (co-crystallization) با پلی‌پروپیلن چسبندگی مطلوبی دارد و سبب از دیاد طول تا پارگی بیشتر آمیخته حاصل از آن نسبت به آمیخته حاصل از به کارگیری سازگارکننده با غلطت زیاد ایندرید می‌شود. سازگارکننده با غلطت زیاد ایندرید هنگام سرد شدن به طور مجزا از پلی‌پروپیلن متبلور می‌شود، از این رو چسبندگی کمتری با پلی‌پروپیلن دارد [۷۰].

عدم استفاده از سازگارکننده اغلب نمی‌تواند منع از تشکیل ساختار لیفچه‌ای در فاز ماتریس شود. مجتهدی و همکاران [۷۱] در پژوهشی تشکیل ساختار ماتریس - لیفچه را در تولید صنعتی الیاف آمیخته پلی‌آمید ۶ و پلی‌پروپیلن (PP/PA6) بدون استفاده از سازگارکننده گزارش کرده‌اند. آنها ملاحظه کرده‌اند، نبود سازگارکننده سبب افت خواص مکانیکی این الیاف آمیخته‌ای نسبت به الیاف خالص پلی‌آمید ۶ شده است.

مشابه این نتیجه، برای الیاف آمیخته پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن سبک (PP/LDPE) نیز که هر دو جزء آن از خانواده پلی‌اوکفین‌ها هستند، توسط شوشتري و همکاران [۷۲] مشاهده شده است. این پژوهشگران اشاره کرده‌اند که عدم استفاده از سازگارکننده و به تبع آن عدم چسبندگی کافی در فصل مشترک دو جزء سبب افت استحکام الیاف آمیخته حاصل شده است.

ویسکوالاستیسیته اجزای آمیخته

استاریتا (Starita) در بررسی اثر نسبت گرانروی اجزا گزارش کرده است، در سامانه‌های با $\lambda \leq 1$ ، پراکنش ریز و یکنواخت اتفاق می‌افتد، در حالی که در $\lambda > 1$ ، ساختار غیریکنواخت ایجاد می‌شود. این پژوهشگر درباره اثر کشسانی نسبی اجزا بر بازیابی کرنش عنوان کرده است، هنگامی که نسبت گرانروی برابر با یک و کشسانی فاز پراکنده ($N_{1,1} > N_{1,2}$) بیشتر از فاز ماتریس ($N_{1,2} > N_{1,1}$) باشد [۷۳]. بازیابی کرنش فاز پراکنده انتظار می‌رود. این در حالی است که اگر کشسانی جزء ماتریس بزرگ‌تر یا برابر با فاز پراکنده باشد ($N_{1,2} \leq N_{1,1}$) این انتظار وجود ندارد. در حالت اول ساختار با توزیع اندازه غیریکنواخت در فاز پراکنده که به سمت حالت کروی تمایل دارد،

داده‌اند [۷۶,۷۷].

نتیجه جالبی که از شکل ۱۱ دریافت می‌شود، این است که کاهش گرانزوی در غلظت نسبتاً کم از فاز پراکنده (کمتر از ۱۰ درصد وزنی) می‌تواند به دلیل ایجاد ساختار دو فازی آمیخته باشد و نقطه مقابل آن افزایش گرانزوی از برهم کنش بین سطحی قوی (پیوندهای هیدرژنی)، سازگاری بیشتر، در ترکیب درصدهای مشخصی از آمیخته یا از وارونگی فاز حاصل می‌شود [۷۶].

نتایج پژوهش افشاری و همکاران [۷] روی اختلاط پلی‌پروپیلن و پلی‌آمید نشان می‌دهد که افزایش فاز پراکنده (PA6) از یک محدوده (در این پژوهش ۳۰ درصد) می‌تواند باعث نایابیاری و عدم قابلیت رسیندگی شود. در این حالت، افزایش اندازه فاز پراکنده یا کاهش شدید گرانزوی آمیخته، عامل اصلی این عدم قابلیت گزارش شده است. با افزایش فاز پراکنده (PA6) در آمیخته نیز ملاحظه شده است، تعداد لیفچه‌ها افزایش می‌یابد و لیفچه‌ها در میدان کشش حاصل از رسیندگی در جهت محور طولی آرایش یافته و اغلب در مغز لیف تمرکز می‌یابند. این پژوهشگران ذکر کرده‌اند، براساس نظر زبرنکو لیفچه‌ها در جایی که پلیمر از روزنه خارج می‌شود، شکل می‌گیرند و به طور یکنواخت در سطح مقطع لیف توزیع می‌شوند. با توجه به جدول ۲ نیز ملاحظه می‌شود، قطر لیفچه‌ها نیز با افزایش فاز پراکنده (PA6) افزایش یافته است. نتایج جالب دیگر پژوهش مزبور این است که پدیده به هم پیوستگی در قطره‌های فاز پراکنده حین فرایند اکستروژن می‌تواند در میدان کششی رسیندگی ادامه یافته و سبب افزایش بی‌حد قطر لیفچه‌ها شود که این موضوع نیز سبب ایجاد نسبت طول به قطر (L/D) بسیار کم می‌شود [۷]. این پژوهشگران [۷,۶۶] در مطالعه اثر ترکیب درصد آمیخته پلی‌پروپیلن و نایلون ۶ بر ساختار الیاف آمیخته حاصل از آنها، هر دو ساختار ماتریس - لیفچه و هم‌پیوسته را با تغییر در ترکیب درصد اجزا مشاهده کردند. ملاحظه شده است، در درصدهای بیشتر از ۳۰ درصد از جزء پلی‌آمید ۶ نیز ساختار ماتریس - لیفچه به وجود می‌آید، اما در

و نسبت کشسانی دو جزء:

$$\lambda_N = \frac{N_{1,1}}{N_{1,2}} = 1$$

سیال با گرانزوی کمتر به سمت دیواره لوله مهاجرت می‌کند و سیال دوم را کپسولی کرده و در بر می‌گیرد.

برای سامانه‌های با $\lambda_N \approx 1$ سیال با کشسانی بیشتر (سیال ۱)، سیال دوم را کپسولی کرده و در بر می‌گیرد. براساس پژوهش وايت (White) و اندو (Endo) ساز و کار دوم در تمام شرایط صادق نیست [۷۴,۷۵].

ترکیب درصد اجزای آمیخته

کاهش گرانزوی با توجه به مقادیر افزودنی به عنوان درجه‌ای از سازگاری اجزا تلقی می‌شود که متناسب با انرژی برهم کنش بین سطحی است. حالت S مانند در شکل ۱۱ که به پدیده وارونگی فاز آمیخته شناخته می‌شود، در غلظت مشخصی از فاز پراکنده به وقوع می‌پوندد. کاهش گرانزوی آمیخته هم‌چنین می‌تواند در اثر آرایش ناهمنگ اجزای تغییر شکل یافته فاز پراکنده رخ دهد [۵].

اتراکی (Utracki) وجود چهار نوع وابستگی گرانزوی به ترکیب درصد آمیخته پلیمری را نشان داده است (شکل ۱۱).

در منحنی ۱ گرانزوی فاز پراکنده بسیار بیشتر از ماتریس است و هم‌چسبی بین سطحی ضعیفی تشکیل شده است. در منحنی ۲ شکل S منحنی نشان دهنده وارونگی فاز آمیخته در یک انرژی برهم کنش بین سطحی کم است. کاهش شدید گرانزوی آمیخته نسبت به گرانزوی تک تک اجزا در منحنی ۳ برای تغییر شکل اجزای پراکنده به لیفچه‌ها دراز در حالت سیال است. انحراف مثبت در منحنی ۴ نشان دهنده هم‌چسبی بین سطحی مستحکم در لایه‌های بین سطحی یا تشکیل ساختار شبکه فازی در آمیخته است [۷۶]. برخی از پژوهشگران انواع دیگری از وابستگی خواص آمیخته به ترکیب درصد اجزا را نشان

جدول ۲ - اندازه ذرات کروی پلی‌آمید ۶ پیش از تولید الیاف و اندازه لیفچه‌های آن پس از تولید الیاف (d_w و d_n) به ترتیب متوسط وزنی و عددی قطر ذرات هستند) (با مجوز ناشر مرجع [V]).

ترکیب درصد آمیخته MA-PP/PA6/PP-g	متodo عددی قطر قطره، d _n (μm)	متodo متوسط وزنی قطر قطره، d _w (μm)	قطر لیفچه‌ها (μm)	d _w / d _n
۸۵/۱۰/۵	۰/۳	۰/۳۳	۰/۱۴	۷/۱
۷۵/۲۰/۵	۰/۳۲	۰/۳۵	۰/۲۳	۷/۰۹
۶۵/۳۰/۵	۰/۴۷	۰/۵۸	۰/۲۷	۷/۲۳
۸۰/۲۰	۲/۷۴	۲/۹	۷/۰۴	۷/۰۶

این پلیمرها فاز بین دو حالت همسان گرد و بلورهای آرایش یافته را نشان می‌دهند که به شکل مزوفاز یا فاز بلور مایع تعریف می‌شود. مزوفاز آرایش نزدیک به بلورهای جامد دارد، اما، مانند سیالی همسان گرد جریان می‌یابد. بلور مایع معمولاً در سامانه‌های پلیمری با یک پیکربندی ازدیاد طول بسیار یافته و میله مانند همراه است. برهم کنش حجمی بین این مولکول‌های سخت سبب به هم فشردنگی در شکل اجزای آرایش یافته می‌شود. زمان لازم برای استراحت مولکول‌های آرایش یافته بسیار طولانی تر از زمان استراحت مولکول‌های زنجیر انعطاف‌پذیر است، به طوری که بخش زیادی از آرایش یافتنگی در حالت جامد رخ می‌دهد. این آرایش یافتنگی مطلوب مولکول‌های TLCP باعث ایجاد خواص مکانیکی عالی در جهت آرایش یافتنگی می‌شود [۱].

TLCP‌ها در فرایندهایی که میدان جریان کششی وجود دارد، تمایل به تشکیل ساختار لیفچه‌ای دارند. کاربرد این مواد به عنوان تقویت‌کننده در کامپوزیت‌های پلیمری از اواسط دهه ۸۰ مورد توجه پژوهشگران زیادی قرار گرفته است [۴۶، ۵۸، ۶۷، ۸۲-۹۰].

مشاهده وجود لیفچه‌های توسعه یافته در ساختار آمیخته پلی‌پروپیلن TLCP در اکسترودر دویچی با مخلوط کن جریان کششی نمایان گر توان بالقوه پلیمرهای بلور مایع برای ایجاد ساختار لیفچه‌ای حتی در فرایندهایی غیر از ریستندگی الیاف است [۸۵]. البته این موضوع به خوبی روشن شده است که میدان‌های جریان کششی قوی برای ایجاد حداکثر خواص TLCP، ضروری است. درحقیقت به طور تجربی دیده شده است، تغییر شکل کششی مذاب TLCP نسبت به میدان‌های برشی قوی درآرایش یافتنگی، مؤثرترند. تغییرشکل کششی باعث به وجود آمدن درصد زیادی لیفچه می‌شود و درجه آرایش یافتنگی زیادی به وجود می‌آید که باعث بهبود بیشتر خواص مکانیکی می‌شود [۸۲، ۸۳، ۸۸-۹۰].

در لیفچه‌های TLCP که در فرایندهایی چون قالب‌گیری تزریقی به وجود می‌آیند، اثر بهینه تقویت‌کنندگی ایجاد نمی‌شود. هم‌چنین در ریستندگی الیاف به دلیل وجود نیروهای کششی بیشتر نسبت به سایر فرایندها، به طور چشم‌گیری سطح بیشتری از آرایش یافتنگی در لیفچه‌ها به وجود می‌آید [۴۶، ۸۷]. گواه این موضوع نیز نتیجه حاصل از به کارگیری TLCP تجاری به نام وکترا B950 در الیاف مذاب ریسمی شده و بسیار کشیده‌ای است که مدولی معادل ۷۵ GPa دارند، در حالی که بیشترین مدول قابل دست‌یابی در فرایند قالب‌گیری تزریقی کمتر از ۳۰ GPa است. بنابراین، فرایند ریستندگی نسبت به روش قالب‌گیری تزریقی در بهبود و توسعه تقویت‌کنندگی TLCP‌ها در تولید الیاف آمیخته‌ای ارجحیت دارد [۸۷].

ترکیب درصد ۵۰ از دو جزء پلیمری، ساختار هم‌پیوسته به وجود آمده است.

لین (Lin) و چونگ (Cheung) [۷۸] در تولید رشتہ از آمیخته PET/PP با ۲۰ درصد PET از روزنه ۲ mm به وجود ساختار سه لایه از سطح تا مرکز رشتہ اشاره کردند، که لایه اول (پوسته) با ضخامت $10 \mu\text{m}$ دارای لیفچه‌های PET و مقادیر کمی از آن در لایه دوم به شکل قطره و ناحیه مرکزی با ضخامت در حدود $800 \mu\text{m}$ دارای بیشترین درصد از اجزای PET هستند که معمولاً بزرگ‌ترند. اما، افزودن ۳۰ درصد از جزء PET به آمیخته مزبور با ایجاد به هم پیوستگی سبب تشکیل ساختار نواری در سطح رشتہ اکسترود شده و ساختار شبکه‌ای نامنظم در ناحیه مرکزی می‌شود.

مارسینسین (Marcincin) و همکاران [۷۹، ۸۰] در آخرین پژوهش‌های خود روی ترکیب درصد و خواص رئولوژیکی آمیخته‌های سه جزئی PP/(PET/PBT) بر ساختار فازی و خواص مکانیکی الیاف آمیخته این اجزا ملاحظه کردند، وجود PBT در ترکیب درصدی‌های زیادتر نسبت به PET سبب به هم پیوستگی بیشتر در اجزای امتصاص‌پذیر و PBT شده و سبب افزایش گرانروی مذاب آمیخته سه جزئی مزبور می‌شود. الیاف آمیخته حاصل، ساختار ریز‌لیفچه‌ای اجزای پلی‌استری را در بستر پلی‌پروپیلن با نسبت طول به قطر زیاد، به خوبی نشان می‌دهند. اوستاتیف (Evstatiev) و همکاران در بررسی جالب توجه به اثر سازگارکنندگی دو جزء آمیخته بر یک دیگر به ترکیب درصد خاص بدون وجود ماده سازگارکننده اشاره کردند. این پژوهشگران ملاحظه کردند، در اختلاط پلی‌اتیلن ترفتالات و پلی‌آمید ۶ (PET/PA6) با ترکیب درصد وزنی ۵۰/۵۰ به دلیل بر هم کنش شیمیایی با یک دیگر سازگار شده و در اثر اعمال کشش به نمونه آمیخته، جزء PET به شکل لیفچه در می‌آید [۸۱].

نوع پلیمر فاز پراکنده

بدون در نظر گرفتن نوع پلیمر فاز پراکنده و بر اساس مطالب پیش گفته ملاحظه شد، در میدان‌های کششی وجود شرایط مطلوب، فاز پراکنده ساختار لیفچه‌ای دارد. اما ابعاد، نظم و یکنواختی لیفچه‌ها و هم‌چنین مقدار اثرگذاری آنها بر خواص نهایی محصول با تغییر نوع پلیمر فاز پراکنده متفاوت است.

پلیمرهای گرمگارای بلور مایع (TLCPs) طبقه جدیدی از مواد هستند که در رسال‌های اخیر مورد توجه پژوهشگران صنعتی و دانشگاهی قرار گرفته‌اند. شهرت TLCP‌ها به دلیل خواص مکانیکی عالی، مقاومت شیمیایی و گرمایی، ثابت دی‌الکتریک کم و پایداری ابعادی عالی است.

برای ایجاد ساختار ماتریس - لیفچه است.

- در ایجاد لیفچه‌ها، میدان‌های کششی بسیار موثرتر از میدان‌های برشی عمل می‌کنند. علاوه بر اثر قابل ملاحظه نیروهای کششی در کاهش قطر لیفچه‌ها تأکید شده است، افزایش نیروی کششی در ناحیه خروج از رشته ساز، سبب افزایش یکنواختی طول لیفچه‌ها می‌شود. از این‌رو، وجود میدان‌های کششی در فرایند به عنوان یکی از عوامل اصلی و کنترل‌کننده ساختار لیفچه تلقی می‌شود.

- با کاهش نسبت گرانزوی فاز پراکنده به ماتریس، امکان شکل‌گیری لیفچه‌ها حتی در میدان‌های بدون کشش افزایش می‌یابد، به طوری که در نسبت گرانزوی اجزا در حدود ۱، در مقایسه با نسبت گرانزوی‌های بیشتر از ۱، کوچک‌ترین قطر لیفچه‌ها گزارش شده است. هم‌چنین مشاهده شده است، با تغییر گرانزوی اجزا، امکان وارونگی فاز ماتریس به فاز پراکنده حین فرایند تولید لیف وجود دارد. از این‌رو، نسبت گرانزوی اجزا یکی از عوامل مهم کنترل‌کننده شکل شناسی محسوب می‌شود.

- سطح مشترک دو فاز به عنوان فاز سوم در آمیخته‌های دو جزئی ساخته می‌شود. برهم‌کنش بین اجزا در سطح مشترک، برچسبندگی اجزاء، ساختار آمیخته، اندازه و شکل فاز پراکنده مؤثر است و کنترل‌کننده خواص نهایی حین مصرف است.

- سازگارکننده به سبب کاهش کشش بین سطحی فازها در تغییر شکل قطره‌ها مؤثر است و می‌تواند با کنترل و ممانعت از به هم پیوستگی فاز پراکنده، منجر به شکل‌گیری لیفچه‌های ظرفی تر شود.

- ویسکوالاستیسیته اجزا بر مقدار بازیابی کرنش فاز پراکنده در فاز ماتریس اثرگذار بوده و از عوامل کنترل‌کننده ساختار است. در این باره، ملاحظه شده است، هنگامی که کشسانی نسبی فاز ماتریس از فاز پراکنده بیشتر باشد، ساختار لیفچه‌ای تشکیل شده هم‌چنان باقی می‌ماند.

- تغییرات درصد فاز پراکنده می‌تواند با تقویت یا تضعیف پدیده به هم پیوستگی، سبب تغییر تعداد و قطر لیفچه‌ها شود.

- یکی دیگر از عوامل مؤثر در کنترل ساختار آمیخته‌ها زمان تبلور است. به طوری که زمان تبلور طولانی منجر به ساختار کروی می‌شود و اندازه این ذرات به خوبی قابل کنترل است. به منظور حفظ ساختار لیفچه‌ای، کاهش زمان تبلور با استفاده از افزایش سرعت خنک‌سازی یا کاهش سرعت برش حین تبلور پیشنهاد شده است.

- مطالعات عوامل مؤثر بر تشکیل ساختار ماتریس - لیفچه نشان می‌دهد، در میدان‌های کششی با شرایط مطلوب، فاز پراکنده ساختار لیفچه‌ای دارد، اما ابعاد، نظم و یکنواختی لیفچه‌ها و هم‌چنین مقدار اثرگذاری

وقتی فرایند اختلاط با پلیمرهای گرمانرم انجام می‌شود، مذاب TLCP معمولاً به شکل قطره‌های کروی توزیع و پراکنده می‌شود. لیفچه‌ای شدن قطره‌های TLCP و تقویت پلیمر فاز ماتریس به تغییر شکل مؤثر قطره‌های TLCP به شکل لیفچه‌های ازدیاد طول یافته بستگی دارد که سبب ایجاد ساختار ماتریس - لیفچه می‌شود. این ساختار به مقدار کرنش کششی اعمال شده، گرانزوی مذاب اجزای آمیخته، کشش بین سطحی فازها و ترکیب درصد آنها بستگی دارد. خواص کششی الیاف آمیخته تولید شده تابعی از نسبت ازدیاد طول لیفچه‌های ساخته. بنابراین، لیفچه‌ای شدن قطره‌های TLCP در تعیین خواص این الیاف بسیار مؤثرتر است [۴]. در میدان برشی، لیفچه‌ای شدن قطره‌های TLCP در حالی امکان‌پذیر است که نسبت گرانزوی فاز پراکنده (TLCP) به فاز پیوسته کمتر از ۱ و کشش بین سطحی اجزای آمیخته به مقدار حداقل باشد. قطر متوسط لیفچه‌های TLCP در مراجع مختلف در محدوده $1\text{--}5 \mu\text{m}$ گزارش شده است. نسبت ازدیاد طول لیفچه‌ها به تاریخچه فرایند و ترکیب درصد TLCP بستگی دارد [۵۸].

کین (Qin) این طور عنوان کرده است [۸۶] که افزایش طول لیفچه‌های LCP سبب کاهش قطر لیفچه‌ها و افزایش استحکام و از طرفی کاهش تنش‌های فشاری بر لیفچه‌ها و کاهش ضربی اصطکاک آنها با ماتریس پلی‌پروپیلن در الیاف کشیده شده می‌شود.

وجود پلی‌بوتیلن ترفتالات (PBT) به عنوان فاز پراکنده در الیاف آمیخته PET و PBT سبب شده است که الیاف PET با لیفچه‌های بسیار کوچک از PBT شکل‌گیرد و در اثر آن، خواص کششی و رنگ‌رزی بسیار بهتری نسبت به الیاف PET خالص به وجود آید [۷۹، ۸۰].

نتیجه‌گیری

با توجه به مطالعات ملاحظه شد، در آمیخته‌های پلیمری شکل‌های مختلفی از ساختار ماتریس - پراکنده تشکیل می‌شود که از این بین ساختار ماتریس - لیفچه اغلب در ساختار الیاف آمیخته‌ای قابل رویت است. در فرایند تولید الیاف آمیخته‌ای میدان‌های تنش برشی و کششی هم زمان وجود دارند، اما درصد قابل توجهی از این تنش‌ها به تنش‌های کششی اختصاص دارد که این نوع تنش به طور عمدۀ سبب شکل‌گیری ساختار ماتریس - لیفچه در الیاف آمیخته‌ای می‌شود. پژوهشگران عوامل مختلف و آثار آنها را بر تشکیل ساختار دوفازی آمیخته‌ها مورد مطالعه قرار داده‌اند که مهم ترین نتایج آنها به شرح زیر است:

- در بین فرایندهای شکل دهنده پلیمرها، ریسنندگی الیاف مؤثرترین روش

$N_{1,1}$	کشسانی فاز پراکنده
$N_{1,2}$	کشسانی فاز ماتریس
S	آنتروپی
T	دما
H	آنالپی
v_{12}	کشش سطحی بین دو جزء
v_{120}	کشش بین سطحی قبل از اعمال تنش
λ_N	نسبت کشسانی دو جزء
γ_E	گرادیان تغییر شکل با جریان کششی
ϕ_i	كسر یا درصد جزء i
N_1	تعداد مولکول‌های جزء اول آمیخته
N_2	تعداد مولکول‌های جزء دوم آمیخته
K	عدد مویین
η_m	گرانزوی فاز ماتریس
η_d	گرانزوی فاز پراکنده
λ	نسبت گرانزوی اجزای آمیخته
r	شعاع قطره فاز پراکنده
d	قطر قطره فاز پراکنده
$\dot{\gamma}$	سرعت برش
γ	کرنش برشی کل
B	قطر کوچک قطره فاز پراکنده
L	قطر بزرگ قطره فاز پراکنده
K_{crit}	عدد مویین بحرانی
λ_{crit}	نسبت گرانزوی بحرانی اجزا
D	قابلیت تغییر شکل
α	زاویه آرایش یافتگی قطره
D_{crit}	قابلیت تغییر شکل بحرانی
σ_{12}	تنش برشی بین دو جزء
$\sigma_{12,C}$	تنش برشی بحرانی بین دو جزء
W_a	کار چسبندگی
σ_1, σ_2	کشش سطحی اجزای ۱، ۲
σ_{12}	کشش بین سطحی دو جزء
σ_1	کشش سطحی قطره مایع

آنها بر خواص نهایی محصول تابع نوع پلیمر جزء پراکنده است. بررسی نتایج پژوهش‌های محققان مختلف نشان داد، می‌توان عوامل اثرگذار بر ساختار آمیخته‌های پلیمری را به عوامل رئولوژیکی (نسبت گرانزوی، کشش بین سطحی و خواص ویسکوالاستیک اجزا) و عوامل فرایندی (نوع میدان و شدت جریان در فرایند) دسته‌بندی کرد. این عوامل به طور مستقل یا ترکیبی بر ساختار اثر می‌گذارند. بنابراین، برای کنترل ساختار، بسته به نوع عوامل متغیر رئولوژیکی و فرایندی، می‌توان شرایط بهینه را معین و انتخاب کرد. در مطالعات انجام شده برخی از عوامل به طور مستقل یا ترکیبی جزئی و نه به طور جامع مورد مطالعه پژوهشگران قرار گرفته است. اما، با توجه به امکان وجود ترکیب‌های مختلف برای عوامل گفته شده، شرایط کنترل کننده بهینه بسیار پیچیده به نظر می‌رسد. تاکنون نیز مدل جامعی ارائه نشده است که بتواند اطلاعات لازم را برای پیش‌بینی یا کنترل ساختار آمیخته‌ها و آلبیاژها ارائه دهد. این موضوع هم‌چنان مورد توجه و علاقه پژوهشگران قرار دارد.

در مجموع می‌توان نتیجه گرفت، در فرایند مذاب‌رسی الیاف آمیخته‌ای، نحوه شکل‌گیری فاز لیفچه در جزء ماتریس و مشخصات لیفچه‌های تشکیل شده مانند، ابعاد (طول و قطر) و یکنواختی آنها و تعداد لیفچه‌ها در سطح مقطع به شدت بر خواص فیزیکی و مکانیکی اثر می‌گذارد.

در فرایند تولید الیاف آمیخته‌ای، مطالعات کمی در زمینه شکل‌گیری ساختار دو فازی و عوامل مؤثر بر آن انجام شده است. از این‌رو، پژوهشی در خصوص عوامل مؤثر بر تشکیل ساختار ماتریس - لیفچه و ارتباط آن با خواص فیزیکی - مکانیکی الیاف آمیخته‌ای طی فرایند مذاب‌رسی انجام شده که نتایج آن در مقاله جداگانه‌ای ارائه می‌شود.

اختصارات

Φ	زاویه تماش قطره مایع روی سطح جامد
Δl	ضخامت سطح مشترک
ΔG_{mix}	تغییرات انرژی آزاد گیبس
ΔS_{mix}	تغییرات آنتروپی آمیخته
ΔH_{mix}	تغییرات آنالپی آمیخته

مراجع

1. Utracki L.A., *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, Hanser, Munich, 1-356, 1989.
2. Utracki L.A., *Commercial Polymer Blends*, Chemtec, Toronto, 1-658, 1994.
3. Wilczynski k., Tyszkiewicz A. and Szymaniak Z., Modeling for Morphology Development during Single-Screw Extrusion of LDPE/PS Blend, *J. Mater. Proc. Technol.*, **109**, 320, 323, 2001.
4. Krishnaswamy R.K. and Baird D.G., *Structure Formation in Polymeric Fibres*, Salem D.R. (Ed.), Hanser, Munich, 398, 2001.
5. Marcincin A., Modification of Fiber-Forming Polymers by Additives, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 853-913, 2002.
6. Hersh S.P., *Handbook of Fiber Science and Technology: High Technology Fibers*, Lewin M. and Preston J. (Eds.), Marcel Dekker, New York, III, Part A, 1-51, 1985
7. Afshari M., Kotek R., Haghigat Kish M., Nazock Dast H., and Gupta B.S., Effect of Blend Ratio on Bulk Properties and Matrix-Fibril Morphology of Polypropylene/Nylon6 Polyblend Fibers, *Polymer*, **43**, 1331-1341, 2002.
8. Deyrail Y., Fulchiron R., and Cassagnau P., Morphology Development in Immiscible Polymer Blends during Crystallization of The Dispersed Phase under Shear Flow, *Polymer*, **43**, 3311-3321, 2002.
9. Willemse R.C., Posthuma de Boer A., Van Dam J., and Gotsis A.D., Co-continuous Morphologies in Polymer Blends: A New Model, *Polymer*, **39**, 5879-5887, 1998.
10. Utracki L.A. and Shi Z.H., Development of Polymer Blend Morphology during Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part1: Droplet Dispersion and Coalescence - A Review, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1824- 1833, 1992.
11. Wingate I.B., *Fairchild's Dictionary of Textiles*, Fairchild, New York, 6 th ed., 60, 1979.
12. Shoushtari A.M. and Tavaaei M.A., *Dictionary of Fiber Science and Technology (in Persian)*, ACECR (Branch of Amirkabir University of Technology), Tehran, 21, 2005.
13. Spruiell J.E., *Structure Formation in Polymeric Fibres*, Salem D.R. (Ed.), Hanser, Munich, 85, 2001.
14. Magat E.E. and Tanner D., Cellular Fibers via Soluble Fluid Injection, *US Pat.*, 3,329,557, 1967.
15. Crovatt L.W., Compositions Useful as Internal Antistatic Additives for Polymeric Structures, *US Pat.*, 3,388,104, 1968.
16. Magat E.E. and Sharkley W.H., Long-Term Antistatic Composition, *US Pat.*, 3,475,898, 1969.
17. Gutmann R. and Herlinger H., Structure and Dyeing Properties of High Speed Spun Polyester Blend Fibers, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **47**, 199-221, 1991.
18. Golshan Ebrahimi N., Hassan Nejad M., and Mojtabehi M.R.M., Producing Dyeable Polypropylene Fibers with Blending PP/PET, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (in Persian)*, **13**, 67-73, 2000.
19. Xiao W., Polypropylene/Poly(vinyl acetate) Blend Fiber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1023-1030, 1994.
20. Einstein A., Zur Theorie Der Brownschen Bewegung, *Ann. Phys.*, **19**, 371-381, 1906.
21. Taylor G.I., The Viscosity of a Liquid Containing Small Drops of Another Fluids, Proceedings of the Royal Society of London, Series A, *Mathematical and Physical Sciences*, **138**, 834, 41-48, 1932.
22. Elemans P.H.M., Janssen J.M.H., and Meijer H.E.H., The Measurement of Interfacial Tension in Polymer/Polymer Systems: The Breaking Thread Method, *J. Rheol.*, **34**, 1311-1325, 1990.
23. Elmendorp J.J. and Van Der Vegt A.K., A Study on Polymer Blending Microrheology: Partiv. The Influence of Coalescence on Blend Morphology Origination, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1332-1338, 1986.
24. Elmendorp J., *Mixing in Polymer Processing*, Rauvendaal C. (Ed.), Marcel Dekker, New York, 17, 1991.
25. Cox R.G., The Deformation of Drop in a General Time-dependent Fluid Flow, *J. Fluid Mech.*, **37**, 601-623, 1969.
26. Choi S.J. and Schowalter W.R., Rheological Properties of Nondilute Suspensions of Deformable Particles, *Phys. Fluids*, **18**, 420-436, 1975.
27. Gautheir F., Goldsmith H.L., and Mason S.G., Particle Motions in Non-Newtonian Media, *Rheol. Acta.*, **10**, 344-364.1971.
28. Stroeve P., Experimental Study on The Break up of Model Viscoelastic Droplets in Uniform Shear Flow, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1858-1866, 1994.
29. Flumerfelt R.W., Drop Break up in Simple Shear Fields of Viscoelastic Fluids, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **11**, 312-314, 1972.
30. Wu S., Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends: Interfacial and Rheological Effects, *Polym. Eng. Sci.*,

- 27, 335-343, 1987.
31. Van Oene H.J., Models of Dispersion of Viscoelastic Fluids in Flow, *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 448-467, 1978.
32. Rayleigh L., Capillary Phenomena of Jets, *Proceedings of the Royal Society of London*, **29**, 71-97, 1879
33. Tomotika S., On the Instability of a Cylindrical Thread of a Viscous Liquid Surrounded by Another Viscous Fluid, *Proceedings of the Royal Society of London*, Series A, Mathematical and Physical Sciences, **150**, 322-337, 1935.
34. Stone H.A., Bentley B.J., and Leal L.G., An Experimental Study of Transient Effects in The Break up of Viscouse Drops, *J. Fluid Mech.*, **173**, 131-158, 1986.
35. Ottino J.M., and Chells R., Laminar Mixing of Polymeric Liquids, a Brief Review and Recent Theoretical Developments, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 357-379, 1983.
36. Tsebrenko M.V., Yudin A.V., Ablazova T.I., and Vinogradov G.V., Mechanism of Fibrillation in the Flow of Molten Polymer Mixtures, *Polymer*, **17**, 831-834, 1976.
37. Ablazova T.I., Tsebrenko M.V., Yudin A.V., Vinogradov G.V., and Yarlykov B.V., The Rheological Properties of Molten Mixtures of Polyoxymethylene and Copolyamide, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1781-1798, 1975.
38. Han C.D. and Kim J., and Chin H.B., Rheological Investigation of Interfacial Instability in Two-Layer Flat Film Coextrusion, *Polym. Eng. Rev.*, **4**, 177-190, 1984.
39. Kim S., Hobbie E.K., Yu J.W., and Han C.C., Droplet Break up and Shear Induced Mixing in Critical Polymer Blends, *Macromolecules*, **30**, 8245-8253, 1997.
40. Goharpey F., Nazockdast H. and Katbab A.A., Relationship between the Rheology and Morphology of Dynamically Vulcanized Thermoplastic Elastomers Based on EPDM/PP, *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 84-94, 2005.
41. Goharpey F., Foudazi R., Nazockdast H., and Katbab A. A., Determination of Twin Screw Extruder Operational Conditions for the Preparation of Thermoplastic Vulcanizate Based on Batch Mixer Results, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 3840-3847, 2008.
42. Padsalgikar A.D., and Ellison M.S., Modeling Droplet Deformation in Melt Spinning of Polymer Blends, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 994-1002, 1997.
43. Lacroix C., Grmela M., and Carreau P.J., Morphological Evolution of Immiscible Polymer Blends in Simple Shear and Elongational Flows, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **86**, 37-59, 1999.
44. Vinogradov G.V., Yarlykov B.V., Tsebrenko M.V., Yudin A.V., and Ablasova T.I., Fibrillation in the Flow of Polyoxymethylene Melts, *Polymer*, **16**, 609-614, 1975.
45. Grace H.P., Dispersion Phenomena in High Viscosity Immiscible Fluid Systems and Application of Static Mixers as Dispersion Devices in Such Systems, *Chem. Eng. Commun.*, **14**, 225-277, 1982.
46. Blizard K.G., Federici C., Federico O., and Chapoy L.L., The Morphology of Extruded Blends Containing a Thermotropic Liquid Crystalline Polymer, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1442-1453, 1990.
47. Han C.D., Multiphase Flow in Polymer Processing, Academic, New York, 1981.
48. Torza S., Cox R.G. and Mason S.G., Particle Motions in Sheared Suspensions XXVII. Transient and Steady Deformation and Burst of Liquid Drops, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 2, 1972,
49. Elemans P.H.M., *Modelling of the Processing of Incompatible Polymer Blends*, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, 1-15, 1989.
50. Tsebrenko M.V., Danilova G.P., and Malkin A., Fracture of Ultrafine Fibers in the Flow of Mixtures of Non-Newtonian Polymer Melts, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **31**, 1-26, 1989.
51. Tsebrenko M.V., Rezanova N.M., and Vinogradov G.V., Rheology of Molten Blends of Polyoxymethylene and Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer and Microstructure of Extrudates as a Function of their Melt Viscosities, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 1023-1028, 1980.
52. Tsuji W., *Cellulose and Fiber Science Developments: A World View*, ACS symposium Series 50, A CS, Washington, D.C., 249-257, 1977.
53. Vlayko N. and Ohya S., Polyblend Fibers of Poly(ethylene terephthalate) and a Block Copoly(ester-ether), *Sen-i Gakkaishi*, **37**, 9-17, 1981.
54. Krasnikova N.P., Kotova E.V., Plotnikova E.-P., Zabugina M.P., Vinogradov G.V., Dreval V.E., and Pelzbauer Z., Incompatibles Rheological Laws of Self-reinforcement in Blends of Non Compatible Polymers, *Kompozicionnye Polimernye Materialy*, **21**, 37-42, 1984.
55. Dreval V.E. , Vinogradov G.V. , Plotnikova E.P. , Zabugina

- M.P., Krasnikova N.P., Kotova E.V., and Pelzbauer Z., Deformation of Melts of Mixtures of Incompatible Polymers in a Uniform Shear Field and the Process of their Fibrillation, *Rheologica Acta*, **22**, 102-107, 1983.
56. Goharpay F., Katbab A.A., and Nazockdast H., Formation of Rubber Particle Agglomerates during Morphology Development in Dynamically Crosslinked EPDM/PP Thermoplastic Elastomers. Part 1: Effects of Processing and Polymer Structural Parameters, *Rubber Chem. Technol.*, **76**, 239-252, 2003.
57. Lyoo W.S., Choi Y.G., Choi J.H., Ha W.S., and Kim B.C., Rheological and Morphological Properties of Immiscible Blends and Microfiber Preparation from the Blends, *Int. Polym. Proc.*, **4**, 269-379, 2000.
58. Berry D., Kenig S., Seigmann A., and Narkis M., The Mechanism of Skin-Core Morphology Formation in Extrudates of Polycarbonate/Liquid Crystalline Polymer Blends, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 23, 1548-1557, 1993.
59. Chen C.C. and White J.L., Compatibilizing Agents in Polymer Blends: Interfacial Tension, Phase Morphology, and Mechanical Properties, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 923-930, 1993.
60. Good R.J. and Girifalco L.A., A Theory for Estimation of Surface and Interfacial Energies. III. Estimation of Surface Energies of Solids from Contact Angle Data, *J. Phys. Chem.*, **64**, 561-565, 1960.
61. Stefanik P. and Lesny M., Surface Dyeable Modified PP BCF Yarns, *Chemiefasern /Textilindustrie*, **41**, 1173-1174, 1991.
62. Utracki L. A., Polypropylene an A-Z Reference, Dordrecht Kluwer, 1-601, 1999.
63. Okoroafor E.U., Willemaire J.P., and Agassant F., The Viscosity of Immiscible Polymer Blends: Influence of the Interphase and Deformability, *Polymer*, **33**, 5264-5271, 1992.
64. Goharpay F., Katbab A.A., and Nazockdast H., Mechanism of Morphology Development in Dynamically Cured EPDM/PP TPEs. I. Effects of State of Cure, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2531-2544, 2001.
65. Xanthos M., Young M.W., and Biesenberger J.A., Polypropylene/Polyethylene Terphthalate Blends Compatibilized through Functionalization, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 355-365, 1990.
66. Afshari M., Haghishat Kish M., Oromieh A.R., and Nazockdast H., Effect of Mixing Ratio and Compatibilizer on Rheological, Morphological and Thermal Properties of Polypropylene-Nylon 6 Alloy, *Iran. J. Polym. Sci. Tecnol. (In Persian)*, **4**, 201-210, 2002.
67. O'Donnell H.J. and Bird D.G., In Situ Reinforcement of Polypropylene with Liquid-Crystalline Polymers: Effect of Maleic Anhydride-Grafted Polypropylene, *Polymer*, **36**, 3113, 1995.
68. Kirshnaswamy R.K., Bin Wadud S.E., and Bird D.G., Influence of a Reactive Terpolymer on the Properties of in Situ Composites Based on Polyamides and Thermotropic Liquid Crystalline Polyesters, *Polymer*, **40**, 701-716, 1999.
69. Duvall J., Selliti C., Myers C., Hiltner A., and Baer E., Effect of Compatibilization on the Properties of Polypropylene/Polyamide-66 (75/25 wt/wt) Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 195-206, 1994.
70. Duvall J., Duvall J., Selliti C., Myers C., Hiltner A., and Baer E., Interfacial Effects Produced by Crystallization of Propylene-g-Maleic Anhydride Compatibilizers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 207-216, 1994.
71. Naftkeshzadeh F., Mojtabaei M.R.M., and Tavanaie M.A., Study on Physical and Structural Properties of Melt Spun Blend Polyamide6/Polypropylene Multifilament Yarn, *Proceedings of 8th Asian Textile Conference, Amirkabir University of Technology*, Tehran, 2005.
72. Mehrabli B., Shoushtari A.M., Mojtabaei M.R.M., and Khousroshahi A., Structural and Physical Properties of Filament Yarns Melt Spun from PP/LDPE Blend Before and After False Twist Texturing, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **21**, 1, 9-18, 2008.
73. Starita J.M., Microstructure of Melt Blended Polymer Systems, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 339-347, 1972.
74. White J.L., In Discussion periode during NRCC/IMRI Symposium, Polyblends 85, Boucherville, Qc, Canada, April 16-17, 1985.
75. Endo S.K., Min K., White J.L., and Kyu T., Polyethylene-Polycarbonate Blends: Interface Modification, Phase Morphology and Measurement of Orientation Development During Cast Film and Tubular Extrusion by Infrared Dichroism, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 45-53, 1986.
76. Utracki L. A., On the Viscosity-concentration Dependence of Immiscible Polymer Blends, *J. Rheol.*, **35**, 1615- 1637, 1991.
77. Bousmina M., Palierne J.F., and Utracki L.A., Modelling of

- Structured Polyblend Flow in a Laminar Shear Field, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 1049-1059, 1999.
78. Lin X. D. and Cheung W. L., Study on PET/ PP Microfibrillar Composites. I. Morphological Development in Melt Extrusion , *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 3100-3109, 2003.
79. Marcincin A., Hrvicova M., Kormendy E., Borda J., and Janick J., Polypropylene/(Polybutylene terephthalate) Blend Fibers: Phase Structure and Mechanical Properties, Fibers and Textiles in Eastern Europe, **14**, 92-97, 2006.
80. Marcincin A., Kormendy E., Hricova M., Rusnak A., and Aneja A.P., Rheological Behaviour of Polyester Blend and Mechanical Properties of the Polypropylene-Polyester Blend Fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 4222-4227, 2006.
81. Evstatieve M., Nicolov N., and Fakirov S., Morphology of Microfibrillar Reinforced Composites PET/PA6 Blend, *Polymer*, **37**, 20, 4455-4463, 1996.
82. Wang H., Lee K.W., Chong T.S., and Jaffe M., Rheology, Morphology and Properties of LCP/ Nylon 66 Composite Fibers, *Polym. Compos.*, **21**, 114-123, 2000.
83. Saengsuwan S., Limcharoen S.B., Mitchell G.R., and Olley R.H., Thermotropic Liquid Crystalline Polymer (Rodrun LC5000)/Polypropylene In Situ Somposite Silms: Rheology, Morphology, Molecular Orientation and Tensile Properties, *Polymer*, **44**, 3407- 3415, 2003.
84. Grasser W., Schmidt H.W., and Giesa R., Fibers Spun from Poly(ethylene terephthalate) Blended with a Thermotropic Liquid Crystalline Co-polyester with Non-coplanar Biphenylene Units, *Polymer*, **42**, 8517-8527, 2001.
85. Mousavi A., Nazokdast H., and Taromi F.A., Theoretical Analysis and Experimental Study on Microfibrillar Morphology Development in PP/ TLCP Blend, *Iran. Polym. J.*, **11**, 115-121, 2002.
86. Qin Y., Drawing Behavior of Polyblend Fibers from Polypropylene and Liquid Crystal Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 873-880, 1994.
87. Heino M.T., Seppala J.V., Extruded Blends of a Thermotropic Liquid Crystalline Polymer with Polyethylene Terephthalate, Polypropylene and Polyphenylene Sulfide, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 2185-2195, 1992.
88. Hong S.M., Kim B.C., Kim K.U., and Ehung I.J., Rheology and Physical Properties of Polysulfone In-Situ Reinforced with a Thermotropic Liguid - Crystalline Polyester, *Polym. J.*, **23**, 1347-1357, 1991.
89. Qin Y., Brydon D.L., Mather R.R., and Wardman R.H., Fibres from Polypropylene and Liquid Crystal Polymer (LCP) Blends : 1. Effect of LCP Concentration, *Polymer*, **34**, 1196-1201, 1993.
90. Qin Y., Brydon D.L., Mather R.R., and Wordman R.H., Fibres from Polypropylene and Liquid Crystal Polymer Blends: 2. Effect of Extrusion and Drawing Conditions, *Polymer*, **34**, 1202-1208, 1993.