



Assessment of Melt Rheological Behavior of PTT/PE and PTT/PA 12 Blends by Emulsion and Micromechanical Models

S.H. Jafari¹, H.A. Khonakdar^{*2}, M. Ehsani², and A. Asadinezhad³

1. School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran,

P.O. Box: 11155-4563, Tehran, Iran

2. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

3. Polymer Center, Faculty of Technology, Tomas Bata University, Zlin, Czech Republic

Received 30 August 2009, accepted 24 November 2009

ABSTRACT

To describe the rheological behavior of polymer blends using emulsion-based (Palierne theory) as well as micromechanical models (Coran approach), two immiscible polymeric blend systems of poly(trimethylene terephthalate) (PTT)/polyamide-12 (PA12) and PTT/polyethylene (PE) having different levels of molecular interactions were investigated as model systems. The role of interfacial interactions, viscosity ratio, composition, and shear rate were also explored with respect to the aforementioned theories. For both systems no reasonable agreement was noticed between the experimental data and Palierne model predictions, which was related to high viscosity ratio and high dispersed phase content. Nevertheless, the PTT/PE blend, having almost a zero interfacial thickness due to the absence of intermolecular interaction, exhibited a seemingly better correlation with experimental data compared to PTT/PA12 system. Moreover a better agreement between experimental and theoretical data was obtained in the blend where the viscosity of dispersed phase was higher than that of matrix. Also, in both model systems, the values predicted from Palierne were closer to empirical data at higher frequencies most likely due to breakdown in physical network structure. Coran analysis due to its micromechanical origin could give outputs in good agreement with the experimental results in both model systems.

Key Words:

rheological behavior,
polymer blends,
emulsion model,
micromechanical
model,
polyester

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: h.khonakdar@ippi.ac.ir



ارزیابی رفتار رئولوژیکی مذاب آمیخته‌های پلی تری متیلن ترفتالات- پلی اتیلن و پلی تری متیلن ترفتالات- پلی آمید ۱۲ با مدل‌های امولسیون و میکرومکانیکی

سید حسن جعفری^۱، حسین علی خنکدار*^۲، مرتضی احسانی^۲، احمد اسدی نژاد^۳

۱- تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۴۵۶۳-۱۱۵۵

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

۳- جمهوری چک، زلین، دانشگاه توماس باتا، دانشکده فنی، مرکز پلیمر

دریافت: ۸۸۶/۸، پذیرش: ۸۸۹/۳

چکیده

به منظور ارزیابی رفتار رئولوژیکی آمیخته‌های پلیمری به کمک نظریه‌های امولسیون (مدل پالیرن) و میکرومکانیکی (مدل کوران)، دو سامانه پلیمری بر پایه پلی استر (پلی تری متیلن ترفتالات) به عنوان سامانه‌های مدل انتخاب شدند. بدین منظور، آمیخته‌های حاصل از اختلاط مذاب پلی استر مزبور با یک پلیمر غیرقطبی (پلی اتیلن) و نیز آمیخته پلی استر با یک پلیمر قطبی (پلی آمید ۱۲) بررسی شدند. اثر برهم‌کنش‌های بین سطحی، نسبت گرانروی اجزا، ترکیب درصد و سرعت کرنش بر رفتار رئولوژیکی این آمیخته‌ها به کمک این مدل‌ها توضیح داده شد. داده‌های تجربی حاصل از آزمایش‌های رئولوژی و شکل‌شناسی به کمک دو مدل پالیرن و کوران بررسی شد. در هر دو سامانه مورد بررسی، مدل پالیرن انطباق قابل قبولی با داده‌های تجربی نشان نداد. این موضوع به بیشتر بودن غلظت فاز پراکنده و اختلاف زیاد گرانروی اجزا ارتباط داده شد. با این حال، تطابق بهتری در سامانه PTT/PE نسبت به سامانه PTT/PA12 مشاهده شده که این مطلب به وجود برهم‌کنش‌های بین مولکولی در سامانه PTT/PA12 و افزایش ضخامت فاز بین سطحی در آن نسبت داده شده است. هم‌چنین، مدل پالیرن در سامانه‌هایی که نسبت گرانروی فاز پراکنده به فاز پیوسته در آنها بیشتر از ۱ بوده، جوابی نزدیک‌تر به داده‌های تجربی ارائه داده است. نتایج حاصل از مدل پالیرن با داده‌های تجربی تا حدودی تطبیق خوبی در بسامدهای زیاد نشان می‌دهد که به شکست شبکه‌های فیزیکی مولکول‌ها در تنش‌های زیاد نسبت داده شده است. مدل کوران به دلیل ماهیت میکرومکانیکی آن انطباق بسیار خوبی با داده‌های تجربی برای دو سامانه مورد بررسی نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی

رفتار رئولوژیکی،

آمیخته‌های پلیمری،

مدل امولسیون،

مدل میکرومکانیکی،

پلی استر

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

رئولوژی بخشی از مکانیک محیط‌های پیوسته است. بنابراین، قوانین اساسی پیوستگی، همگن و هم‌سان بودن در روابط رئولوژیکی گنجانده شده است. در سامانه‌های چندفازی اعم از آمیخته‌ها و آلیاژهای پلیمری، این قوانین به ندرت صدق می‌کنند. رئولوژی این سامانه‌ها قوانین ویژه خود را دارد که از بسط معادلات عمومی رئولوژیکی به دست می‌آید. واضح است که تعاریف اساسی توابع رئولوژی مثل گرانشی، مدول‌های دینامیکی برشی و کامپلینانس دینامیک مشابه هستند. با این حال به دلیل اثر پارامترهای مختلف مانند غلظت، شکل‌شناسی، هندسه جریان و مقیاس زمانی نوع میدان جریان و برهم‌کنش‌های بین‌فازی، به دست آوردن رابطه‌ای بین توابع رئولوژیکی اندازه‌گیری شده و خواص توابع فیزیکی ذاتی سیال مشکل است. برای داشتن رفتار غیرنیوتنی ضروری نیست سامانه شامل مایعات غیرنیوتنی باشد، بلکه برهم‌کنش‌های قوی بین ذره‌ای که از راه اصلاح سطح تماس یا غلظت ایجاد می‌شود نیز شرایط کافی برای داشتن رفتار رئولوژیکی پیچیده تعلیق‌ها و امولسیون‌های بر پایه سیالات ساده را فراهم می‌کند. این سامانه‌ها (امولسیون‌ها و تعلیق‌ها) مدل‌های مناسبی برای بررسی رفتار رئولوژیکی آمیخته‌ها و آلیاژهای پلیمری هستند. در این سامانه‌ها رفتار جریان نه تنها با شرایط فاز بین سطحی بلکه به وسیله رفتار ویسکوالاستیک هر فاز کنترل می‌شود [۱].

پارامترهای رئولوژیکی سامانه امولسیونی علاوه بر بسامد به جزء حجمی، اندازه ذرات و شکل و توزیع اندازه ذرات فاز پراکنده، گرانشی فاز پیوسته، نسبت گرانشی فازها و دما وابسته است [۲]. مدل‌های مختلفی به منظور توصیف رفتار رئولوژیکی آمیخته‌های پلیمری در حالت دینامیکی ارائه شده است [۱۱-۳]. از جمله معروف‌ترین این مدل‌ها، مدل‌های مبتنی بر امولسیون و هم‌چنین مدل‌های میکرومکانیکی هستند که تاکنون برای ارزیابی رفتار رئولوژیکی به کمک داده‌های شکل‌شناسی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۸-۱۲]. در اغلب این گزارش‌ها، رابطه‌ای میان خواص ویسکوالاستیک با مشخصه‌های شکل‌شناسی سامانه برقرار می‌شود. بر این اساس، به منظور به کارگیری این روابط، نیاز به داده‌های تجربی رئولوژی و شکل‌شناسی به طور هم‌زمان است.

در این کار، به منظور ارزیابی رفتار رئولوژیکی آمیخته‌های پلیمری در ترکیب درصدهای مختلف به کمک یک نظریه امولسیونی (مدل پالیرن) و یک نظریه میکرومکانیکی (مدل کوران) و هم‌چنین بررسی کارایی مدل‌های مزبور، دو سامانه پلیمری بر پایه پلی‌استر (پلی‌تری متیلن ترفتالات) به عنوان سامانه مدل انتخاب شده است. سامانه اول آمیخته پلی‌استر با یک پلیمر غیرقطبی (پلی‌اتیلن) و سامانه

دوم آمیخته پلی‌استر با یک پلیمر قطبی (پلی‌آمید ۱۲) است. نتایج حاصل از داده‌های تجربی و نظری با یک دیگر مقایسه و بحث می‌شود. در این کار سعی شده است، اثر نسبت گرانشی، ترکیب درصدها و بسامد بر رفتار رئولوژیکی به کمک مدل‌های مزبور توضیح داده شود.

نظری

مدل پالیرن

یکی از نظریه‌های رئولوژیکی ارائه شده در زمینه ارزیابی رفتار دینامیکی امولسیون‌ها که بر پایه انرژی آزاد سطح تماس استوار است، مدل پالیرن [۵] است که از مدل Oldroyd [۱۹] گرفته شده است. وی مدل خود را با این فرض که فاز بین سطحی در امولسیون دارای ضخامت ناچیز است، ارائه کرده است. Jacobs و همکاران [۲۰] این مدل را به منظور استفاده از آن در زمینه رئولوژی آمیخته‌های پلیمری به شکل زیر ساده کرده‌اند:

$$G_b^* = G_m^* \frac{1 + 3 \int_0^\infty \frac{E(\omega, R)}{D(\omega, R)} v(R) dR}{1 - 2 \int_0^\infty \frac{E(\omega, R)}{D(\omega, R)} v(R) dR} \quad (1)$$

که در آن

$$E(\omega, R) = [G_d^*(\omega) - G_m^*(\omega)][19G_d^*(\omega) + 16G_m^*(\omega)] + \frac{4\alpha}{R}[5G_d^*(\omega) + 2G_m^*(\omega)] + \frac{\beta'(\omega)}{R}[23G_d^*(\omega) - 16G_m^*(\omega)] + \frac{2\beta''(\omega)}{R}[13G_d^*(\omega) + 8G_m^*(\omega)] + \frac{24\beta'(\omega)\alpha}{R^2} + 16\beta''(\omega) \frac{\alpha + \beta'(\omega)}{R^2}$$

و

$$D(\omega, R) = [2G_d^*(\omega) + 3G_m^*(\omega)][19G_d^*(\omega) + 16G_m^*(\omega)] + \frac{40\alpha}{R}[G_d^*(\omega) + G_m^*(\omega)] + \frac{2\beta'}{R}[23G_d^*(\omega) + 32G_m^*(\omega)] + \frac{4\beta''}{R}[13G_d^*(\omega) + 12G_m^*(\omega)] + \frac{48\beta'(\omega)\alpha}{R^2} + 32\beta''(\omega) \frac{\alpha + \beta'(\omega)}{R^2}$$

$$G_{par}^* = \phi_1 \cdot G_1^* + \phi_2 \cdot G_2^* \quad (5)$$

که در آن ۱ و ۲ نشان دهنده فازهای اول و دوم و G_1^* ، G_2^* ، ϕ_1 و ϕ_2 نیز به ترتیب نماینده مدول برشی مختلط فازهای اول و دوم و اجزای حجمی فازهای اول و دوم هستند. ضریب f درجه کاربری مدل موازی را نشان داده و نشان دهنده میزان پیوستگی فاز با مدول بیشتر در سامانه است، به عبارتی، اگر ساختار هم پیوسته‌ای در سامانه تشکیل شود، در این حالت، این ضریب برابر ۱ می‌شود و مدول ماده مساوی مدول مدل موازی می‌شود.

تجربی

مواد

به منظور توصیف مدول برشی دینامیکی و اتلاف آمیخته‌های پلیمری با مدل‌های رئولوژیکی ارائه شده از مواد زیر استفاده شده است: پلی‌استرآروماتیک پلی‌تری متیلن ترفتالات (PTT) با نام تجاری CORTERRA تهیه شده از شرکت Shell Chemicals، گونه CP200 با چگالی 1.33 g/cm^3 و گرانیروی ذاتی 0.9 mL/g ، پلی‌آمید ۱۲ (PA12) با نام تجاری EMS-CHEMIE محصول شرکت L25 Grilamid[®] با چگالی 1.02 g/cm^3 و متالوسن پلی‌اتیلن سبک خطی، m-LLDPE، نوع EXCEED 1023CA از شرکت Exxonmobil Chemical این پلیمر با کاتالیزور متالوسنی تهیه شده است که شاخص جریان مذاب آن بر اساس استاندارد ASTM D1238، 1 g/10 min و چگالی آن 0.923 g/cm^3 بود.

دستگاه‌ها و روش‌ها

آمیخته‌های پلی‌تری متیلن ترفتالات - پلی‌آمید ۱۲ و پلی‌تری متیلن ترفتالات - پلی‌اتیلن سبک خطی با استفاده از آمیخته‌ساز از نوع دوپیچی با نام DACA ساخت شرکت DACA Instruments در دمای 230°C ، سرعت 100 rpm و در مدت زمان 10 min تهیه شدند. چرخش پیچ‌های این آمیخته‌ساز به شکل هم‌جهت و آرایش پیچ‌ها نیز به شکل شیب‌دار (tapered) در طول دستگاه است، این نحوه قرارگیری پیچ‌ها، کارایی دستگاه را در اعمال یک تنش متغیر و مؤثر در طول اختلاط افزایش می‌دهد. پیش از انجام عملیات اختلاط، اجزای خالص در دمای 80°C به مدت 24 h در گرم‌خانه زیر جو خنثی به دقت خشک شدند تا تخریب حاصل از وجود رطوبت به حداقل برسد. این مسئله به ویژه برای پلی‌آمید ۱۲ جدی است. اندازه‌گیری‌های رئولوژیکی با استفاده از رئومتر ARES[®] ساخت

در این معادلات، $G_m^*(\omega)$ ، $G_b^*(\omega)$ و $G_d^*(\omega)$ به ترتیب مدول‌های برشی مختلط فاز پیوسته، آمیخته و فاز پراکنده است. $v(R)$ تابع توزیع اندازه ذرات فاز پراکنده و α ، ω و R به ترتیب تنش بین سطحی، بسامد زاویه‌ای و شعاع ذره هستند. β' و β'' پارامترهای ماده‌اند و به ترتیب نشان‌گر مدول برشی و مدول انبساطی سطح تماس هستند. با فرض باریک بودن توزیع پراکندگی ذرات و این که خواص ویسکوالاستیک در محدوده بسامد مورد نظر خطی باقی می‌ماند و هم‌چنین تنش بین سطحی مستقل از مقدار تغییر شکل و تغییر مساحت سطح تماس باشد، معادله ساده شده‌ای از (۱) به دست می‌آید [۶]:

$$G_b^* = G_m^* \frac{1 + 3 \sum_i \phi_i H_i(\omega)}{1 - 2 \sum_i \phi_i H_i(\omega)} \quad (2)$$

که در آن:

$$H_i(\omega) = \frac{\left[(4\alpha / R_i)(2G_m^*(\omega) + 5G_d^*(\omega)) + (G_d^*(\omega) - G_m^*(\omega))(16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)) \right]}{\left[(40\alpha / R_i)(G_m^*(\omega) + G_d^*(\omega)) + (2G_d^*(\omega) + 3G_m^*(\omega))(16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)) \right]}$$

ϕ_i جزء حجمی ذره i ام با شعاع R_i است. روش محاسبه بدین ترتیب است که با فرض کروی بودن ذرات، حجم کره با شعاع R_i محاسبه شده و به مجموع حجم تمام قطره‌های کروی موجود در زیر نمودار تقسیم می‌شود. نتیجه نیز در جزء حجمی فاز پراکنده ضرب می‌شود.

مدل کوران

یکی از مدل‌های میکرومکانیکی موجود مدل معروف به مدل کوران [۷] است که در حقیقت بر پایه قانون اختلاط قرار دارد. این مدل، مدول‌های دینامیکی امولسیون‌ها را ترکیبی از مدل‌های موازی و متوالی می‌داند. از این روش به منظور توصیف ارتباط میان رفتار ویسکوالاستیک خطی و شکل‌شناسی استفاده می‌شود. شکل ریاضی این مدل به ترتیب زیر نوشته می‌شود:

$$G_{coran}^* = f \cdot G_{par}^* + (1-f) G_{ser}^* \quad (3)$$

$$G_{ser}^* = \left[\frac{\phi_1}{G_1^*} + \frac{\phi_2}{G_2^*} \right]^{-1} \quad (4)$$

جدول ۱ - مشخصه‌های شکل شناسی نمونه‌های PTT/PA12.

| نسبت گرانروی فاز پراکنده به پیوسته در شدت برش صفر | شعاع متوسط عددی R_d (μm) | جزء حجمی ϕ_d | نمونه PTT/PA12 |
|---|---|-------------------|----------------|
| ۱۴/۹۰ | ۰/۴۷ | ۰/۰۵۳ | ۷۵/۲۵ |
| ۰/۰۷ | ۰/۴۱ | ۰/۲۰۲ | ۲۵/۷۵ |

بیشتر از ۱ شده و شکست قطره‌های پلی‌آمید ۱۲ به سختی رخ می‌دهد. شعاع متوسط عددی ذرات فاز پراکنده، R_d ، در درصد‌های مختلف بر اساس نرم افزار پردازش گر تصویر دستگاه SEM به دست آمده و مقادیر آن در جدول ۱ داده شده است (ذرات تک اندازه‌ای فرض شده‌اند). از مقایسه اعداد مربوط به شعاع متوسط عددی ذرات فاز پراکنده می‌توان دریافت که اندازه ذرات در سامانه‌ای که فاز پلی‌آمید ۱۲ تشکیل فاز پیوسته می‌دهد، کوچک‌تر است، نسبت به سامانه مشابهی که در آن PTT فاز پیوسته است [۱۵].

نتایج ذکر شده در این بخش در ارتباط با اثر ترکیب درصد و نسبت گرانروی فازها بر شکل شناسی آمیخته‌های PTT/PA12 با نتایج حاصل از مطالعات پژوهش گرانی هم چون [۲۱] Dharaiya، [۲۲] Samios و [۲۳] Chiou هم‌خوانی دارد که در زمینه بررسی اثر این سه عامل بر مشخصه‌های شکل شناسی روی آمیخته‌های مشابه (PBT/PA6، PET/PA6 و PBT/PA6) گزارش کرده‌اند.

پس از به دست آوردن اطلاعات اندازه ذرات فاز پراکنده و توزیع ذرات آن به کمک داده‌های شکل شناسی و هم‌چنین اطلاعات رئولوژیکی پلی‌تری متیلن ترفتالات - پلی‌آمید ۱۲، تطبیق این داده‌ها با مدل مزبور به کمک نرم افزار $\text{Matlab}^{\text{®}}$ انجام شد. نتایج بهترین تطبیق در شکل‌های ۱ و ۲ برای دو ترکیب درصد مختلف آمده است. لازم به توضیح است، برای انجام محاسبات در حدود ۵۰ ذره در هر ریزنمودار مورد بررسی قرار گرفت.

در شکل ۱ نتایج حاصل از مدل پالیرن به همراه داده‌های تجربی برای آمیخته PTT/PA12 ۲۵/۷۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تطبیق خوبی میان داده‌ها به دست نمی‌آید، مگر در بسامدهای زیاد که دلیل آن شکست شبکه‌های فیزیکی مولکول‌ها در تنش‌های زیاد است. منظور از شبکه‌های بین مولکولی همان شبکه‌های فیزیکی موقت تشکیل شده به دلیل آثار نیروهای بین مولکولی است که در واقع شامل پیوندهای هیدروژنی، برهم‌کنش‌های دوقطبی - دوقطبی، برهم‌کنش‌های Keelson و نیروهای لاندن است. کاملاً محتمل است، زیر نیروهای

شرکت Rheometric Scientific انجام شد. این رئومتر از نوع صفحات موازی با روش اندازه‌گیری نوسانی (دینامیکی) و قطر صفحات ۲۵ mm بود. برای انجام این آزمایش، نمونه‌ها به شکل دانه‌های جامد در فضای بین دو صفحه رئومتر با دهانه ۵۵ mm قرار داده شدند. نمونه‌ها در ابتدا در معرض آزمون پویش کرنش قرار گرفتند تا ناحیه ویسکوالاستیک خطی برای هر نمونه معین شود، سپس اندازه‌گیری‌ها به شکل پویش بسامد انجام شد. ناحیه ویسکوالاستیک خطی ناحیه‌ای از کرنش است که در محدوده آن، پاسخ سامانه به طور خطی باقی می‌ماند. بسامد در محدوده ۱۰۰-۰/۱ rad/s بررسی شده است.

برای بررسی شکل شناسی، نمونه‌ها در نیتروژن مایع شکسته و به کمک لایه‌ای نازک از طلا پوشانده شدند. سپس، سطوح شکست به کمک میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) نوع S-۳۶۰ ساخت شرکت Cambridge Instruments مشاهده و به کمک نرم‌افزار ویژه مربوط به همین دستگاه تحلیل شد. به منظور تعیین اندازه ذرات فاز پراکنده از SEM به عنوان ابزار مشاهده مستقیم استفاده شد. هم‌چنین، با استفاده از نرم‌افزار مناسب پردازش گر تصویر (image analysis software) که معمولاً به دستگاه SEM متصل است، می‌توان قطر ذرات فاز پراکنده را محاسبه کرد و توزیع پراکندگی آنها را نیز به دست آورد.

نتایج و بحث

ارزیابی رفتار رئولوژیکی با مدل پالیرن

به منظور ارزیابی رفتار رئولوژیکی سامانه پلیمری به کمک مدل پالیرن نیاز به دریافت اطلاعات شکل شناسی آن سامانه به کمک SEM و تحلیل آن به کمک نرم‌افزار پردازش گر تصویر است.

نتایج تصاویر مربوط به شکل شناسی سطح شکست نمونه‌های PTT/PA12 نشان می‌دهد، این سامانه دارای شکل شناسی از نوع قطره‌ای است که دلالت بر امتزاج ناپذیر بودن سامانه دارد. هم‌چنین نتایج نشان می‌دهد، اندازه ذرات در فاز غنی از PA12 به طور متوسط نسبت به سامانه فاز غنی از PTT کوچک‌تر است. علت آن به نسبت گرانروی آمیخته‌ها باز می‌گردد. از آن‌جا که اطلاعات این بخش در جای دیگر گزارش شده است (جدول ۱) از تکرار آن خوداری می‌شود [۱۵]. در نمونه‌ای که پلی‌آمید فاز پیوسته است، نسبت گرانروی فاز پراکنده به فاز پیوسته کمتر است، بنابراین نیروهای گرانروی به نیروهای بین سطحی غالب شده و شکست قطره‌ها به سهولت انجام می‌شود. در حالی که در نمونه‌ای که پلی‌استر (PTT) فاز پیوسته است، نسبت گرانروی

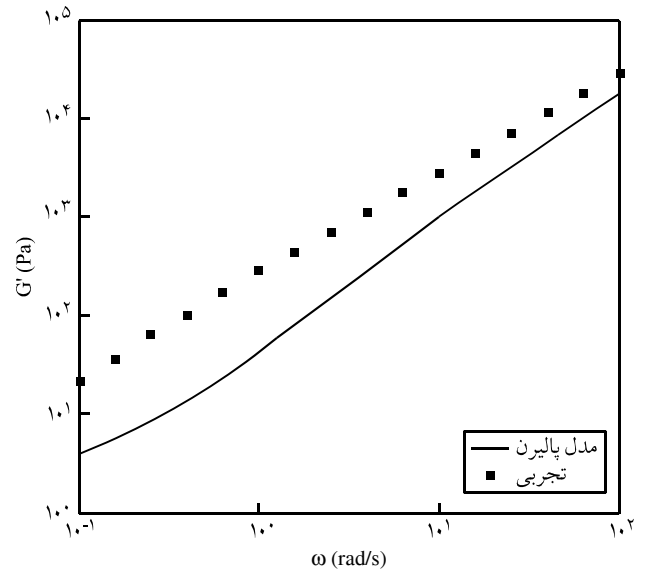
در نواحی سرعت‌های برشی زیاد می‌شود.

در شکل ۲ نتایج مربوط به ترکیب درصد ۷۵/۲۵ مشاهده می‌شود که نسبت به ۲۵/۷۵ از تطبیق بهتری برخوردار است. در بعضی از مراجع ذکر شده است، به کمک مدل پالیرن نمی‌توان رئولوژی سامانه‌های حاوی بیش از ۱۰٪ وزنی جزء پراکنده به طور قابل قبول مدل کرد [۲۰، ۲۴]. بنابراین، عدم توانایی این مدل در نشان دادن رفتار رئولوژیکی سامانه‌های PTT/PA12 ۷۵/۲۵ و PTT/PA12 ۲۵/۷۵ می‌تواند به این مطلب مربوط شود. توضیح این نکته ضروری است که دیده شده این مدل برای سامانه‌هایی بهتر جواب می‌دهد که در آن گرانروی اجزا نزدیک به یک دیگر است. به عبارت دیگر، نسبت گرانروی اجزا اختلاف زیادی تا ۱ ندارد [۲۲، ۲۵]. در سامانه‌های با اختلاف گرانروی زیاد بین اجزا، به کمک این مدل نمی‌توان به رفتار سامانه را به طور صحیح پیش بینی کرد [۲۶].

ظاهر مدل پالیرن در سامانه‌هایی که نسبت گرانروی در آنها بیشتر از ۱ است (PTT/PA12 ۷۵/۲۵) جوابی نسبتاً نزدیک‌تر به داده‌های تجربی ارائه می‌دهد. این امر از مقایسه نمودارهای مربوط به دو سامانه PTT/PA12 ۷۵/۲۵ و PTT/PA12 ۲۵/۷۵ نیز آشکار می‌شود. با دقت در منحنی‌های مربوط به مدل می‌توان دریافت که در بسامدهای کم یک ناحیه تقریباً مسطح پدیدار می‌شود. این رفتار، مشخصه مدل پالیرن است و در حقیقت به این نکته باز می‌گردد که منحنی مدول برشی بسیاری از امولسیون‌های پلیمری در بسامدهای کم، بخشی تقریباً مسطح نشان می‌دهد که به پدیده‌های بین سطحی مربوط می‌شود. متأسفانه در این کار، به دلیل محدودیت‌های موجود در دستگاه رئومتر، بسامدهای کمتر از ۰/۱ rad/s بررسی نشده‌اند. بنابراین، نمی‌توان به طور دقیق، احتمال وجود چنین ناحیه خاصی را در این محدوده در آمیخته مورد بحث نادیده گرفت. برای بررسی کارایی مدل پالیرن در ارزیابی رفتار رئولوژیکی آمیخته‌های پلیمری، آمیخته پلی‌تری متیلن ترفتالات - پلی اتیلن (PTT/PE) نیز مطالعه شد. به طور مشابه قطر ذرات فاز پراکنده و جزء حجمی آنها در این سامانه نیز به دست آمد که نتایج آن در جدول ۲ آورده

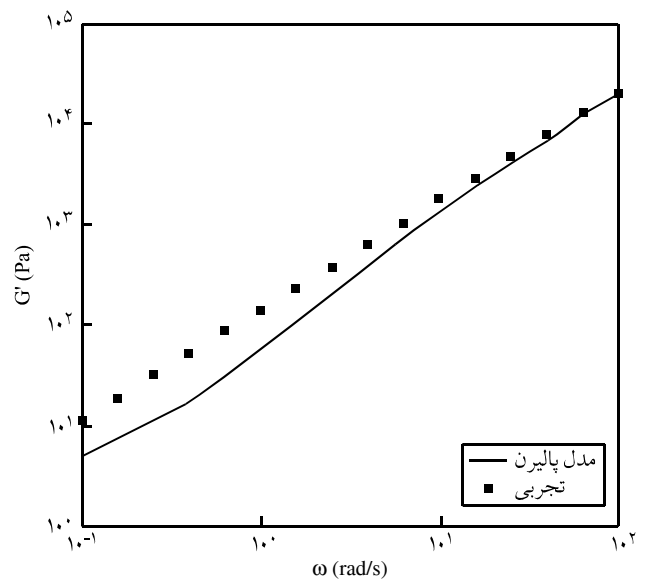
جدول ۲ - مشخصه‌های شکل‌شناسی نمونه‌های PTT/PE.

| نمونه PTT/PE | جزء حجمی Φ_d | شعاع متوسط عددی R_d (μm) | نسبت گرانروی فاز پراکنده به زمینه در شدت برش صفر |
|--------------|-------------------|---|--|
| ۷۵/۲۵ | ۰/۳۲ | ۰/۹۹ | ۵/۷۳ |
| ۲۵/۷۵ | ۰/۱۹ | ۰/۳۳ | ۰/۰۲ |

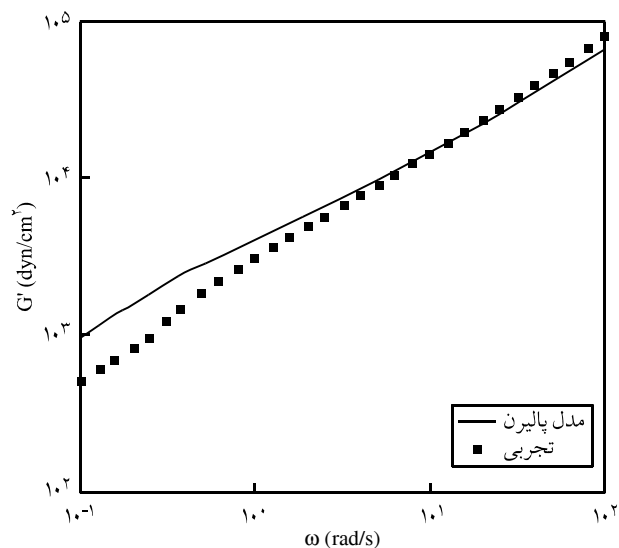


شکل ۱ - مقایسه داده‌های تجربی مدول برشی ذخیره با داده‌های حاصل از مدل پالیرن برای سامانه با زمینه پلی‌آمید ۱۲ (PTT/PA12 ۲۵/۷۵).

برشی، به ویژه در تنش‌های زیاد، شبکه‌های مزبور شکسته شده و در نتیجه اثر مثبت فصل مشترک در تقویت مدول آمیزه، از بین برود. از آن جا که انحراف بین داده‌های تجربی و داده‌های حاصل از مدل پالیرن ناشی از فصل مشترک است، بنابراین شکسته شدن شبکه‌ها باعث هم خوانی بهتر بین داده‌های تجربی و داده‌های حاصل از مدل پالیرن به ویژه



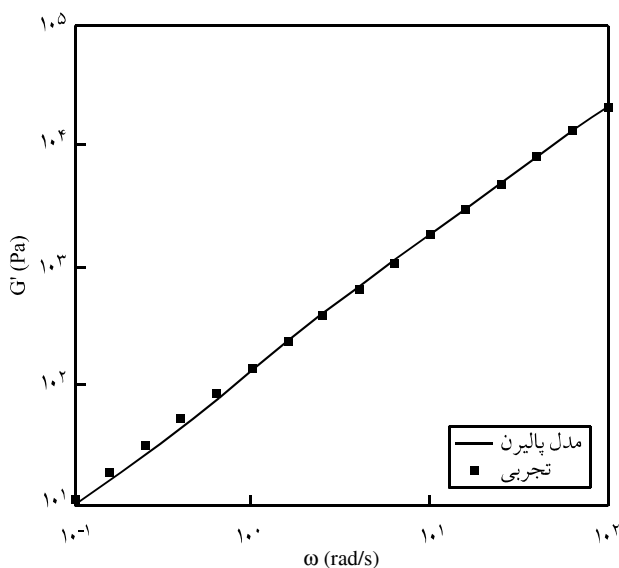
شکل ۲ - مقایسه داده‌های تجربی مدول برشی ذخیره با داده‌های حاصل از مدل پالیرن برای سامانه با زمینه PTT (PTT/PA12 ۷۵/۲۵).



شکل ۴- مقایسه داده‌های تجربی مدول برشی ذخیره با داده‌های حاصل از مدل پالیرن برای سامانه با زمینه PTT (PTT/PE ۷۵/۲۵).

سطح تماس و مشخصه‌های بین‌فازی سامانه اطلاعات کمی نسبت به مدل پالیرن ارائه می‌دهد. این مدل به ویژه برای رئولوژی الاستومرهای گرمانرم مطالعه شده است و به خوبی رفتار این نوع سامانه‌ها را پیش‌بینی می‌کند [۲۴].

به طور مشابه برای سامانه PTT/PE ۷۵/۲۵ مدل کوران توافق خوبی با داده‌های تجربی نشان می‌دهد که در شکل ۶ نشان داده شده است.

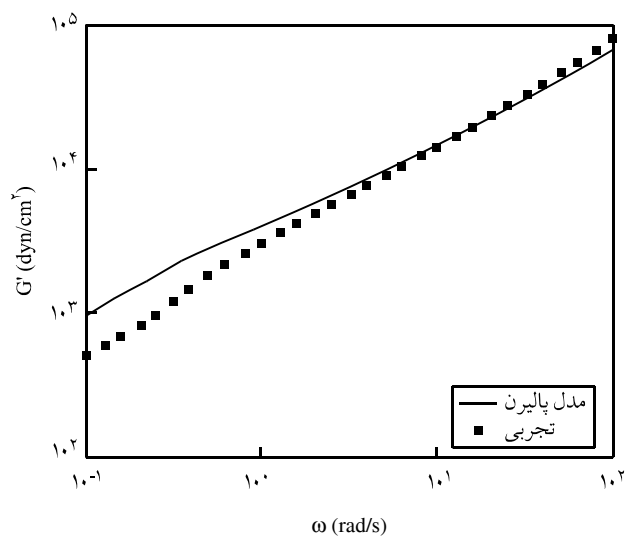


شکل ۵- مقایسه داده‌های تجربی مدول برشی ذخیره با داده‌های حاصل از مدل کوران برای سامانه (PTT/PA12 ۷۵/۲۵).

شده است. پس از به دست آوردن اطلاعات اندازه ذرات فاز پراکنده به کمک داده‌های شکل‌شناسی و هم‌چنین اطلاعات رئولوژیکی PTT/PE، تطبیق این داده‌ها با مدل مزبور انجام شد. نتایج بهترین تطبیق برای سامانه غنی از PTT و هم‌چنین برای سامانه غنی از PE به ترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود همانند سامانه قبلی، در این مورد نیز تطبیق خوبی میان داده‌ها به دست نمی‌آید مگر در بسامدهای زیاد که دلیل آن شکست شبکه‌های فیزیکی مولکول‌ها در تنش‌های زیاد است.

ارزیابی رفتار رئولوژیکی با مدل کوران

شکل ۵ مقایسه‌ای بین داده‌های تجربی و داده‌های حاصل از مدل کوران برای سامانه PTT/PA12 را با ترکیب درصد ارائه می‌دهد. این مدل در مقایسه با مدل پیشین، تطبیق بسیار خوبی با داده‌های تجربی نشان می‌دهد. مقدار f برای این سامانه برابر ۰/۵۵ به دست می‌آید که بر اساس تعریف f منطقی به نظر می‌رسد. در حقیقت با افزایش مقدار فاز با مدول بیشتر در آمیخته (نایلون-۱۲) باید بزرگی این ضریب نیز افزایش یابد که چنین روندی هم مشاهده می‌شود. لازم به توضیح است، برای ترکیب درصد دیگر (۲۵/۷۵) به دلیل آن که فاز با مدول بیشتر فاز پیوسته است و مقدار f بزرگ‌تر از ۱ می‌شود، نمی‌توان از این مدل استفاده کرد. اگر چه با این مدل نمی‌توان به توصیف ارتباط میان خواص ویسکوالاستیسیته خطی آمیخته‌های پلیمری و شکل‌شناسی آنها پرداخت، ولی درباره



شکل ۳- مقایسه داده‌های تجربی مدول برشی ذخیره با داده‌های حاصل از مدل پالیرن برای سامانه با زمینه PE (PTT/PE ۲۵/۷۵).

بین سطحی در سامانه امولسیون‌دارای ضخامت ناچیز است، بنا شده است. از این رو، در سامانه PTT/PA به علت وجود برهم‌کنش‌های بین مولکولی ناشی از گروه‌های استری با آمیدی، تا حدودی دارای سازگاری بهتری نسبت به سامانه PTT/PE است که این امر موجب افزایش ضخامت فاز بین سطحی در این سامانه می‌شود. بنابراین، تطابق خوبی بین داده‌های تجربی و مدل پالیرن مشاهده نمی‌شود. اما، در سامانه PTT/PE به علت عدم سازگاری اجزای آمیخته و افزایش تنش بین سطحی، فاز بین سطحی دارای ضخامت بسیار کمی است که این امر موجب تطابق بهتر نتایج تجربی و نظری در این سامانه در مقایسه با سامانه PTT/PA می‌شود.

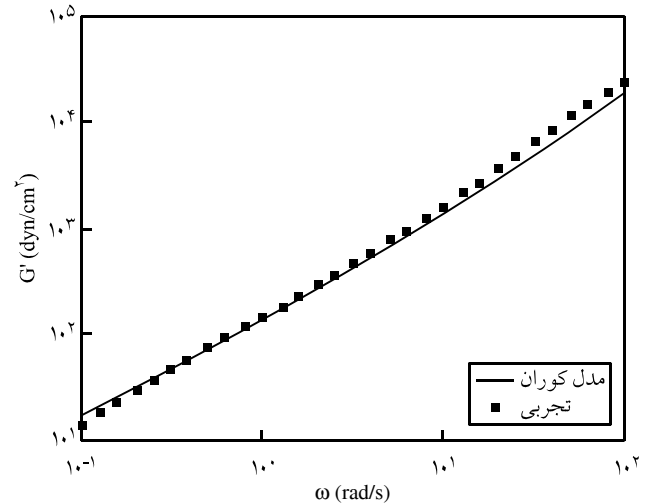
نتیجه‌گیری

در این پژوهش انطباق داده‌های شکل‌شناسی و رئولوژیکی با نتایج نظری حاصل از مدل‌های پالیرن و کوران برای دو سامانه PTT/PA و PTT/PE بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که در هر دو سامانه، مدل پالیرن انطباق قابل قبولی با داده‌های تجربی نشان نداده‌اند. این موضوع به بیشتر بودن غلظت فاز پراکنده و اختلاف زیاد گرانروی اجزا ارتباط داده شده است. با این حال تطابق بهتری در سامانه PTT/PE نسبت به سامانه PTT/PA مشاهده شده که این مطلب به وجود برهم‌کنش‌های بین مولکولی در سامانه PTT/PA و افزایش ضخامت فاز بین سطحی در آن نسبت داده شده است. هم‌چنین مدل پالیرن، در سامانه‌هایی که نسبت گرانروی فاز پراکنده به فاز پیوسته در آنها بیشتر از ۱ بود، جوابی نزدیک‌تر به داده‌های تجربی ارائه داده است. نتایج حاصل از مدل پالیرن با داده‌های تجربی تا حدودی تطبیق خوبی در بسامدهای زیاد نشان می‌دهد که این موضوع به شکست شبکه‌های فیزیکی مولکول‌ها در تنش‌های زیاد نسبت داده می‌شود.

مدل کوران انطباق بسیار خوبی با داده‌های تجربی برای هر دو سامانه مورد بررسی نشان می‌دهد که دلیل آن به ماهیت میکرومکانیکی مدل مزبور وابسته است.

مراجع

1. Utracki L.A., *Polymer Blends Handbook*, Kluwer Academic, Netherlands, Chap. 17, 449-546, 2003.
2. Dealy J.M. and Larson R.G., *Structure and Rheology of Molten Polymers: from Structure to Flow Behavior and Back Again*,



شکل ۶- مقایسه داده‌های تجربی مدول برشی ذخیره با داده‌های حاصل از مدل کوران برای سامانه (PTT/PE ۷۵/۲۵).

علت توافق خوب مدل کوران با داده‌های تجربی به فرضیاتی باز می‌گردد که این مدل بر اساس آن بنیان نهاده شده است. به عبارت دیگر، اساساً مدل کوران یک رویکرد پدیده‌ای برای ارزیابی مدول آمیخته‌های پلیمری دارد. این مدل با در نظر گرفتن حد بالا و پایین برای مدول به شکل ترکیبی خطی از مدل‌های موازی و متوالی بنا شده است. بر همین اساس آن را مدل میکرومکانیکی می‌نامند. از طرفی بر خلاف مدل پالیرن، مدل کوران تک پارامتری است که اثر تنش بین سطحی، اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات در آن در نظر گرفته نمی‌شود. به همین دلیل وقتی که داده‌های تجربی با مدل کوران تحلیل و ارزیابی می‌شوند، هم‌خوانی و ارتباط بهتری نسبت به مدل پالیرن به دست می‌آید. بنابراین، مدل کوران مدل مناسب‌تری برای ارزیابی رفتار رئولوژیکی آمیخته‌های پلیمری امتزاج ناپذیر است.

با استفاده از مدل کوران، فقط می‌توان تقریبی از میزان پیوستگی فازی در آمیخته پلیمری به دست آورد. در حالی که مدل پالیرن اطلاعات جزئی‌تری در باره فصل مشترک آمیخته پلیمری می‌دهد. از طرفی همان‌طور که قبلاً بیان شد، مدل پالیرن با این فرض که فاز

Carl Hanser Verlag, Munich, Chap. 5, 131-192, 2006.

3. Lacroix C., Girmela M., and Carreau P.J., Relationships between Rheology and Morphology for Immiscible Molten Blends of Polypropylene and Ethylene Copolymers Under Shear Flow, *J.*

- Rheol.*, **42**, 41-62, 1998.
4. Lacroix C., Aressy M., and Carreau P.J., Linear Viscoelastic Behavior of Molten Polymer Blends: A Comparative Study of the Palierne and Lee and Park Models, *Rheol. Acta*, **36**, 416-428, 1997.
 5. Palierne J.F., Linear Rheology of Viscoelastic Emulsions with Interfacial-tension, *Rheol. Acta*, **29**, 204-214, 1990.
 6. Graebing D., Müller 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.
 7. Coran A.Y. and Patel R.J., Predicting Elastic Moduli of Heterogeneous Polymer Compositions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 3005-3016, 1976.
 8. Gramespacher H. and Meissner J., Interfacial-tension between Polymer Melts Measured by Shear Oscillations of their Blends, *J. Rheol.*, **36**, 1127-1141, 1992.
 9. Choi S.J. and Schowalter W.R., Rheological Properties of Nondilute Suspensions of Deformable Particles, *Phys. Fluids*, **18**, 420-427, 1975.
 10. Bousmina M., Bataille P., Sapieha S., and Schreiber H.P., Comparing the Effect of Corona Treatment and Block-copolymer Addition on Rheological Properties of Polystyrene Polyethylene Blends, *J. Rheol.*, **39**, 499-517, 1995.
 11. Brahimi B., Ait-Kadi A., Aiji A., Jeone R., and Fayt R., Rheological Properties of Copolymer Modified Polyethylene Polystyrene Blends, *J. Rheol.*, **35**, 1069-1091, 1991.
 12. Khonakdar H.A., Jafari S.H., Yavari A., Asadinezhad A., and Wagenknecht U., Rheology, Morphology and Estimation of Interfacial Tension of LDPE/EVA and HDPE/EVA Blends, *Polym. Bull.*, **54**, 75-84, 2005.
 13. Jafari S.H., Yavari A., Asadinezhad A., Khonakdar H.A., and Böhme F., Correlation of Morphology and Rheological Response of Interfacially Modified PTT/m-LLDPE Blends with Varying Extent of Modification, *Polymer*, **46**, 5082-5093, 2005.
 14. Yavari A., Asadinezhad A., Jafari S.H., Khonakdar H.A., Ahmadian S., and Böhme F., Linear Viscoelastic Characteristics of Poly(trimethylene terephthalate)/Polycarbonate Blends in the Melt State, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 1091-1096, 2005.
 15. Asadinezhad A., Yavari A., Jafari S.H., Khonakdar H.A., and Böhme F., Description of the Dynamic Moduli of Poly(trimethylene terephthalate)/Polyamide-12 Blends in Molten State, *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 1401-1407, 2005.
 16. Zhang Y., Wu D., Zhang M., Zhou W., and Xu C., Effect of Steady Shear on the Morphology of Biodegradable Poly(ω -Caprolactone)/Polylactide Blend, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 2293-2300, 2009.
 17. Krisztina A., Vincze M., and Alois S., Characterization of Phase Morphology of Polymer Melts (PP/PE blends) via Rheology, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 2294-2298, 2007.
 18. Robledo N., Vega J.F., Niet J., and Salazar J.M., The Role of the Interface in Melt Linear Viscoelastic Properties of LLDPE/LDPE Blends: Effect of the Molecular Architecture of the Matrix, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 420-429, 2009.
 19. Oldroyd J.G., The Elastic and Viscous Properties of Emulsions and Suspensions, *Proc. Roy. Soc.: London Ser. A*, **218**, 122-132, 1953.
 20. 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.
 21. Dharaiya D., Jana S.C., and Shafi A., A Study on the Use of Phenoxy Resins as Compatibilizers of Polyamide 6 (PA6) and Polybutylene Terephthalate (PBT), *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 580-595, 2003.
 22. Samios C.K. and Kalfoglou N.K., Compatibilization of Poly(ethylene terephthalate)/Polyamide-6 Alloys: Mechanical, Thermal and Morphological Characterization, *Polymer*, **40**, 4811-4819, 1999.
 23. Chiou K. and Chang F.C., Reactive Compatibilization of Polyamide-6 (PA 6)/Polybutylene Terephthalate (PBT) Blends by a Multifunctional Epoxy Resin, *J. Polym. Sci. Phys.*, **38**, 23-33, 2000.
 24. Sengers W.G.F., Sengupta P., Noordermeer J.W.M., Picken S.J., and Gotsis A.D., Linear Viscoelastic Properties of Olefinic Thermoplastic Elastomer Blends: Melt State Properties, *Polymer*, **45**, 8881-8891, 2004.
 25. Shi D., Ke Z., Yang J., Gao Y., Wu J., and Yin J., Rheology and Morphology of Reactively Compatibilized PP/PA6 Blends, *Macromolecules*, **35**, 8005-8012, 2002.
 26. Ihm D.J. and White J.L., Interfacial Tension of Poly(ethylene terephthalate) with Various Compatibilizing Agents, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1-7, 1996.