

Controlling the Kinetics of Spinodal Decomposition in LCST PS/PVME Blends in Presence of Spherical Nanoparticles

Jafar Khademzadeh Yeganeh^{*1}, Fatemeh Goharpey², and Reza Foudazi³

1. Polymer Engineering Group, Faculty of Engineering, Qom University of Technology, P.O. Box: 37195-1519 Qom, Iran
2. Department of Polymer Engineering, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413 Tehran, Iran
3. Department of Chemical and Material Engineering, New Mexico State University, Las Cruces, New Mexico, 88003, USA

Received: 24 November 2014, accepted: 17 May 2015

ABSTRACT

The influence of hydrophilic spherical nanoparticles on the kinetics of spinodal decomposition (SD) in PS/PVME (polystyrene/polyvinyl methyl ether) blend was studied. For the PS/PVME 30/70 blend at 110°C a highly interconnected structure was developed in the early stages of phase separation as a characteristic of spinodal decomposition. Due to the presence of highly curved interface between the phases in a co-continuous morphology, a considerable free energy was stored at the interface. Thus, interconnected structure was not in thermodynamic equilibrium and broke up into droplet-matrix morphology. At later stages, droplets grew dramatically and a broad size distribution of droplets was observed. Phase contrast optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) were employed to investigate the morphological evolution of PS/PVME blends during the phase separation. In order to investigate the kinetics of phase separation in the presence of nanoparticles, OM observations and rheological analysis were employed. Nanosilica particles were strongly driven by the thermodynamic forces into the bulk of PVME-rich phase to reduce the free energy of the system during the phase separation, as verified by TEM micrographs and thermodynamic equation. Nanoparticles considerably slowed down phase separation kinetics of SD at a low volume fraction of 0.5% which was intensified as the volume fraction was increased to 1%. Surprisingly, at 2% nanoparticle loading phase separation was arrested and a stable co-continuous structure induced by SD was formed. TEM images indicated that double percolated structure was induced in the presence of 2% A200 nanoparticles: a network of nanoparticles was induced in the network of PVME-rich phase.

Keywords:

spinodal decomposition,
kinetics,
rheology,
spherical nanoparticles,
pinning

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: khademzadeh@qut.ac.ir

کنترل سینتیک تجزیه اسپینودال در آمیخته‌های PS-PVME با رفتار LCST با استفاده از نانوذرات کروی

جعفر خادم‌زاده یگانه^{۱*}، فاطمه گوهرپی^۲، رضا فودازی^۳

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و هشتم، شماره ۴،
صفحه ۲۸۸-۲۷۷، ۱۳۹۴
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

- ۱- قم، دانشگاه صنعتی قم، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۳۷۱۹۵-۱۵۱۹
۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳
۳- آمریکا، ایالت نیومکزیکو، دانشگاه ایالتی نیومکزیکو، دانشکده مهندسی مواد و شیمی

دریافت: ۱۳۹۳/۹/۳، پذیرش: ۱۳۹۴/۲/۲۷

چکیده

در پژوهش حاضر، اثر نانوذرات کروی بر سینتیک جدایی فاز اسپینودال در آمیخته پلی‌استیرن (PS) - پلی‌وینیل متیل اتر (PVME) مطالعه شد. برای مشاهده تغییرات شکل‌شناسی حین جدایی فاز نمونه‌ها از تصاویر میکروسکوپی نوری، الکترونی عبوری (TEM) و الکترونی پویشی (SEM) استفاده شد. برای آمیخته ۳۰/۷۰ PS/PVME در دمای ۱۱۰°C در زمان‌های اولیه جدایی فاز ساختاری هر دو فاز هم‌پیوسته القا می‌شود که حاکی از سازوکار جدایی فاز اسپینودال است. به دلیل انرژی آزاد زیادی که در سطح مشترک دو فاز در ساختار هر دو فاز پیوسته وجود دارد، این ساختار پایدار نیست و به شکل‌شناسی قطره-ماتریس شکسته می‌شود. با ادامه جدایی فاز اندازه قطره‌ها به‌طور قابل توجهی بزرگ‌تر شده و توزیع پهنی از اندازه قطره‌ها مشاهده می‌شود. برای مطالعه سینتیک جدایی فاز، افزون بر تصاویر میکروسکوپی نوری از آزمون پویش بسامد مدل کشسان در ناحیه گرانش و کشسان خطی در زمان‌های مختلف جدایی فاز استفاده شد. تصاویر TEM نشان می‌دهد، نانوذرات آبدوست حین جدایی فاز به‌طور کامل جذب ترجیحی فاز غنی از PVME می‌شود که با پیش‌بینی رابطه ترمودینامیکی پارامتر ترشوندگی سازگار است. نانوذرات سینتیک جدایی فاز را در کسر حجمی کم ۰/۵٪ به مقدار قابل توجهی کاهش می‌دهند که با افزایش مقدار نانوذرات به ۱٪ شدت کاهش به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. در کسر حجمی ۲٪ نانوذرات به‌طور کامل جدایی فاز را متوقف کرده و شکل‌شناسی کاملاً پایدار هر دو فاز پیوسته القا شده با سازوکار اسپینودال تشکیل می‌شود. تصاویر TEM نشان می‌دهد، ساختار فراگیر دوگانه با وجود ۲٪ نانوذرات Aerosil 200 تشکیل می‌شود.

واژه‌های کلیدی

تجزیه اسپینودال،
سینتیک،
رئولوژی،
نانوذرات کروی،
محصور شدن

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
khademzadeh@qut.ac.ir

مقدمه

بحث جدایی فاز در آمیخته‌های پلیمری چالشی علمی بوده که شامل ترکیب پیچیده‌ای از ترمودینامیک و دینامیک پلیمرهاست. آمیخته‌های پلیمری با تغییر دما، فشار و ترکیب درصد می‌توانند به منطقه دوفازی وارد شده و برحسب شرایط، جدایی فاز به‌طور کلی یا یکی از سازوکارهای هسته‌گذاری و رشد (NG) در ناحیه شبه پایدار و تجزیه اسپینودال (SD) در ناحیه ناپایدار روی می‌دهد [۱].

بهبود سازگاری میان اجزای تشکیل‌دهنده آمیخته‌های پلیمری و کنترل شکل‌شناسی برای طراحی مواد پیشرفته با خواص ویژه مکانیکی، نوری و الکتریکی در صنعت پلیمر اهمیت ویژه‌ای دارد [۲،۳]. به‌عنوان مثال، در ساختار آمیخته به دلیل ایجاد شبکه فراگیر سه‌بعدی از هر دو فاز هم‌پیوسته در نمونه، خواص مکانیکی به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد که در طراحی مواد با خواص مکانیکی ویژه از این ساختار استفاده می‌شود [۴،۵]. از ساختار هر دو فاز هم‌پیوسته به دلیل ساختار سه‌بعدی برای طراحی پلیمرهای رسانا [۶] یا طراحی غشاهای پلیمری [۷] استفاده می‌شود. اما، مشکل اصلی به‌کارگیری شکل‌شناسی هر دو فاز هم‌پیوسته ناپایدار بودن آن از نظر ترمودینامیکی است که برای استفاده از آن باید به نحوی این ساختار کاملاً پایدار شود. از چالش‌های مهم علمی و صنعتی پایداری سازی مؤثر شکل‌شناسی با حداقل سختی و هزینه است.

از روش‌های پایداری سازی ساختار آمیخته‌های پلیمری استفاده از سازگار کننده‌های کوپلیمرهای قطعه‌ای است که تنش بین‌سطحی را کاهش داده و باعث سازگاری دو پلیمر امتزاج‌ناپذیر می‌شود. اما، استفاده از کوپلیمرهای قطعه‌ای دارای مشکلات و معایبی است از جمله:

- جدایی میکروفازی که از ویژگی‌های ذاتی کوپلیمرهای قطعه‌ای است، منجر به افزایش قابل توجه گرانیروی آنها می‌شود و پخش مؤثر آنها را در بستر آمیخته پلیمری با مشکل مواجه می‌کند [۸].
- کوپلیمرهای قطعه‌ای با وزن مولکولی زیاد تمایل زیادی به تشکیل میسل دارند و کمتر در سطح مشترک دو پلیمر قرار می‌گیرند که از کارایی آنها در سازگاری به‌طور قابل توجهی می‌کاهد [۹].
- کوپلیمرهای قطعه‌ای معمولاً گران‌قیمت هستند و برای هر دو جفت پلیمری به شکل آماده موجود نیستند [۱۰].

در سال‌های اخیر، ذرات کلونیدی Janus به عنوان سازگار کننده‌های جدید معرفی شده‌اند [۱۱]. این ذرات کروی بوده که در هر نیم‌کره آن متناسب با پلیمرهای مورد استفاده اصلاح سطح‌های متفاوت انجام گرفته است. برای مثال، یک نیم‌کره این ذرات می‌تواند قطبی و نیم‌کره دیگر آن غیرقطبی باشد. این ذرات کاملاً در سطح مشترک دو پلیمر قرار می‌گیرند و به‌طور مؤثر باعث سازگاری دو پلیمر می‌شوند.

اما، کنترل دقیق نسبت دو سطح نیم‌کره هنگام اصلاح سطحی به روش‌های سنتز ویژه‌ای نیاز دارد. افزون بر این، با استفاده از این روش‌های سنتز فقط می‌توان در مقیاس آزمایشگاهی این ذرات را تولید کرد.

امروزه، بررسی نقش نانوذرات کروی که به یکی از پلیمرها تمایل نسبی دارند، به عنوان سازگار کننده در آمیخته‌های پلیمری بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۲-۱۷]. حین جدایی فاز این ذرات به درون فاز مطلوب نفوذ می‌کنند. نانوذرات، به عنوان مثال نانوذرات ابروسیل (Aerosil) با اصلاح سطحی‌های متفاوت و در مقیاس صنعتی با قیمت مناسب در دسترس هستند. مطالعات تجربی نشان می‌دهد، این ذرات می‌توانند به‌طور قابل توجهی باعث کاهش سینتیک جدایی فاز شوند [۱۲-۱۴]. قراچورلو و گوهرپی رفتار فازی آمیخته PS/PVME را در مجاورت نانوذرات آبدوست مطالعه کردند. نتایج نشان می‌دهد، افزودن مقدار ۴٪ حجمی نانوذرات سرعت جدایی فاز را کاهش می‌دهد که دلیل آن به کاهش تحرک زنجیرهای PVME با وجود نانوذرات نسبت داده شده است [۱۲]. نتایجی مشابه در کار Xia و همکاران [۱۳] و Xavier و همکاران [۱۴] درباره اثر نانوذرات بر سینتیک جدایی فاز در آمیخته PS/PVME گزارش شده است. باید توجه شود، از نظر کاربردی و صنعتی پایداری کامل شکل‌شناسی حائز اهمیت است که در این مقالات پایداری مزبور با وجود نانوذرات بررسی نشده است. نانوذرات، افزون بر اینکه سرعت جدایی فاز را تغییر می‌دهند، شکل نمودار فازی را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهند. مشاهده شده است، نانوذرات باعث سازگاری و افزایش محدوده دمای ناحیه تک‌فازی نمودار فازی می‌شوند [۱۲،۱۵-۱۷].

در مراجع تعدادی مقاله درباره رفتار فازی آمیخته‌های پلیمری در مجاورت نانوذرات وجود دارد [۱۲-۱۷]، اما در اکثر آنها اثر نانوذرات بر شکل نمودار فازی مطالعه شده است [۱۲،۱۵-۱۷]. اثر نانوذرات بر شکل‌شناسی و سینتیک جدایی فاز به‌خوبی مطالعه نشده است. باید مشخص شود، نانوذرات در چه شرایطی باعث کاهش سرعت جدایی فاز شده، در چه شرایطی باعث پایداری کامل ساختار می‌شوند و سازوکاری که باعث این تغییرات می‌شود، چیست. افزودن نانوذرات مطالعه رفتار آمیخته‌های پلیمری را پیچیده‌تر می‌کند، زیرا باعث افزودن برهم‌کنش‌های اضافی ذره-ذره و پلیمر-ذره به سامانه شده و خواص رئولوژیکی پلیمرها را نیز تغییر می‌دهد.

هدف اصلی این مطالعه، بررسی قابلیت نانوذرات کروی آبدوست در کنترل سینتیک جدایی فاز با کاهش سرعت جدایی فاز یا پایداری سازی کامل شکل‌شناسی در ناحیه اسپینودال نمودار فازی است. همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، در مراجع اثر نانوذرات بر

جدول ۱- مشخصات پلیمرهای استفاده شده.

پلیمر	تأمین کننده	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	Tg (°C)
PS	پتروشیمی تبریز	۲۷۶/۰۰۰	۸۷/۰۰۰	۹۵
PVME	BASF	۱۲۲/۰۰۰	۶۴/۰۰۰	-۲۸/۶

تولون پخش شود. محلول پلیمر به مخلوط حلال-نانوذرات اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۵ h تحت اختلاط قرار گرفت. به دلیل مستعدبودن پلیمر PVME به اکسایش گرمایی، حین تهیه نمونه‌ها مقدار ۰/۰۵٪ وزنی پایدارکننده گرمایی با نام تجاری Irganox 1010 تهیه شده از شرکت Ciba-Geigy، اضافه شد تا از تخریب نمونه‌ها حین انجام آزمون‌ها جلوگیری شود. باید توجه شود، این مقدار پایدار کننده اثری بر Tg آمیخته‌ها یا دمای جدایی فاز ندارد [۲۱]. پس از اختلاط، محلول حاصل روی صفحه شیشه‌ای پخش و اجازه داده شد، حلال در دمای محیط به‌آهستگی به مدت یک هفته تبخیر شود. سپس نمونه‌ها، در گرم‌خانه معمولی به مدت چهار روز در دمای ۴۵°C قرار داده شد، خلأ به‌طور آهسته روی آمیخته اعمال شد تا از ایجاد حباب در نمونه‌ها جلوگیری شود. در نهایت، خلأ کامل در دمای ۷۰°C به مدت ۲۴ h برای حذف هرگونه باقی مانده حلال روی نمونه‌ها اعمال شده است [۲۰، ۲۲]. در این کار آمیخته‌های PS/PVME حاوی نانوذرات با اختصار M/N/x نشان داده شده‌اند که M و N به ترتیب نشان‌دهنده کسر وزنی پلیمرهای PS و PVME و x نشان‌دهنده کسر حجمی نانوذرات نسبت به حجم کل پلیمرها در آمیخته است.

مطالعات رئولوژیکی

اندازه‌گیری‌های رئولوژیکی با رئومتر دینامیکی مدل MCR 501 ساخت شرکت Paar Physica انجام شد. تمام آزمون‌ها با صفحه‌های موازی با قطر ۲۵ mm و فاصله بین دو صفحه ۱ mm انجام شد. برای مشخص کردن دمای جدایی فاز، آزمون دینامیکی پویش دمایی مدول اتلاف و ذخیره (G'' و G') در بسامد ثابت ۰/۳ rad/s انجام شد. سرعت گرمادهی در تمام آزمون‌ها یکسان و برابر ۰/۵°C/min

پایداری کامل شکل‌شناسی در آمیخته PS/PVME بررسی نشده است. در پژوهش حاضر، از آمیخته زوج پلیمر پلی‌استیرن (PS) - پلی‌وینیل متیل اتر (PVME) استفاده شده که نمودار فازی آن به شکل دمای محلول بحرانی کمتر (lower critical solution temperature, LCST) است که با افزایش دما جدایی فاز اتفاق می‌افتد [۱۸]. نانوذرات Aerosil 200 به کار گرفته شده آبدوست است و در نتیجه حین جدایی فاز، به فاز غنی از PVME نفوذ می‌کند. از رئولوژی به عنوان ابزاری برای مطالعه اثر نانوذرات بر رفتار فازی آمیخته PS/PVME استفاده شد.

تجربی

مواد

از پلی‌استیرن (PS) نوع تجاری تهیه شده در شرکت پتروشیمی تبریز (GPPS 1160) و پلی‌وینیل متیل اتر (PVME) با نام تجاری Lutanol M40، تهیه شده از شرکت BASF استفاده شد. مشخصات پلیمرهای استفاده شده در **جدول ۱** آمده است. در این مطالعه، از نوعی نانوذرات کروی با ماهیت سطح آبدوست استفاده شد که مشخصات آن در **جدول ۲** آمده است.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه نمونه‌ها

آمیخته‌های PS/PVME به روش محلول در حلال تولون تهیه شدند. حلال تولون به‌طور کامل با هر دو پلیمر PS و PVME سازگار است و با اطمینان می‌توان آمیخته PS/PVME کاملاً یکنواخت تهیه کرد [۱۹، ۲۰]. برای تهیه نمونه‌ها، ابتدا ۵ g از آمیخته PS/PVME به ۵۰ mL حلال تولون اضافه و ۲۴ h زمان داده شد تا کل پلیمر حل شود. محلول حاصل به مدت ۵ h با همزن مغناطیسی همزده شد تا یکنواخت شود. در نمونه‌های حاوی نانوذرات، پس از توزین نانوذرات، حلال تولون به آن اضافه شد و مخلوط حاصل را به مدت ۳۰ min در معرض فراصوت قرار گرفت تا ذرات تا حد امکان در

جدول ۲- مشخصات نانوذرات استفاده شده.

نانوذرات	تأمین کننده	قطر ذره (nm)	سطح ویژه (m ² /g)	چگالی (g/cm ³)	گروه عاملی روی سطح	ماهیت سطح
Aerosil A200	Degussa	۱۲	۲۰۰	۲/۲	OH	آبدوست

تنش سطحی مدل Kruss K14 به کار گرفته شد.

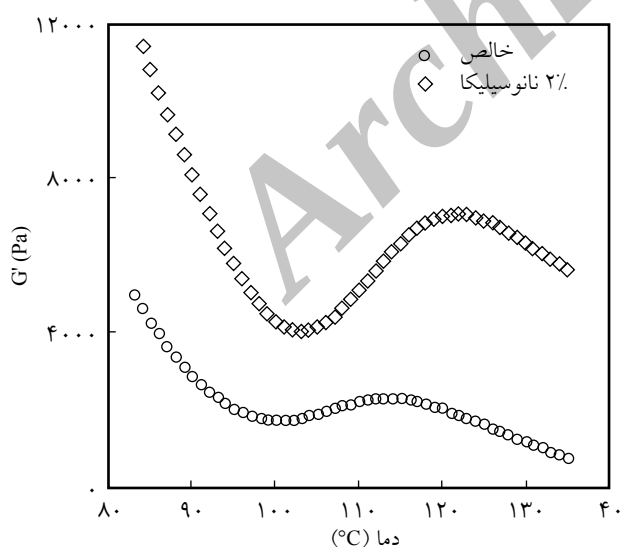
نتایج و بحث

دمای جدایی فاز

همان‌طور که گفته شد، هدف این مطالعه بررسی اثر نانوذرات بر رفتار فازی آمیخته PS/PVME در ناحیه اسپینودال نمودار فازی است. بدین منظور در مطالعه حاضر، از آمیخته ۳۰/۷۰ PS/PVME استفاده شد.

همان‌طور که در بخش‌های بعد نشان داده می‌شود، در دمای ۱۱۰°C این آمیخته در ناحیه اسپینودال قرار می‌گیرد. ابتدا، اثر نانوذرات A200 بر دمای جدایی آمیخته ۳۰/۷۰ PS/PVME بررسی می‌شود. برای به دست آوردن نمودار فازی از آزمون جاروب دمایی مدول کشسانی استفاده شد. آزمون‌های رئولوژیکی از روش‌های قابل اعتماد برای به دست آوردن نمودار فازی هستند. نمودار نوعی از تغییرات مدول کشسان (G') بر حسب دما برای آمیخته ۳۰/۷۰ PS/PVME و نمونه متناظر حاوی ۲٪ حجمی نانوذرات A200 در شکل ۱ نشان داده شده است.

مشاهده می‌شود، در دماهای کم مدول کشسانی با افزایش دما کاهش می‌یابد. زیرا، با افزایش دما ضمن فاصله گرفتن از ناحیه شیشه‌ای شدن آمیخته افزایش حرکت زنجیرهای پلیمری آسان‌تر



شکل ۱- وابستگی دمایی مدول‌های ذخیره و اتلاف برای آمیخته خالص ۳۰/۷۰ PS/PVME و نمونه متناظر حاوی ۲٪ حجمی نانوذرات A200 در بسامد ثابت ۰/۳ rad/s و سرعت گرمادهی ۵°C/min (پیکان‌ها نشان‌دهنده دمای جدایی فازند).

بود [۲۳، ۲۴]. برای مطالعه اثر نانوذرات بر خواص گرانشی آمیخته‌ها در ناحیه دوفازی، آزمون پویش بسامد مدول ذخیره در دمای ثابت ۱۱۰°C انجام شد. تمام آزمون‌ها در کرنش ثابت (۱٪) در ناحیه گرانشی خطی انجام شد.

میکروسکوپی نوری

برای مشاهده تغییرات شکل‌شناسی حین جدایی فاز آمیخته PS/PVME در دمای ثابت ۱۱۰°C از میکروسکوپ نوری مدل DMRX ساخت شرکت Leica استفاده شد. ضخامت نمونه‌ها برای آزمون میکروسکوپ نوری حدود ۲۵-۳۰°C بود. به علت تفاوت زیاد در ضریب شکست بین اجزای جدا شده، نمونه‌های ضخیم‌تر از این مقدار به شدت کدر شده و با میکروسکوپ نوری دیده نمی‌شدند. این ضخامت خیلی بیشتر از ضخامت بحرانی ۵ μm است که در کمتر از آن وابستگی جدایی فاز به ضخامت مشاهده می‌شود [۲۵]. میکروسکوپ نوری استفاده شده مجهز به دوربین بود که قابلیت ثبت تصاویر تغییرات شکل‌شناسی را در دمای ثابت ممکن می‌سازد.

میکروسکوپی الکترونی عبوری

از میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک زیاد (HR-TEM) مدل JEM-2100 ساخت شرکت JEOL با ولتاژ ۱۰۰ kV استفاده شد. نمونه‌هایی با ضخامت ۶۰ nm به کمک Cryo-microtome در دمای ۱۰۰°C- تهیه شدند. در تصاویر TEM فاز غنی از PS بدون رنگ کردن (staining) به طور طبیعی تیره‌تر از فاز غنی از PVME دیده می‌شود. زیرا، پلیمر PVME الکترون‌خواه‌تر است و در میدان الکترون به طور انتخابی الکترون‌ها را جذب کرده، روشن‌تر دیده می‌شود [۲۶، ۲۷].

میکروسکوپی الکترونی پویشی

میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل XL30 ساخت شرکت Phillips به کار گرفته شد. در مطالعات شکل‌شناسی آمیخته‌ها لازم است، فازها از یکدیگر متمایز و قابل تشخیص باشند. به همین دلیل پلیمر PVME به روش حکاکی با متانول استخراج شد.

اندازه‌گیری انرژی سطحی

برای اندازه‌گیری انرژی سطحی پلیمرها (جزء قطبی γ_p و جزء غیرقطبی γ_d)، دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مدل G10 ساخت شرکت Kruss مجهز به نرم‌افزار تصویربرداری به کار گرفته شد. برای اندازه‌گیری انرژی سطحی نانوذرات، دستگاه ستون موین اندازه‌گیری

اتلاف و ذخیره به کمک معادله (۱) به‌دست آورد [۲۹،۳۰]:

$$\xi = \left[\frac{k_B T}{30\pi} \frac{G'}{G'^2} \right]^{1/3} \frac{1}{\phi(1-\phi)} \quad (1)$$

در این معادله، k_B ثابت بولتزمن و ϕ کسر حجمی پلیمر است. طول همبستگی معیاری برای نوسانات غلظت است. در شکل ۲ تغییرات طول همبستگی با دما در محدوده دمای جدایی فاز برای آمیخته ۳۰/۷۰ PS/PVME و نمونه متناظر حاوی ۲٪ حجمی نانوذرات A200 رسم شده است. مشاهده می‌شود، برای تمام نمونه‌ها در دمای جدایی فاز سرعت افزایش طول همبستگی بیشتر می‌شود که نشان‌دهنده افزایش نوسانات غلظت در دمای جدایی فاز است. مقدار طول همبستگی و دمایی که در آن طول همبستگی افزایش می‌یابد (دمای جدایی فاز)، در مجاورت نانوذرات کاهش می‌یابد. این موضوع نشان می‌دهد، نانوذرات باعث امتزاج‌پذیری در مقیاس مولکولی می‌شوند [۲۴].

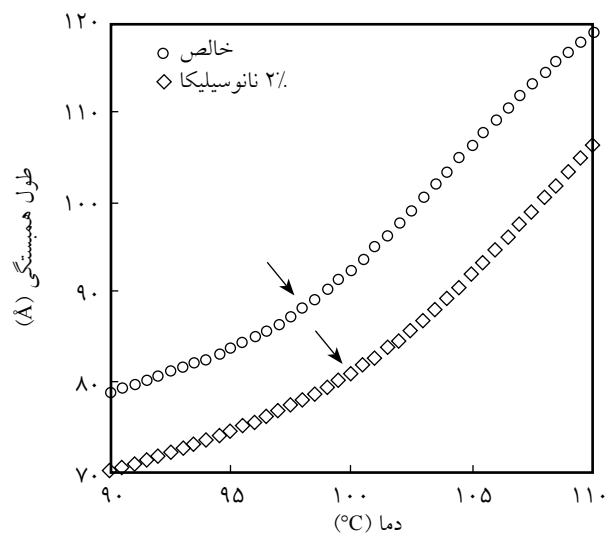
نانوذرات باعث کاهش طول همبستگی نسبت به نمونه خالص می‌شوند. این موضوع نشان می‌دهد، نانوذرات سینتیک جدایی فاز را کاهش می‌دهند. نانوذرات دمای جدایی فاز را تغییر چندانی نمی‌دهند، ولی به‌طور شایان توجهی باعث کاهش طول همبستگی می‌شوند. نانوذرات در آمیخته ۳۰/۷۰ به‌طور عمده سینتیک جدایی فاز را تغییر می‌دهند و اثر کمی بر ترمودینامیک دارند (سینتیک کنترل). طول همبستگی به‌دست آمده از معادله (۲) به‌خوبی در مقیاس طول همبستگی حاصل از SANS (small angle neutron scattering) است [۲۹].

مطالعه جدایی فاز آمیخته PS/PVME با وجود نانوذرات A200

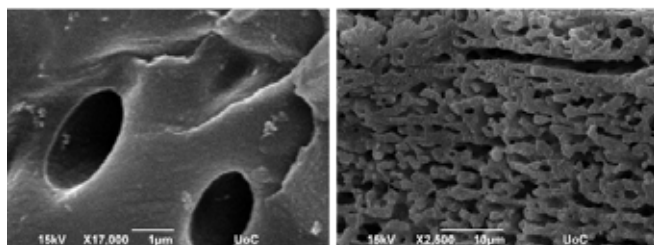
اثر نانوذرات A200 در کسرهای حجمی ۰/۵، ۱ و ۲٪ وزنی بر روند جدایی فاز آمیخته ۳۰/۷۰ PS/PVME در دمای ثابت ۱۱۰°C مطالعه شده است. شکل ۳ تصاویر میکروسکوپی نوری تغییرات شکل‌شناسی حین جدایی فاز را برای آمیخته خالص ۳۰/۷۰ PS/PVME در دمای ۱۱۰°C نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، در زمان‌های آغاز جدایی فاز ساختار، هر دو فاز هم‌پیوسته شکل می‌گیرد که حاکی از قرار گرفتن این ترکیب درصد در ناحیه اسپینودال نمودار فازی است. به علت انرژی آزاد فراوانی که در سطح مشترک نهفته است، شکل‌شناسی هر دو فاز هم‌پیوسته پایدار نیست و پس از مدتی ساختار شکسته و به شکل‌شناسی قطره-ماتریس تبدیل می‌شود که در آن فاز پراکنده (قطره‌ها) غنی از پلیمر PVME است. در شکل ۴ تصاویر SEM آمیخته ۳۰/۷۰ PS/PVME، ۲ و ۴ h پس از شروع جدایی فاز نشان داده شده است. مناطق تیره در این تصاویر نشان‌دهنده فاز غنی از PVME بوده که با متانول تخلیه شده است. در این تصاویر ساختار

می‌شود. در نزدیکی دمای جدایی فاز همیشه رقابتی بین تحرک زنجیرها و حالت‌های مطلوب ترمودینامیکی وجود دارد [۱۲]. زمانی که دما به ناحیه جدایی فاز می‌رسد، با تقویت نیروهای ترمودینامیکی G' افزایش می‌یابد (تغییر جهت رو به بالای منحنی G'). این موضوع می‌تواند به دلیل تشکیل نواحی دینامیکی غنی از ذرات سخت پلی‌استیرنی باشد که دینامیکی متفاوت از حالت تک‌فاز دارند [۲۰]. با ادامه افزایش دما به علت ظهور مجدد پدیده‌های کنترل‌شونده با نیروهای حرکتی زنجیرها مدول کشسانی شروع به کاهش می‌کند. دمایی که در آن مدول کشسانی شروع به افزایش می‌کند (نقطه کمینه) به عنوان دمای جدایی فاز (دمای باینودال) در نظر گرفته می‌شود [۲۸]. با وجود نانوذرات، کمینه در حدود ۲°C نسبت به نمونه خالص به دماهای بیشتر منتقل شده است که نشان‌دهنده افزایش سازگاری پلیمرها در مجاورت نانوذرات است.

در مجاورت نانوذرات، زنجیرهای پلیمر جذب سطح نانوذرات شده و به تشکیل لایه پلیمری با تحرک کم روی سطح آنها منجر می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود، این کاهش کلی تحرک زنجیرهای پلیمری باعث افزایش مدول نسبت به نمونه خالص می‌شود. انتقال دمای جدایی فاز به دماهای بیشتر و افزایش ناحیه تک‌فاز با وجود نانوذرات را می‌توان به دلیل کاهش تحرک زنجیرهای پلیمری نسبت داد و نیز نانوذرات همانند مانعی برای نفوذ زنجیرها عمل کرده، نفوذ آنها را با مشکل مواجه می‌کند. وابستگی دمایی طول همبستگی (ξ) در محدوده دمای جدایی فاز را می‌توان به‌طور مستقیم از داده‌های آزمون پویش دمایی مدول‌های



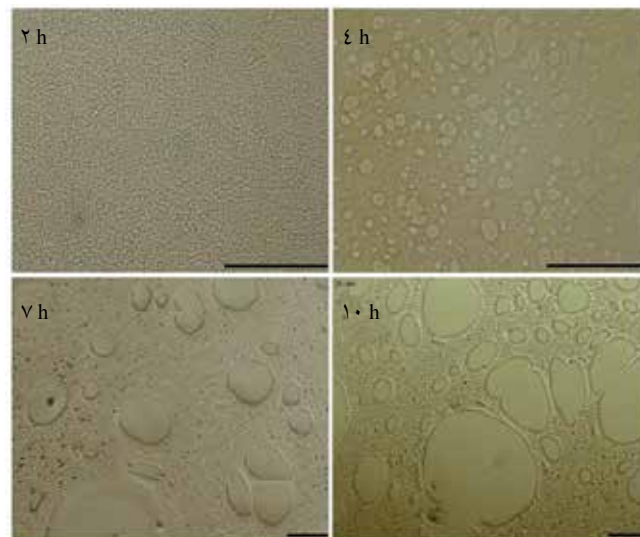
شکل ۲- تغییرات طول همبستگی با دما در محدوده دمای جدایی فاز برای آمیخته ۳۰/۷۰ PS/PVME و نمونه متناظر حاوی ۲٪ حجمی نانوذرات A200 (پیکان‌ها نشان‌دهنده دمای جدایی فازند).



(ب) (الف)

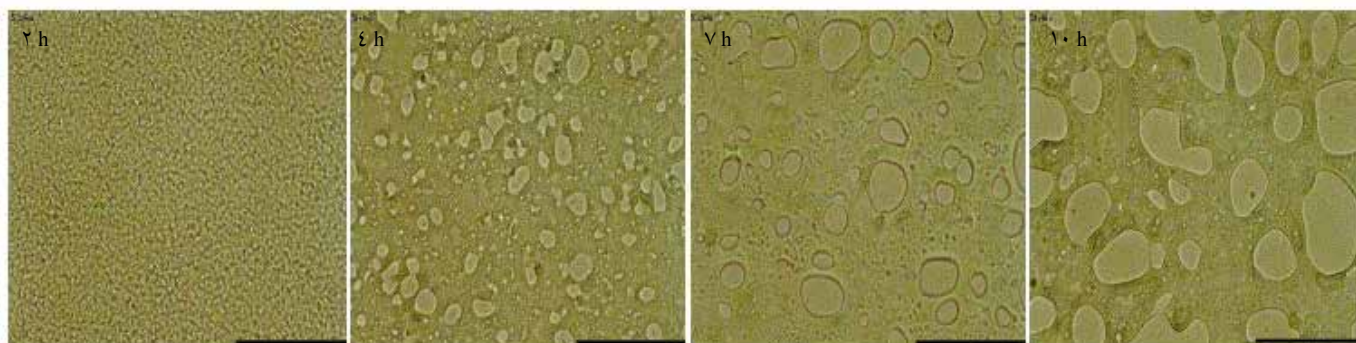
شکل ۴- تصاویر SEM نمونه PS/PVME ۳۰/۷۰: (الف) ۲ h پس از شروع جدایی فاز و (ب) ۴ h پس از شروع جدایی فاز.

۱٪ حجمی نانوذرات A200 نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، با ۰/۵ و ۱٪ حجمی نانوذرات همانند نمونه خالص جدایی فاز از روش تجزیه اسپینودال پیش می‌رود. در زمان‌های اولیه جدایی فاز ساختاری هر دو فاز پیوسته شکل می‌گیرد که در ادامه جدایی فاز به شکل شناسی قطره‌های فاز غنی از PVME در بستر فاز غنی از PS می‌شکند. با وجود نانوذرات شکل شناسی هر دو فاز پیوسته نسبت به نمونه خالص مدت زمان بیشتری پایدار است و پس از شکست ساختار رشد قطره‌های فاز غنی از PVME با وجود نانوذرات به‌ویژه در کسر حجمی ۱٪ به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد که حاکی از قابلیت زیاد نانوذرات در پایداری ساختار است.

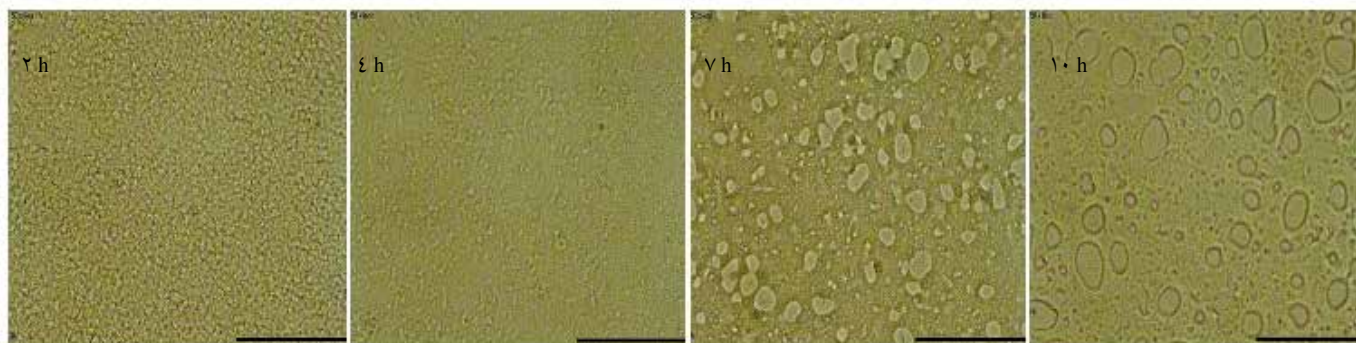


شکل ۳- تصاویر TEM آمیزه PS/PVME ۳۰/۷۰ در زمان‌های مختلف جدایی فاز در دمای ۱۱۰°C (اندازه تمام خط‌های نشانه سیاه‌رنگ برابر ۳۰ μm است).

هر دو فاز هم‌پیوسته در زمان‌های اولیه جدایی فاز و ساختار قطره-ماتریس در زمان‌های بعد به‌خوبی مشاهده می‌شود. در شکل ۵-الف و ۵-ب رفتار فازی آمیخته ۳۰/۷۰ با وجود ۰/۵ و



(الف)



(ب)

شکل ۵- تصاویر TEM در زمان‌های مختلف جدایی فاز در دمای ۱۱۰°C برای نمونه PS/PVME ۳۰/۷۰ حاوی A200: (الف) ۰/۵٪ حجمی و (ب) ۱٪ حجمی (اندازه تمام خط‌های نشانه سیاه‌رنگ برابر ۳۰ μm است).

جدول ۳- داده‌های مربوط به تنش سطحی برای پلیمرها و نانوذرات استفاده شده.

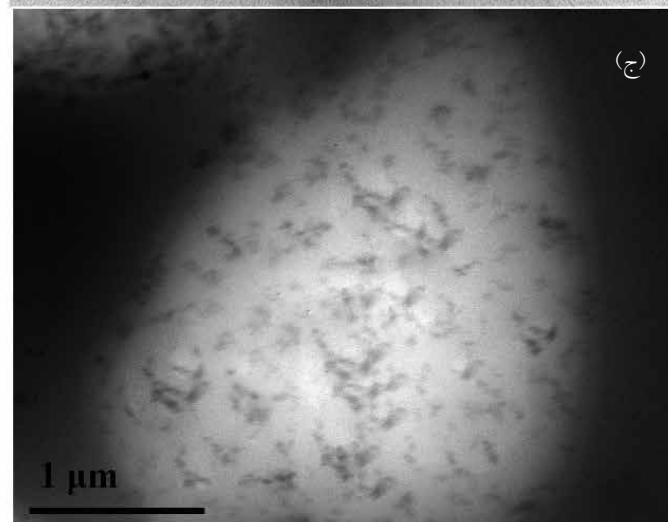
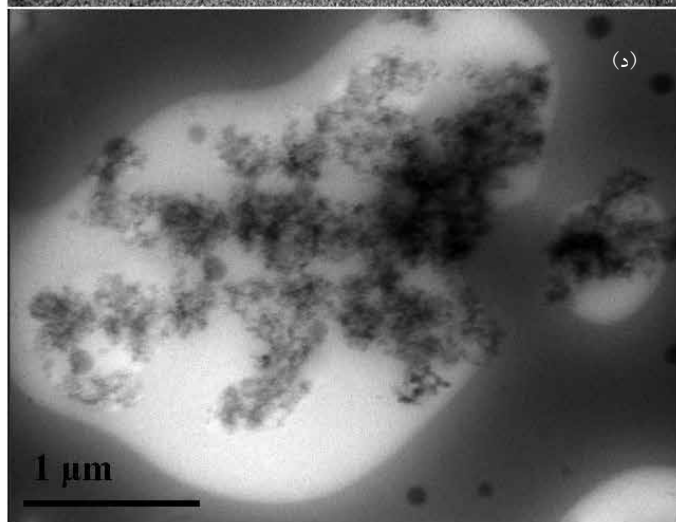
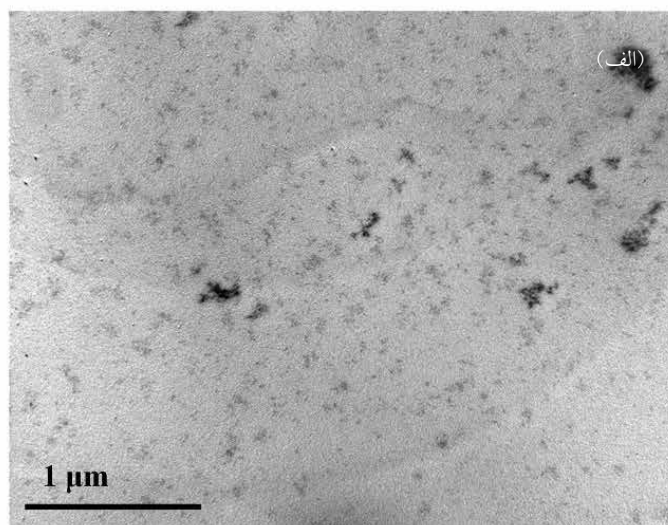
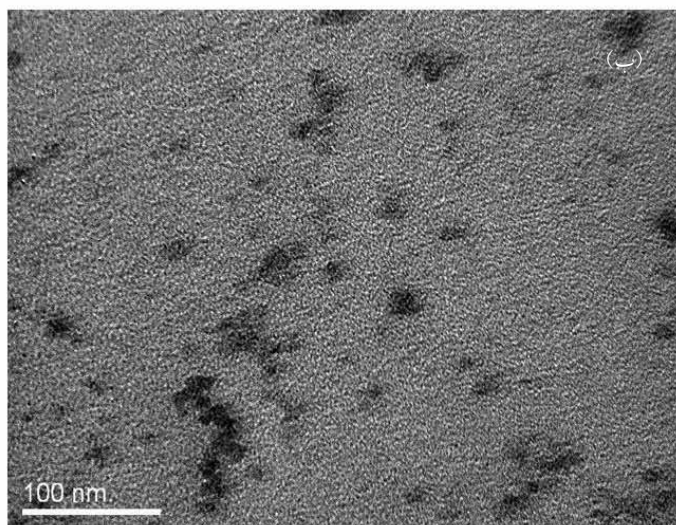
Γ ^p	Γ ^d	Γ (mN/m)	ماده
۶/۱	۳۴/۵	۴۰/۷	PS
۲۴	۳۵/۵	۵۹/۵	PVME
۵۰/۶	۲۹/۴	۸۰	A200 silica

با قرارگرفتن در محدوده دوفازی نمودار فازی، سامانه تلاش خواهد کرد تا انرژی آزاد را با کاهش عوامل انرژی مؤثر کاهش دهد که منجر به کاهش سطح مشترک دو فاز و نیز نفوذ نانوذرات به فاز مطلوب می‌شود. در آمیخته‌های دوجزئی، تمایل نانوذرات به یکی از اجزا و در نتیجه استقرار نانوذرات در فاز مطلوب حین جدایی فاز را

می‌توان از معادله (۲) پیش‌بینی کرد [۳۱]:

$$\omega_{12} = \frac{\Gamma_{s-PVME} - \Gamma_{s-PS}}{\Gamma_{12}} \quad (2)$$

در این معادله، ω_{12} ضریب ترشوندگی، Γ_{12} تنش بین‌سطحی در آمیخته PS و PVME، Γ_{s-PS} تنش میان‌سطحی بین نانوذرات و پلی‌استیرن و تنش میان‌سطحی بین نانوذرات و PVME است. وقتی $\omega_{12} > 1$ باشد، نانوذرات به PS تمایل دارند. در نتیجه، حین جدایی فاز، نانوذرات به فاز غنی از PS نفوذ می‌کنند. اگر $\omega_{12} < 1$ نانوذرات حین جدایی فاز در فاز غنی از PVME قرار می‌گیرند. در مقادیر میانی ضریب خیس‌شدگی ($-1 < \omega_{12} < 1$) تمایل ذرات به هر دو پلیمر یکسان است و در سطح مشترک دو فاز قرار می‌گیرند. برای به‌دست آوردن تنش بین‌سطحی بین دو جزء ۱ و ۲ می‌توان از معادله



شکل ۶- تصاویر TEM نمونه ۳۰/۷۰ PS/PVME حاوی نانوذرات: (الف) و (ب) ۱٪ حجمی پیش از جدایی فاز (تک‌فاز) و پس از ۷ h جدایی فاز در دمای ۱۱۰°C (ج) ۰/۵٪ حجمی و (د) ۱٪ حجمی.

Owens-Wendt استفاده کرد [۳۲]:

$$\Gamma_{12} = \Gamma_1 + \Gamma_2 - 2\sqrt{\Gamma_1^d \Gamma_2^d} - 2\sqrt{\Gamma_1^p \Gamma_2^p} \quad (۳)$$

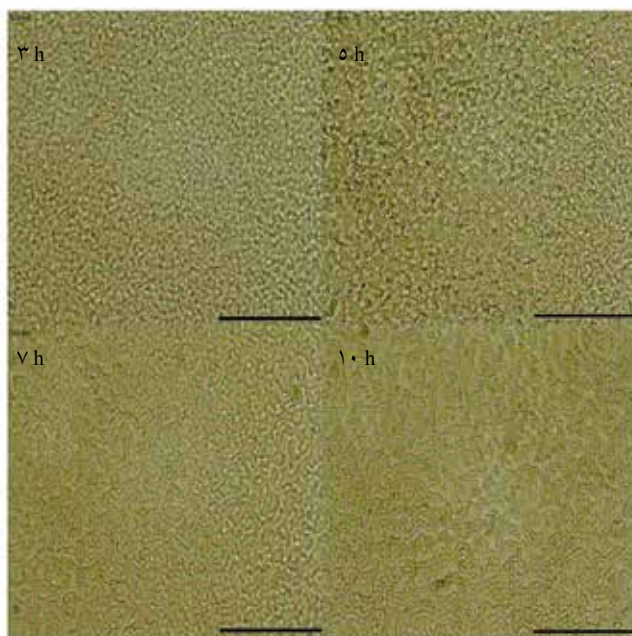
در این معادله، p جزء قطبی و d جزء غیرقطبی تنش سطحی است. در **جدول ۳** داده‌های تنش سطحی مواد استفاده شده آمده است. با استفاده از معادله (۲) ضریب ترشدگی برای آمیخته PS/PVME حاوی A200 برابر با $2/73$ به دست آمد. در نتیجه انتظار می‌رود، حین جدایی فاز برای کاهش انرژی آزاد سامانه با نیروهای ترمودینامیکی ذرات A200 به درون فاز غنی از PVME نفوذ کنند.

در شکل ۶-الف و ۶-ب تصویر TEM آمیخته $30/70$ حاوی 1% حجمی نانوسیلیکا در ناحیه تک‌فازی نشان داده شده است (نمونه بدون جدایی فاز). مشاهده می‌شود، نانوذرات و خوشه‌های آنها به خوبی در نمونه پراکنده شده‌اند. در **شکل ۶-ج و ۶-د** به ترتیب تصاویر TEM برای نمونه‌های حاوی $0/5$ و 1% نانوذرات در ناحیه دوفازی پس از 7 h جدایی فاز در دمای 110°C نشان داده شده است. همان‌طور که در بخش تجربی توضیح داده شد، به علت جذب الکترون‌ها به وسیله PVME، در تصاویر TEM فاز غنی از PVME فاز روشن و فاز تیره‌رنگ فاز غنی از PS است.

تصویر TEM نشان می‌دهد، نانوذرات کاملاً در فاز غنی از PVME قرار گرفته‌اند که نشان‌دهنده برهم‌کنش مطلوب میان ذرات A200 و فاز غنی از PVME است. تصاویر TEM با پیش‌بینی پارامتر ترشدگی (معادله ۲) کاملاً سازگار است.

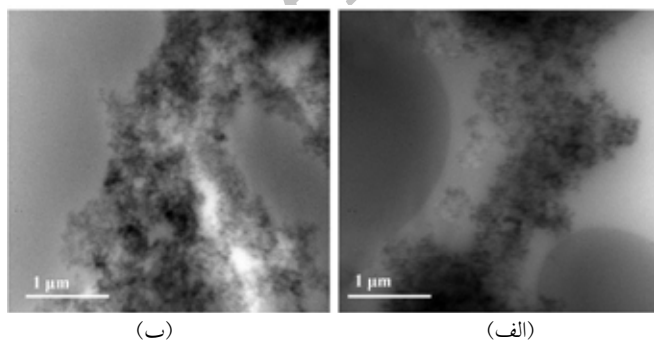
نانوذرات A200 آبدوست بوده، در حالی که فاز غنی از PS آبگریز است. بنابراین، برهم‌کنش آنتالپی نامطلوب قوی میان ذرات و فاز غنی از PS منجر می‌شود، نانوذرات برای کاهش انرژی آزاد در فاز غنی از PVME خودگردهمایی (self-assembling) کنند. به دلیل تجمع نانوذرات درون قطره‌های فاز غنی از PVME و تشکیل خوشه در آنها، تحرک قطره‌های غنی از PVME به‌طور شایان توجهی کاهش می‌یابد، در نتیجه فرایند به هم پیوستن و رشد قطره‌ها به مقدار چشمگیری کند می‌شود. به عبارت دیگر، سینتیک جدایی فاز با وجود نانوذرات کند می‌شود.

در **شکل ۷** رفتار فازی آمیخته $30/70$ با وجود 2% نانوذرات A200 نشان داده شده است. برای این نمونه هم جدایی فاز از راه اسپینودال پیش می‌رود و در زمان‌های اولیه جدایی فاز ساختاری هر دو فاز پیوسته شکل می‌گیرد. پس از مدتی جدایی فاز متوقف شده، ساختار هر دو فاز پیوسته کاملاً پایدار می‌شود که نشان‌دهنده محصورشدن (pinning) است. به این کار، به دام افتادن (trapping) یا گیرافتادن (ar-resting) نیز گفته می‌شود به معنی پایدارشدن کامل و توقف جدایی فاز



شکل ۷- تصاویر TEM آمیخته $30/70$ PS/PVME حاوی 2% نانوذرات A200 در زمان‌های مختلف جدایی فاز در دمای 110°C (اندازه تمام خط‌های نشانه سیاه‌رنگ برابر $30\text{ }\mu\text{m}$ است).

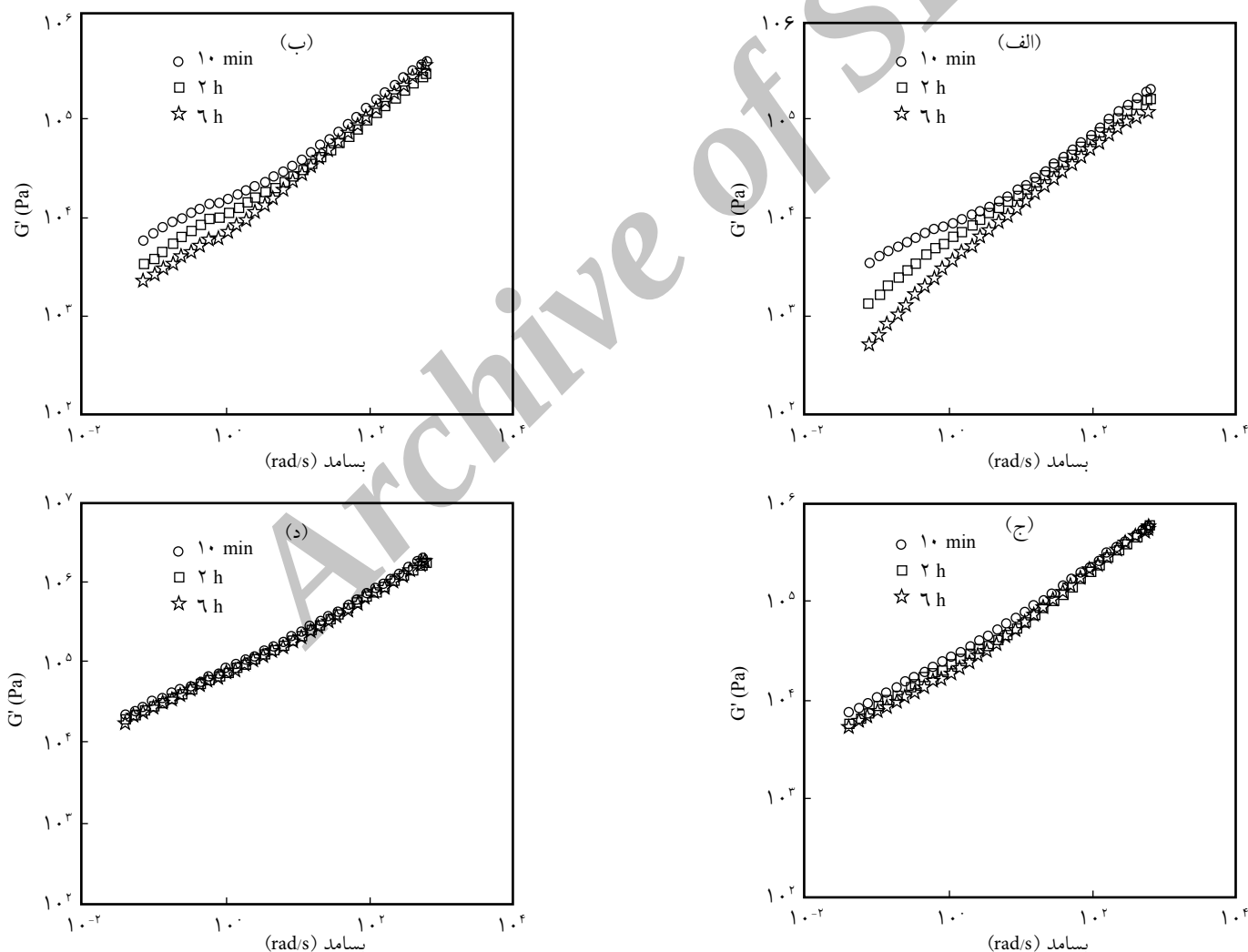
است [۲۷، ۳۳]. همان‌طور که در مقدمه توضیح داده شد، پایداری کامل ساختار هر دو فاز هم‌پیوسته چالشی علمی و صنعتی است. در **شکل ۸** تصویر TEM این آمیخته پس از 7 h جدایی فاز در دمای 110°C نشان داده شده است. تصویر TEM نشان می‌دهد، نانوذرات درون فاز غنی از PVME قرار گرفته و شبکه‌ای فراگیر از نانوذرات تشکیل شده است. در نتیجه ساختار فراگیر دوگانه‌ای (double percolated structure) حاصل می‌شود که در آن فاز غنی از PVME و نانوذرات درون آن هر دو دارای ساختار شبکه فراگیر هستند [۳۴]. در ساختار فراگیر دوگانه، شبکه‌ای شدن نانوذرات در فاز پلیمری



شکل ۸- تصاویر TEM از مکان‌های مختلف برای آمیخته $30/70$ PS/PVME حاوی 2% حجمی نانوذرات A200 پس از 7 h جدایی فاز در دمای 110°C .

تنش بین سطحی برای شکستن این فاز عملاً بی‌اثر است. Peng و همکاران [۳۵] اثر نانوذرات میله‌ای را، که سطح آن با پلیمر پوشیده شده بود، بر شکل‌شناسی آمیخته دوجزئی AB شبیه‌سازی کردند. آنها مشاهده کردند، نانوذرات درون فاز A در کسر حجمی خیلی کم نصف مقدار لازم در پلیمر خالص A، شبکه فراگیر تشکیل می‌دهند. این مسئله (تشکیل فاز فراگیر از نانوذرات در کسر حجمی کم) در آمیخته ۳۰/۷۰ PS/PVME با وجود ۲٪ حجمی نانوذرات نیز دیده می‌شود. در نتیجه در آمیخته‌های دوجزئی، ایجاد شبکه فراگیر از نانوذرات به علت جذب ترجیحی، تا اندازه زیادی تقویت می‌شود. به دلیل اینکه آستانه فراگیری نانوذرات در بستر پلیمری با ایجاد ساختار دوگانه به‌طور چشمگیر کاهش می‌یابد، امروزه این ساختار برای طراحی پلیمرهای رسانا کاربرد زیادی دارد. کاهش آستانه فراگیری در نانوذرات گران‌قیمت از نظر اقتصادی اهمیت زیادی دارد و باعث

روی می‌دهد که خود دارای ساختاری شبکه‌ای است. درباره سازوکار محصور شدن، شکل‌شناسی هر دو فاز پیوسته با وجود ۲٪ حجمی نانوذرات می‌توان گفت، با قرارگرفتن نمونه در ناحیه دوفازی جدایی فاز به‌سرعت آغاز می‌شود و نواحی فازی غنی از PS و PVME تشکیل می‌شود. جدایی فاز با کاهش سطح مشترک دو فاز ادامه می‌یابد. حین جدایی فاز ذرات A200 با نیروهای ترمودینامیکی به درون فاز مطلوب غنی از PVME رانده می‌شوند. وقتی که نانوذرات درون فاز غنی از PVME تشکیل شبکه پایدار با ضخامتی حدود ضخامت فاز غنی از PVME تشکیل می‌دهند، جدایی فاز متوقف شده، در اصطلاح محصور می‌شود. زیرا، ادامه جدایی فاز به تماس نانوذرات با فاز نامطلوب PS منجر می‌شود (به تصویر TEM شکل ۸ توجه شود). همچنین، به علت تراکم زیاد نانوذرات درون فاز غنی از PVME، این فاز همانند جامد بوده که نیروهای هیدرودینامیکی و



شکل ۹- آزمون پویش بسامد مدول کشسانی در زمان‌های مختلف جدایی فاز در دمای 110°C برای آمیخته ۳۰/۷۰ PS/PVME با وجود مقادیر حجمی مختلف نانوذرات A200: (الف) ۰، (ب) ۰.۵٪، (ج) ۱٪ و (د) ۲٪.

نتیجه‌گیری

می‌شود، فرایندپذیری پلیمر نیز زیاد تحت تأثیر قرار نگیرد.

مطالعه رئولوژی اثر نانوذرات بر سینتیک جدایی فاز

کنترل شکل‌شناسی و سینتیک جدایی فاز در ناحیه اسپینودال نمودار فازی به کمک نانوذرات کروی در آمیخته PS/PVME مطالعه شد. نانوذرات آبدوست بوده و تصاویر TEM و رابطه ترمودینامیکی پارامتر خیس‌شوندگی نشان داد، حین جدایی فاز نانوذرات جذب ترجیحی فاز غنی از PVME می‌شوند. مطالعه تصاویر میکروسکوپ نوری و خواص گرانش‌کشسانی خطی آمیخته PS/PVME در مجاورت مقادیر مختلف نانوذرات حین جدایی فاز نشان داد، نانوذرات، سینتیک جدایی فاز را در کسر حجمی کم ۰/۵٪ به مقدار قابل توجهی کاهش می‌دهند که با افزایش مقدار آن به ۱٪ شدت کاهش به مقدار زیادی افزایش می‌یابد. در کسر حجمی ۲٪، نانوذرات به‌طور کامل جدایی فاز را متوقف کرده، شکل‌شناسی کاملاً پایدار هر دو فاز پیوسته القا شده با سازوکار اسپینودال تشکیل می‌شود. تصاویر TEM نشان می‌دهد، ساختاری فراگیر دوگانه با وجود ۲٪ حجمی نانوذرات A200 تشکیل می‌شود.

در شکل ۹ نمودار پوشش بسامد آمیخته ۳۰/۷۰ PS/PVME خالص و نیز با ۰/۵، ۱ و ۲٪ حجمی نانوذرات A200 نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، با افزودن نانوذرات در تمام محدوده بسامد مدول افزایش می‌یابد و وابستگی مدول به بسامد در بسامدهای کم کاهش می‌یابد. این موضوع نشان می‌دهد، نانوذرات تحرک‌های دوربرد و کوتاه‌برد زنجیرهای پلیمری را تحت تأثیر قرار می‌دهند و باعث کندشدن تحرک مولکول‌ها می‌شوند [۳۶]. با افزودن نانوذرات روند کاهش مدول کشسانی به مقدار شایان‌توجهی کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده کاهش سینتیک جدایی فاز در مجاورت نانوذرات است. در نمونه‌های حاوی ۲٪ حجمی نانوذرات مدول کشسانی در تمام محدوده بسامد در زمان‌های مختلف جدایی فاز تقریباً ثابت است و تغییری نمی‌کند که بیانگر محصورشدن جدایی فاز و پایداری کامل ساختار در مجاورت نانوذرات است. نتایج این آزمون نیز به‌خوبی با نتایج میکروسکوپ نوری سازگار است.

مراجع

- Nishi T., Wang T.T., and Kwei T.K., Thermally Induced Phase Separation Behavior of Compatible Polymer Mixtures, *Macromolecules*, **8**, 227-238, 1975.
- Shin M., Kim H., Park J., Nam S., Heo K., Ree M., Ha C.S., and Kim Y., Abrupt Morphology Change upon Thermal Annealing in Poly(3-hexylthiophene)/Soluble Fullerene Blend Films for Polymer Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 748-754, 2010.
- Iwashita Y. and Tanaka H., Self-Organization in Phase Separation of a Lyotropic Liquid Crystal into Cellular, Network and Droplet Morphologies, *Nat. Mater.*, **5**, 147-152, 2006.
- Xie H.Q., Xu J., and Zhou S., Polymer Blends with Two Kinds of Elastomeric Ionomers, *Polymer*, **32**, 95-102, 1991.
- Liu Z.H., Marechal P., and Jerome R., Blends of Poly(vinylidene fluoride) with Polyamide 6: Interfacial Adhesion, Morphology and Mechanical Properties, *Polymer*, **39**, 1779-1785, 1998.
- Hoppe H. and Sariciftci N.S., Morphology of Polymer/Fullerene bulk Heterojunction Solar Cells, *J. Mater. Chem.*, **16**, 45-61, 2006.
- Kesting R.E., *Synthetic Polymeric Membranes: A Structural Perspective*, Wiley-Interscience, New York, 368, 1985.
- Ghijssels A. and Raadsen J., A Collaborative Study on the Melt Rheology of a Styrene-Butadiene-Styrene Block Copolymer, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 1359-1386, 1980.
- Hobbs S.Y., Dekkers M.E.J., and Watkins V.H., Effect of Interfacial Forces on Polymer Blend Morphologies, *Polymer*, **29**, 1598-1602, 1988.
- Macosko C.W., Guegan P., Khandpur A.K., Nakayama A., Marechal P., and Inoue T., Compatibilizers for Melt Blending: Premade Block Copolymers, *Macromolecules*, **29**, 5590-5598, 1996.
- Jiang S., Chen Q., Tripathy M., Luijten E., Schweizer K.S., and Granick S., Janus Particle Synthesis and Assembly, *Adv. Mater.*, **22**, 1060-1071, 2010.
- Gharachorlou A. and Goharpey F., Rheologically Determined Phase Behavior of LCST Blends in the Presence of Spherical Nanoparticles, *Macromolecules*, **41**, 3276-3283, 2008.
- Xia T., Huang Y., and Peng X., Li G., Morphological Transition Induced by Nanoparticles in Dynamically Asymmetric PS/PVME Blends, *Macromol. Chem. Phys.*, **211**, 2240-2247, 2010.
- Xavier P. and Bose S., Multiwalled-Carbon-Nanotube-Induced

- Miscibility in Near-Critical PS/PVME Blends: Assessment through Concentration Fluctuations and Segmental Relaxation, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 8633-8646, 2013.
15. Lipatova Y. S., Phase Separation in Filled Polymer Blends, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, **45**, 871-888, 2006.
 16. Huang Y., Jiang S., Li G., and Chen D., Effect of Fillers on the Phase Stability of Binary Polymer Blends: A Dynamic Shear Rheology Study, *Acta Mater.*, **53**, 5117-5124, 2005.
 17. Huang C., Gao J., Yu W., and Zhou C., Phase Separation of Poly(methyl methacrylate)/Poly(styrene-coacrylonitrile) Blends with Controlled Distribution of Silica Nanoparticles, *Macromolecules*, **45**, 8420-8429, 2012.
 18. Yeganeh J.K., Goharpey F., and Foudazi R., Rheology and Morphology of Dynamically Asymmetric LCST Blends: Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether), *Macromolecules*, **43**, 8670-8685, 2010.
 19. Tanaka H., Universality of Viscoelastic Phase Separation in Dynamically Asymmetric Fluid Mixtures, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 787-790, 1996.
 20. Kapnistos M., Vlassopoulos D., Anastasiadis S.H., Stammer A., and Wolf B.A., Rheology of a Lower Critical Solution Temperature Binary Polymer Blend in the Homogeneous, Phase-Separated, and Transitional Regimes, *Macromolecules*, **29**, 7155-7163, 1996.
 21. Kim J.H., Kwei T.K., and Pearce E.M., Thermal Oxidation of Polymer Blends Containing an Antioxidant, *Chem. Eng. Comm.*, **116**, 105-116, 1992.
 22. Yeganeh J.K., Goharpey F., and Foudazi F., Anomalous Phase Separation Behavior in Dynamically Asymmetric LCST Polymer Blends, *RSC Adv.*, **4**, 12809-12825, 2014.
 23. Mabrouk K.E. and Bousmina M., Effect of Hydrodynamics on Dynamics of Phase Separation in Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether) Blend, *Polymer*, **46**, 9005-9014, 2005.
 24. Xavier P. and Bose S., Multi-walled Carbon Nanotube Induced Miscibility in Near-Critical PS/PVME Blends: Assessment through Concentration Fluctuations and Segmental Relaxation, *J. Phys. Chem. B.*, **117**, 8633-8646, 2013.
 25. Reich S. and Cohen Y., Phase Separation of Polymer Blends in Thin Films, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1255-1267, 1981.
 26. Polios I.S., Soliman M., Lee C., Gido S.P., Roher S.K., and Winter H.H., Late Stages of Phase Separation in a Binary Polymer Blend Studied by Rheology, Optical and Electron Microscopy, and Solid State NMR, *Macromolecules*, **30**, 4470-4480, 1997.
 27. Li L., Miesch C., Sudeep P.K., Balazs A.C., Emrick T., Russell T.P., and Hayward R.C., Kinetically Trapped Co-continuous Polymer Morphologies through Intraphase Gelation of Nanoparticles, *Nano Lett.*, **11**, 1997-2003, 2011.
 28. Zou F., Dong X., Liu W., Yang J., Lin D., Liang A., Li W., and Han C.C., Shear Induced Phase Boundary Shift in the Critical and Off-Critical Regions for a Polybutadiene/Polyisoprene Blend, *Macromolecules*, **45**, 1692-1700, 2012.
 29. Ajji A. and Choplin L., Rheology and Dynamics near Phase Separation in a Polymer Blend: Model and Scaling Analysis, *Macromolecules*, **24**, 5221-5223, 1991.
 30. Yeganeh J.K., Goharpey F., and Foudazi R., Controlling the Kinetics of Viscoelastic Phase Separation through Self-Assembly Of Spherical Nanoparticles or Block Copolymers, *Soft Matter*, **10**, 9270-9280, 2014.
 31. Vandebril S., Vermant J., and Moldenaers P., Efficiently Suppressing Coalescence in Polymer Blends Using Nanoparticles: Role of Interfacial Rheology, *Soft Matter*, **6**, 3353-3362, 2010.
 32. Daniel O.K. and Wendt R.C., Estimation of the Surface Free Energy of Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741-1747, 1969.
 33. Balazs A.C., Ginzburg V.V., Qiu F., Peng G., and Jasnow D., Multi-Scale Model for Binary Mixtures Containing Nanoscopic Particles, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3411-3422, 2000.
 34. Cohen E., Zonder L., Ophir A., Kenig S., McCarthy S., Barry C., and Mead J., Hierarchical Structures Composed of Confined Carbon Nanotubes in Cocontinuous Ternary Polymer Blends, *Macromolecules*, **46**, 1851-1859, 2013.
 35. Peng G., Qiu F., Ginzburg V.V., Jasnow D., and Balazs A.C., Forming Supramolecular Networks from Nanoscale Rods in Binary, Phase-Separating Mixtures, *Science*, **288**, 1802-1804, 2000.
 36. Du F., Scogna R.C., Zhou W., Brand S., Fischer J.E., and Winey K.I., Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites: Rheology and Electrical Conductivity, *Macromolecules*, **37**, 9048-9055, 2004.