

پارامترهای موثر بر روی مدل‌سازی ضریب نفوذ کوچک‌ملکول‌ها در سیستم‌های دوجزئی پلیمری

E Effective Parameters on the Diffusion Coefficient Modeling of Solvent Molecules in the two-Component Polymer Systems

چکیده:

مواد پلیمری به‌طور گسترده در طول عمر کاربری خود در معرض انواع مواد شیمیایی، مورد استفاده قرار می‌گیرند. از این جهت، مطالعه رفتار نفوذ ملکول‌های حلال از این مواد بسیار حائز اهمیت است. مطالعات صورت گرفته در زمینه نفوذ کوچک‌ملکول‌ها به درون آلیاژهای پلیمری از درک عمیقی برخوردار نیستند. در کامپوزیت‌ها و آلیاژهای پلیمری تغییرات کسرجمی اجزاء باعث تغییر رفتار انتقال نفوذکننده می‌شود. در آلیاژهای پلیمری با تغییر در کسرجمی اجزای آلیاژ انتقال فاز بین فاز ماتریس و پراکنده‌شده اتفاق می‌افتد که می‌تواند باعث تغییر رفتار انتقال ملکول‌های نفوذکننده در اثر تغییرات کسرجمی آلیاژ شوند. مدل‌های مختلفی برای مدل‌سازی اثر تغییرات کسرجمی بر مشخصه‌های انتقال ملکول‌های حلال به درون سیستم‌های دو جزئی پلیمری توسط پژوهشگران مختلف ارائه شده‌است. از میان این مدل‌ها، مدل رابسون و مدل جعبه معادل کلارک (EBM)، کاملترین مدل‌های پیش‌بینی‌کننده رفتار انتقال ملکول‌های حلال به درون کامپوزیت‌ها و آلیاژهای پلیمری هستند. نتایج مطالعات صورت گرفته بر روی اختلاف میانگین داده‌های مدل‌سازی شده با داده‌های آزمایشگاهی برای آلیاژ NR/NBR نشان می‌دهد که مدل رابسون با ۱۰۴ درصد کمترین اختلاف را با داده‌های آزمایشگاهی دارد.

واژه‌های کلیدی: مشخصه‌های انتقال، آلیاژهای پلیمری، مدل‌سازی، ریزساختار

نوع مقاله: مروری

محمد لایقی قلعه سوخته^۱، محمدرضا پورحسینی^{۲*}، محمود رضوی زاده^۳

۱- کارشناسی ارشد دانشگاه مالک اشتر، پژوهشکده کامپوزیت، تهران، ایران

۲- دکترای تخصصی، استادیار، عضو هیئت علمی پژوهشکده کامپوزیت دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

۳- دکترای تخصصی، استادیار، عضو هیئت علمی پژوهشکده کامپوزیت دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

ایمیل نویسندگان و عهده‌دار مکاتبات:

1- layeghim7@gmail.com

2- * mr-pourhossainy@yahoo.com

3- razavi-75@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۴/۱۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۶/۱۰

۱- مقدمه

مواد پلیمری به‌طور گسترده در کاربردهای مهندسی مختلف در طول عمر کاربری خود در معرض انواع مواد شیمیایی، مورد استفاده قرار می‌گیرند. از این جهت مطالعه نفوذ ملکول‌های حلال از این مواد بسیار حائز اهمیت است. این گروه از مواد، به‌طور وسیعی در زمینه اسمز معکوس، الکترودیالیز، رهایش کنترل شده دارو، نفوذ هوا و حلال‌های مختلف و غیره... مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. خواص عبورپذیری پلیمرها وابستگی بسیاری به نوع و تراکم اتصالات عرضی، نوع و مقدار افزودنی، دما، ناهمگنی شبکه پخت و آلیاژسازی دارد. از میان عوامل ذکر شده، آلیاژ دو و یا چند پلیمر با یکدیگر می‌تواند تاثیر قابل توجهی بر روی نفوذ کوچک‌ملکول‌ها در پلیمرها داشته باشد [۲].

آلیاژهای پلیمری، در ساخت محصولات، همراه با بهینه کردن شرایط از نظر اقتصادی و فنی و مرتبط با تولید مواد پلیمری جدید، مفید هستند و محصولات جدیدی با کاربردهای گسترده بوجود می‌آورند [۳، ۴]. ترکیب دو یا چند پلیمر برای تهیه موادی با خواص موجود در هر کدام از اجزای آلیاژ مفید است [۴-۶]. خواص بهبودیافته آلیاژهای پلیمری توسط هر یک از اجزای تشکیل‌دهنده آلیاژ به‌عنوان یک ماده بسیار کاربردی در صنایع هوافضا، حمل‌ونقل، بسته‌بندی و صنایع غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. کامپوزیت‌ها و آلیاژهای پلیمری در طول عمر کاربردی خود در معرض محیط‌های شیمیایی مختلفی قرار می‌گیرند، پس درک پدیده نفوذ حلال در این دسته از مواد، از اهمیت بالایی در کاربردهای مهندسی برخوردار است [۱، ۷، ۸]. نفوذ و جذب حلال عواملی هستند که کاربردهای نهایی پلیمر را با محدودیت روبرو می‌کنند، زیرا این فرآیندها خواص مکانیکی را تغییر داده و گاهی منجر به تخریب ساختار پلیمر می‌شوند [۸].

نمودار تورم آمیزه‌های لاستیکی در مجاورت حلال‌ها از دو بخش سنتیکی و ترمودینامیکی تشکیل شده است، که بخش اول شامل سرعت نفوذ نفوذکننده‌ها به درون پلیمر است و توسط شیب

بخش خطی نمودار تورم تا ۵۰ درصد از حالت تعادل مشخص می‌شود و بخش ترمودینامیکی که شامل بخش خطی نمودار تورم در حالت تعادل است و توسط پارامتری ترمودینامیکی به نام شاخص حلالیت پلیمر-حلال (χ)، معرفی می‌شود [۹، ۱۰]. بررسی فرایندهای انحلال و نفوذ، ابزاری قدرتمند برای تعیین مشخصه‌های نفوذ کوچک‌ملکول‌ها به درون آلیاژهای پلیمری مختلف است [۱]. با وجود مطالعات صورت‌گرفته، نفوذ ملکول‌های حلال به درون آلیاژهای پلیمری از درک عمیقی برخوردار نیستند. در سیستم‌های دوجزئی تغییرات کسرحجمی اجزاء باعث تغییر رفتار انتقال حلال می‌شود. همچنین تغییرات کسرحجمی باعث تغییر در ریزساختار ترکیب می‌شود. در آلیاژها و کامپوزیت‌های پلیمری با تغییر در کسرحجمی اجزای آلیاژ، انتقال فاز بین فاز ماتریس و پراکنده‌شده اتفاق می‌افتد. علاوه‌براین، تغییر در کسرحجمی اجزای آلیاژ منجر به تغییر در چگونگی پراکندگی فاز پراکنده‌شده و اندازه ذرات آن در ماتریس می‌شود. عوامل ذکر شده می‌توانند باعث تغییر رفتار انتقال کوچک‌ملکول‌ها در اثر تغییرات کسرحجمی شوند. مدل‌های مختلفی برای مدلسازی تغییرات ضریب نفوذ ملکول‌های حلال برحسب کسرحجمی اجزاء توسط پژوهشگران مختلف، ارائه شده‌است. در این پژوهش، از میان مدل‌های موجود ۵ مدل موازی، سری، ماکسول، رابسون و مدل جعبه معادل کلاریک (EBM)، مورد بررسی قرار می‌گیرند و سعی می‌شود که پس از بررسی مدل‌های ارائه‌شده برای مدلسازی و در نظر گرفتن عوامل ذکر شده در بالا مناسب‌ترین مدل برای پیش‌بینی داده‌های آزمایشگاهی ارائه شود.

۲- حالت نفوذ

سیستم مورد بررسی از دو نوع ملکول تشکیل شده است: ملکول‌های کوچک حلال و ملکول‌های پلیمری بزرگ که ساختاری پیچیده دارند. در ابتدا حلال و بستر پلیمری جدا از هم در نظر گرفته شده‌اند. نفوذ، هنگامی که این جدایی از بین برود آغاز می‌شود. در

است. ضریب K نشان‌دهنده ریخت‌شناسی پلیمر و تعامل بین پلیمر و حلال است. مقدار n حالت نفوذ ملکول‌های حلال به درون پلیمر را مشخص می‌کند. برای یک انتقال از نوع نفوذ فیک، $n=0/5$ است، که در این حالت سرعت آسودگی از تنش زنجیرهای پلیمر از سرعت نفوذ ملکول‌های حلال بسیار بیشتر است. اگر $n=1$ باشد، سرعت نفوذ ملکول‌های حلال از سرعت آسودگی از تنش زنجیرهای پلیمر بیشتر است، و به عبارتی نفوذ از نوع آسایش کنترل است. و اگر مقدار n بین $0/5$ و 1 باشد، حالت غیر معمول نفوذ اتفاق افتاده است، که آمیزه‌های لاستیکی عمدتاً در این بازه قرار دارند [۱۴، ۱۵].

در سال ۲۰۱۵ آبراهام و همکاران [۱۶]، مقادیر n و K را برای نانوکامپوزیت‌های CNT/SBR در کسر حجمی‌های مختلف از نانولوله‌های کربنی (CNT) و درون حلال‌های مختلف مورد محاسبه قرار دادند. که نتایج کار آن‌ها در جدول ۱ آورده شده است. نتایج بررسی‌های آن‌ها نشان دادند که مقادیر n محاسبه شده در حدود $0/6$ است، که نشان دهنده انحراف حالت انتقال از حالت نفوذ فیک معمولی است. از این رو می‌تواند به عنوان غیرمعمول طبقه‌بندی شود. رفتار غیرمعمول به دلیل جفت‌سازی رفتار نفوذ فیک و غیرفیک رخ می‌دهد. تنوع مقادیر جذب نفوذ فیک به واسطه زمانی است که بخش‌های لاستیک به تنش ناشی از تورم پاسخ داده و برای قرارگیری ملکول‌های حلال آرایش جدیدی به خود می‌گیرند. تقویت با ذرات پرکننده محدودیت بالایی را در جابجایی زنجیر و ایجاد آرایش جدید به وجود می‌آورد. آسودگی از تنش کم زنجیرهای پلیمری در حضور افزودنی نانولوله‌های کربنی منجر به رفتار غیرعادی انتقال در پلیمر می‌شود. مقدار n با افزایش نانولوله‌های کربنی کاهش می‌یابد، این مسئله تقویت بهتر در کسر حجمی بالاتر پرکننده را نشان می‌دهد. مقدار K نشان دهنده خصوصیات ساختاری پلیمر است و یک نظریه در مورد ماهیت برهمکنش بین پلیمر و حلال فراهم می‌کند. مقادیر K در سیستم‌های تقویت‌شده پایین‌تر از سیستم‌های تقویت‌نشده است.

غیاب نیروهای خارجی ملکول‌های حلال جنبشی حرارتی را برای نفوذ به بستر پلیمری تجربه می‌کنند. واکنش ملکول‌های پلیمر در برابر حضور آن‌ها چگونه است؟

می‌توان سه حالت مختلف را در نظر گرفت. در حالت اول یا محیط آن‌ها را به راحتی می‌پذیرد و یا اگر به تغییر وضعیت‌های ملکولی نیاز باشد، این اتفاق‌ها بسیار سریع اتفاق می‌افتند طوری که ملکول‌های حلال حتی آن‌ها را متوجه نمی‌کنند. در سطح ماکروسکوپی این نوع نفوذ در اصطلاح به عنوان نفوذ فیکین نوع اول معرفی می‌شود. حالت دوم این است که، برای نفوذ و قرارگیری ملکول‌های حلال نیاز به تغییر وضعیت ملکول‌های بستر باشد. از آنجا که این بستر یک شبکه‌ای از ملکول‌های پلیمری کاملاً گره‌خورده است، تغییرات ملکولی پلیمر برای قرارگیری ملکول‌های حلال بسیار زیاد است و آهسته اتفاق می‌افتد. در واقع ملکول‌های کوچک حلال که وارد بستر پلیمری می‌شوند باید برای باز شدن گره‌خوردگی‌ها و قرارگیری درون فضاهای خالی، منتظر بمانند. تغییرات درگیری‌های فیزیکی و شیمیایی خود را به صورت تنش‌های داخلی نشان می‌دهند. سومین حالت برهمکنش حلال و بستر پلیمری ترکیبی از دو نوع اول است. این نوع نفوذ به عنوان نفوذ غیرمعمول شناخته می‌شود. این مشاهدات نشان می‌دهند که مدت زمان نفوذ حلال به درون بستر پلیمری با مدت زمان تغییر حالت و جابجایی‌های گره‌خوردگی‌ها و درگیری‌های فیزیکی و شیمیایی به شدت وابسته است [۱۱-۱۳]. به منظور مطالعه پدیده انتقال کوچک ملکول‌ها (مایعات و گازها)، داده‌های جذب در معادله‌ی زیر که به معادله سنتیک نفوذ پلیمرها معروف است، قرار داده شده‌اند.

(۱)

$$\log \frac{Q_t}{Q_\infty} = \log K + n \log t$$

مقادیر n و K از طریق رسم نمودار برحسب بدست می‌آیند. در این نمودار، n نشان‌دهنده شیب خط و K عرض از مبدا نمودار

این معادله بیانگر این مطلب است که با رسم نمودار $\frac{Q_t}{Q_\infty}$ برحسب $t^{\frac{1}{2}}$ شیب بخش خطی این نمودار نشان دهنده ضریب نفوذ است. بنابراین با یک عملیات ریاضی ساده، رابطه ضریب نفوذ به صورت زیر ساده‌سازی می‌شود.

$$D = \pi \left(\frac{h\theta}{4Q_\infty} \right)^2 \quad (4)$$

در این معادله، h ضخامت نمونه، θ شیب آغازین بخش خطی نمودار تورم و Q_∞ جذب حلال در حالت تورم تعادلی را نشان می‌دهد. مقدار D وابسته به تحرک بخش‌های زنجیره‌ای پلیمر است. معادله ۴ برای سیستم‌هایی مناسب است که تورم آن‌ها قابل توجه نباشد [۱، ۱۴، ۱۵]. برای سیستم‌هایی با تورم بسیار زیاد، تصحیحی برای تورم پلیمر با عنوان φ که نشان دهنده کسر حجمی پلیمر در نمونه متورم شده است تعریف شده، بنابراین پارامتری به نام ضریب نفوذ ذاتی به صورت زیر معرفی می‌شود [۱].

$$D^* = \frac{D}{\varphi^3} \quad (5)$$

کسر حجمی پلیمر در نمونه متورم شده از معادله زیر بدست می‌آید.

این نشان می‌دهد که حضور پرکننده می‌تواند برهمکنش بین پلیمر و حلال را کاهش دهد.

۳- مشخصه‌های انتقال حلال

۳-۱- ضریب نفوذ

ضریب نفوذ کوچک‌ملکول‌ها درون پلیمرها با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود و واحد آن $\frac{cm^2}{min}$ است [۱۴].

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp \left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{h^2} \right) \quad (2)$$

در این معادله t نشان‌دهنده زمان برحسب min (دقیقه) است و h ضخامت اولیه نمونه را برحسب mm (میلی‌متر) نشان می‌دهد. اگرچه این معادله می‌تواند به راحتی حل شود، با این حال، برای محاسبه ضریب نفوذ در یک مدت زمان کوتاه (ضریب نفوذ لحظه‌ای)، بهتر است از معادله زیر استفاده شود.

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = 4 \left(\frac{Dt}{\pi h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

جدول ۱- مقادیر n و K برای کسر حجمی‌های مختلف از CNT درون آمیزه SBR در حلال‌های مختلف [۱۶].

	Solvent	n values						kX10 ⁻² values					
		ST ₀	ST _{0.5}	ST ₁	ST ₃	ST ₅	ST ₇	ST ₀	ST _{0.5}	ST ₁	ST ₃	ST ₅	ST ₇
Aliphatic	Hexane	0.61	0.58	0.60	0.57	0.57	0.55	1.39	1.31	1.39	1.33	1.26	1.20
	Heptane	0.65	0.58	0.62	0.62	0.55	0.50	1.52	1.36	1.44	1.43	1.37	1.13
	Octane	0.63	0.57	0.56	0.58	0.55	0.54	1.84	1.64	1.59	1.61	1.57	1.53
Aromatic	Toluene	0.64	0.63	0.54	0.59	0.58	0.57	1.38	1.37	1.21	1.25	1.29	1.06
	Xylene	0.66	0.66	0.65	0.62	0.59	0.56	1.53	1.47	1.48	1.41	1.44	1.31

لاستیک‌های ولکانیزه شد توسط رابطه زیر بیان می‌شود [۱۴].

$$\varphi = \frac{\omega_1 \rho_1}{\omega_1 \rho_1 + \omega_2 \rho_2} \quad (۶)$$

$$P = D \cdot S \quad (۸)$$

در معادله بالا مشخص می‌شود که ضریب تراوش پذیری، براساس اثر هم افزایی ضریب نفوذ و ضریب جذب استوار است، بدین گونه که با افزودن اثر سنتیکی و ترمودینامیکی بر یکدیگر درک مناسبی از خواص عبورپذیری کوچک‌ملکول‌ها در پلیمرها ارائه می‌دهد [۱۷]. عبورپذیری یک کوچک‌ملکول از ماتریس پلیمری وابسته به شکل‌شناسی پلیمر است، که انتشار یک ملکول از یک فضا به فضای دیگر را کنترل می‌کند. هر عامل ریزساختاری که انعطاف‌پذیری زنجیرهای پلیمر را تغییر می‌دهد، انتظار می‌رود که میزان انتشار ملکول‌های حلال را نیز تغییر دهد [۱۴، ۱۸]. در جدول ۲ مقادیر مربوط به ضرایب انتقال (P و S، D) برای آلیاژهای NR/LLDPE در دماهای ۳۵، ۵۵ و ۶۵ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است [۱۵].

همانطور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، با افزایش کسر وزنی NR هر سه پارامتر انتقال (P و S، D) افزایش می‌یابند. این اتفاق با توجه به ساختار صد در صد بی‌شکل لاستیک NR که منجر به انعطاف‌پذیری بالای زنجیرهای این لاستیک می‌شود، قابل تفسیر

در این معادله، ω_1 و ρ_1 به ترتیب وزن و چگالی نمونه پلیمری و ω_2 و ρ_2 وزن و چگالی حلال را نشان می‌دهند.

۳-۲- ضریب جذب

ضریب جذب (S) پارامتری ترمودینامیکی است که با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$S = \frac{M_\infty}{M_0} \quad (۷)$$

که در این معادله، M_∞ جرم حلال جذب شده در حالت تعادل و M_0 جرم اولیه نمونه است [۱، ۱۴، ۱۵].

۳-۳- ضریب عبورپذیری

ضریب عبورپذیری یک کوچک‌ملکول به درون یک غشاء پلیمری به میزان نفوذ و همچنین حلالیت یا جذب ملکول‌های حلال به غشاء پلیمری وابسته است. ضریب عبورپذیری حلال به درون

جدول ۲- خواص جذب آلیاژهای NR/LLDPE در دماهای مختلف [۱۵].

Temp °C	Blend Composition NR/LLDPE	Diffusion Coefficient D (cm ² /min)	Sorption S (%)	Permeation P (cm ² /min)
35	50/50	9.52×10^{-5}	15.00×10^{-2}	14.30×10^{-6}
	60/40	3.86×10^{-5}	10.30×10^{-2}	3.98×10^{-6}
	75/25	24.50×10^{-5}	17.90×10^{-2}	43.90×10^{-6}
55	50/50	17.90×10^{-5}	16.90×10^{-2}	30.30×10^{-6}
	60/40	4.20×10^{-5}	10.00×10^{-2}	4.20×10^{-6}
	75/25	12.40×10^{-5}	18.40×10^{-2}	22.80×10^{-6}
65	50/50	23.00×10^{-5}	20.20×10^{-2}	46.50×10^{-6}
	60/40	7.78×10^{-5}	14.10×10^{-2}	11.00×10^{-6}
	75/25	45.30×10^{-5}	22.90×10^{-2}	105.60×10^{-6}

$$LnP_b = \varphi_1 LnP_1 + \varphi_2 LnP_2 \quad (9)$$

که در این معادله، P_b ، P_1 و P_2 به ترتیب ضرایب عبورپذیری آلیاژ و اجزای ۱ و ۲ را نشان می‌دهند. φ_1 و φ_2 کسر حجمی اجزای ۱ و ۲ آلیاژ هستند. این رابطه برای پیش‌بینی عبورپذیری کوپلیمرهای تصادفی به عنوان تابعی از ترکیب درصد مونومرها و همچنین اصول پیوستگی مونومرها درون پلیمر، استفاده شده است [۲۰، ۲۱]. این واقعیت در ابتدا در نتایج کار بسیاری از محققان مشاهده شد و سپس استخراج نظری معادله توسط دون پاول انجام شده است [۲۲]. با استفاده از نتایج آزمایشی مربوط به چندین آلیاژ پلیمری امتزاج‌پذیر که برهمکنش‌های قوی با یکدیگر ایجاد می‌کردند، دقت این معادله توسط پاول و سایر محققان به اثبات رسید [۲۳، ۲۴]. در آلیاژهای امتزاج‌پذیر از آنجاکه اجزاء آلیاژ سازگار هستند، به‌وسیله برهمکنش‌های ویژه پدیده متراکم شدن اتفاق می‌افتد که نتیجه آن کاهش نسبی ثابت‌های حلالیت و ضریب نفوذ آلیاژ و در نظر گرفتن رابطه لگاریتمی پیش‌بینی شده برای این متغیرها است [۲۵، ۲۶].

۴-۲- مدلسازی آلیاژهای دارای جدایی فازی

روابط مربوط به آلیاژهایی که دارای جدایی فازی هستند پیچیده‌تر است، زیرا ترکیب درصد آلیاژ از پلیمر ۱ به پلیمر ۲ به‌عنوان فازهای پیوسته و پراکنده‌شده تغییر وضعیت می‌دهد. برای ترکیب درصد‌های برابر یا نزدیک به هم برای محدوده آستانه نفوذ پلیمرها در یکدیگر، هر دو جز آلیاژ فاز پیوسته را تشکیل می‌دهند. در ترکیب درصد‌های بالا و پایین که یکی از اجزای آلیاژ فاز پیوسته و دیگری فاز پراکنده را تشکیل می‌دهند، اغلب از مدل‌های سری و موازی برای مدلسازی رفتار انتقال استفاده می‌شود [۲۰]. اگر فاز پیوسته عبورپذیرتر باشد، پیکربندی موازی محدودکننده رفتار انتقال است. مدل سری به عنوان محدودکننده رفتار انتقال به‌کار می‌رود هنگامی که فاز پراکنده‌شده عبورپذیری بالاتری داشته

است. ساختار بی‌شکل لاستیک NR حجم آزاد بیشتری را جهت نفوذ، در اختیار ملکول‌های حلال قرار می‌دهد. لازم به ذکر است، ساختار بلوری LLDPE به عنوان سدی در برابر نفوذ ملکول‌های حلال عمل می‌کنند. همچنین در جدول ۲ مشاهده می‌شود که با تغییر دما ضرایب انتقال تغییر می‌کند و با افزایش آن افزایش می‌یابند، که این با توجه به تحرک بیشتر زنجیرهای پلیمری و افزایش فضای خالی برای نفوذ ملکول‌های حلال، طبیعی به نظر می‌رسد. مطالعات بسیاری بر روی مشخصه‌های انتقال و پارامترهای موثر بر آن صورت گرفته است. از این میان می‌توان به تحقیقات رمضان و همکارانش در سال ۲۰۱۶ [۱۹]، بر روی تاثیر نانوذرات اکسید آهن بر روی ریزساختار و رفتار انتقال و نفوذ حلال درون ماتریس پلی وینیل استات اشاره کرد. آن‌ها با استفاده از دستگاه تجزیه و تحلیل الکترون میکروسکوپی عبوری (TEM) مشخص کردند که با افزایش پراکندگی ذرات، ضریب نفوذ نانوکامپوزیت PVAc/Fe₃O₄ افزایش می‌یابد.

۴- مدلسازی رفتار انتقال سیستم‌های دو جزئی

مهم‌ترین جنبه مدلسازی سیستم‌های دو جزئی مربوط به فرآیند انتقال، شامل رفتار فازی آنهاست که بر اثر تغییرات کسروزی اجزاء حاصل می‌شود [۲۰]. حد بالا و پایین رفتار فازی (امتزاج‌پذیری و جدایی فازی)، در مباحث مربوط به خواص انتقال پیش‌بینی شده برای آن‌ها مشخص خواهد شد. در پروژه حاضر، عبورپذیری حلال‌ها به درون آلیاژهای پلیمری مورد بحث قرار خواهد گرفت، اما، روابطی مشابه روابط زیر برای هدایت الکتریکی و گرمایی وجود دارد [۲۰]. در ابتدا بحث مدلسازی انتقال با مدل کردن خواص انتقال آلیاژهای امتزاج‌پذیر آغاز می‌شود.

۴-۱- مدلسازی آلیاژهای امتزاج‌پذیر

معادله کلیدی پیش‌بینی عبورپذیری آلیاژهای امتزاج‌پذیر به‌شکل زیر است.

فاز پراکنده‌شده و پیوسته از پلیمر ۱ به پلیمر ۲ تغییر کنند [۲۷]. رابسون و همکاران این تغییرات فازی را با هم ترکیب کرده و معادله مناسبی با عنوان مدل رابسون جهت مدلسازی خواص عبورپذیری به شکل معادله ۱۳ ارائه داده‌اند [۲۰, ۲۸].

$$P_C = X_a P_1 \left(\frac{P_2 + 2P_1 - 2\phi_2(P_1 - P_2)}{P_2 + 2P_1 + \phi_2(P_1 - P_2)} \right) + \quad (13)$$

$$X_b P_2 \left(\frac{P_1 + 2P_2 - 2\phi_1(P_2 - P_1)}{P_1 + 2P_2 + \phi_1(P_2 - P_1)} \right)$$

که در اینجا، X_a و X_b پیوستگی کسری برای فاز پیوسته هستند، که در این معادله $X_a + X_b = 1$ و در کسر حجمی‌های $X_a = X_b$ که کسر حجمی‌ها نزدیک به هم هستند، داده‌های عبورپذیری می‌تواند به‌عنوان نشانه‌ای از تغییرات فازی به کار روند [۲۷, ۱]. مدل‌های دیگری نیز برای مدلسازی آلیاژهایی با مورفولوژی دارای جدایی فازی که در کسر حجمی‌های میانی هر دو فاز پیوسته هستند، ارائه شده است. یکی از معروفترین این مدل‌ها مدل جعبه معادل کلاریک (EBM) و همچنین نظریه نفوذ در هم دی‌جنس است که برای پیش‌بینی نتایج آزمایشگاهی خواص عبورپذیری آلیاژهای پلیمری و نشان دادن تغییرات از نظر شکل‌شناسی، ارائه شده است [۲۰, ۲۹]. این مدل‌ها ترکیبی از حالت پیوستگی مدل‌های سری و موازی برای آلیاژهای دارای جدایی فازی هستند. اشکال گرافیکی مدل‌هایی که دارای جدایی فازی هستند در شکل ۱ نمایش داده شده است.

باشد [۲۷]. معادلات زیر بیان‌کننده رفتار این مدل‌ها هستند. (معادله ۱۰ مدل موازی و معادله ۱۱ مدل سری را نشان می‌دهند.)

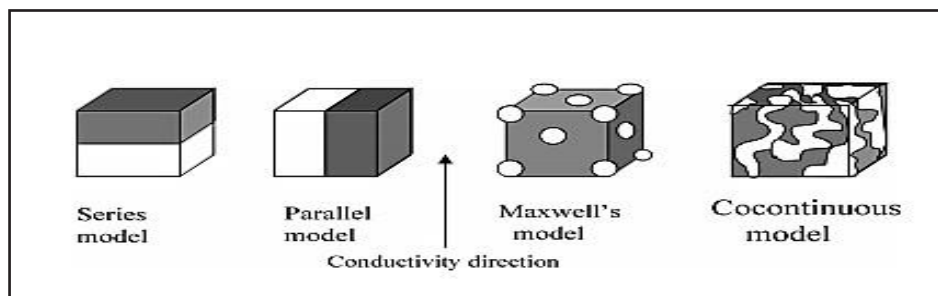
$$P_C = P_1 \phi_1 + P_2 \phi_2 \quad (10)$$

$$P_C = \frac{P_1 P_2}{\phi_1 P_2 + \phi_2 P_1} \quad (11)$$

مدل دیگر، مدلی است که اجزاء جز پراکنده شده را به صورت کروی درون ماتریس در نظر می‌گیرد و رابطه عبورپذیری را به عنوان معادله ماکسول به صورت معادله زیر ارائه می‌دهد [۲۸].

$$P_C = P_m \left(\frac{P_d + 2P_m - 2\phi_d(P_m - P_d)}{P_d + 2P_m + \phi_d(P_m - P_d)} \right) \quad (12)$$

که اندیس‌های m و d به ترتیب مشخص‌کننده فازهای ماتریس و پراکنده شده هستند. مقادیر پیش‌بینی شده توسط این مدل در بازه‌ای بین مدل موازی و مدل سری قرار دارند. هرچه مدلسازی بروی آلیاژی انجام شود که در آن فاز ماتریس ضریب عبورپذیری بالاتری داشته باشد، داده‌های پیش‌بینی شده توسط مدل ماکسول به مدل موازی نزدیک‌تر است. مدل‌های موازی، سری و ماکسول پیش‌بینی‌های قابل‌قبولی را در حالتی که در انتهای ترکیب درصدها یکی از فازها کاملاً پیوسته باشند، ارائه می‌دهند [۲۰, ۲۷]. در ترکیب‌درصدهای میانی که هر دو فاز پیوسته هستند، این روابط صدق نمی‌کنند. در آلیاژهای پلیمری با مورفولوژی پیچیده‌تر تغییرات فازی به شکلی اتفاق می‌افتد که باعث می‌شود



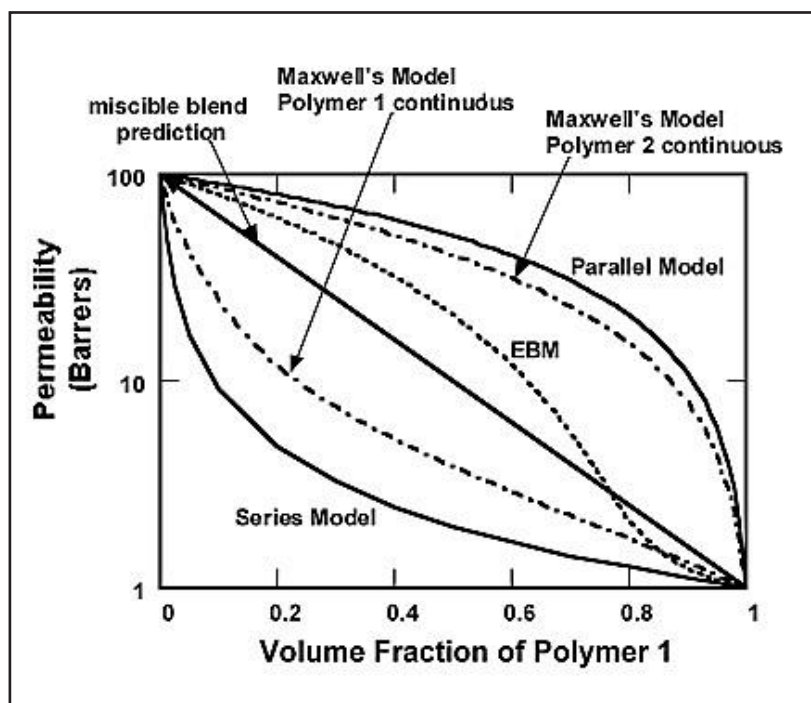
شکل ۱- شکل‌های مورفولوژی برای مدل‌های مختلف عبورپذیری [۲۰].

عبورپذیری بالاتر دید. آلیاژهای پلیمری بدون آرایش یافتگی مناسب فاز پراکنده شده به وسیله مدل موازی و مدل ماکسول به خوبی مدل می‌شوند و آلیاژهای پلیمری آرایش یافته تک‌جهته به وسیله مدل سری به خوبی می‌توانند مدل شوند.

تحقیقات بسیاری در زمینه مدلسازی انتقال کوچک‌ملکول‌ها به درون آلیاژهای پلیمری صورت گرفته است. از جمله می‌توان به بررسی مشخصه‌های انتقال جرم آلیاژ EPDM/EVA توسط جورج و همکارانش اشاره کرد [۳۰]. آنها با مدلسازی ضریب عبورپذیری آلیاژ به وسیله مدل موازی، سری، ماکسول و رابسون و مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی مشخص کردند که مقادیر آزمایشگاهی نزدیک به مدل سری هستند هنگامی که EPDM فاز پیوسته باشد و نزدیک به مدل موازی هستند زمانی که EVA فاز پیوسته باشد. رحیمان و همکاران [۳۱]، با بررسی رفتار انتقال هیدروکربن‌های کلرینه شده در آلیاژهای NBR/SBR مشخص کردند که در یک سیستم آلیاژ خواص انتقال به‌طور قابل توجهی به وسیله پراکنندگی

شکل ۱ حالت‌هایی را که هر کدام از مدل‌های مورد بحث می‌توانند مدل کنند، نشان می‌دهد. به طور مثال، همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود مدل ماکسول مدلسازی مناسبی را زمانی که ذرات به صورت کروی درون ماتریس پراکنده شده باشند، نشان می‌دهد [۲۰]. رفتار عبورپذیری آلیاژهای پلیمری که توسط مدل‌های مورد بحث پیش‌بینی شده است، برای آلیاژ دو پلیمر در حالتی که عبورپذیری پلیمر ۲ صد برابر پلیمر ۱ باشد، در شکل ۲ نمایش داده شده است [۲۰].

همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، مدلسازی رفتار انتقال کوچک‌ملکول‌ها به درون آلیاژهای پلیمری بسیار پیچیده است، و مدل‌های مختلف مدل‌کننده واسسته به نوع پارامترهای به کار رفته در معادله ریاضی هر کدام قادر به مدلسازی بخشی از نمودار تغییرات ضریب عبورپذیری (P) بر حسب کسر وزنی اجزاء آلیاژ هستند. نمونه‌ای از کاربردهای این مدل‌ها را می‌توان در افزودن مقدار کمی از یک پلیمر مقاوم در برابر نفوذپذیری به یک ماتریس پلیمری با

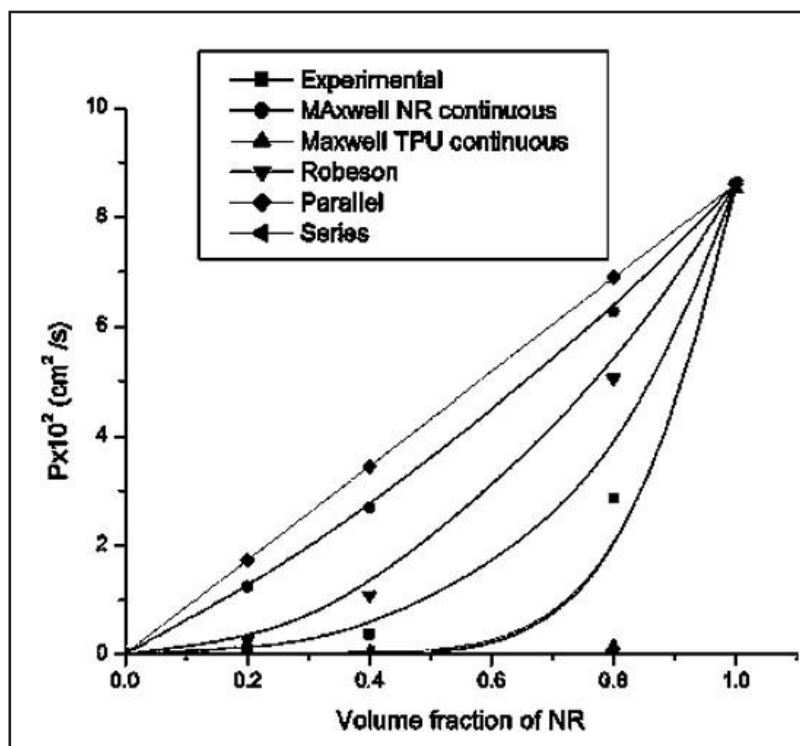


شکل ۲- شکل‌های داده‌های مدلسازی شده توسط مدل‌های مورد بحث [۲۰].

به عنوان فاز پراکنده شده درون فاز پیوسته NR قرار دارد. پس از مدل رابسون مدل سری به داده‌های آزمایشگاهی نزدیک‌تر است.

طی تحقیق دیگری، آلمینات و همکاران [۱]، عبورپذیری آلیاژی از لاستیک‌های TPU/NR مورد بررسی قرار دادند. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، آن‌ها با استفاده از رسم نمودار تغییرات ضریب عبورپذیری برحسب کسر حجمی اقدام به مقایسه مقادیر بدست آمده از داده‌های آزمایشی با مقادیر محاسبه شده از مدل‌های موجود جهت مدلسازی عبورپذیری پلیمرها کردند. بررسی‌ها نشان دادند که مدل رابسون برای پیش‌بینی داده‌های آزمایشگاهی نسبت به دیگر مدل‌ها مناسب‌تر است.

و اندازه جزء پراکنده شده درون فاز پیوسته کنترل می‌شود علاوه بر این، نتایج تحقیقات رحیمان و همکارانش نشان داد که مدل‌های رابسون و ماکسول برای شرح ویژگی‌های انتقال سیستم‌های آلیاژی ناهمگن از مدل‌های سری و موازی مناسب‌تر هستند. گذارش‌ها بر روی آلیاژهای ناهمگن، مشابه دیگر نتایج، مدل‌سازی مناسب توسط مدل رابسون را نشان می‌دهد. از دیگر پژوهش‌ها، می‌توان به بررسی رفتار نفوذ حلال‌های آلی درون آلیاژهای NR/NBR توسط ماتای و همکاران [۱۴]، اشاره کرد. آن‌ها مدلسازی تغییرات ضریب عبورپذیری آلیاژهای NR/NBR برحسب تغییرات کسر حجمی اجزاء را با استفاده از مدل‌های موازی، سری، ماکسول و رابسون انجام دادند. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، مشخص شد که داده‌های آزمایشگاهی توسط مدل رابسون به خوبی مدل می‌شوند در حالی که NBR



شکل ۳- مدلسازی تئوری برای ضرایب تراوایی آلیاژهای TPU/NR در زایلن در ۳۰ درجه سانتی‌گراد [۱۴].

شده در یک ماتریس عبورپذیرتر را نشان می‌دهد [۳۰]. مطابق این مدل نفوذپذیری آلیاژ توسط معادله زیر مدل می‌شود.

(۱۶)

$$D_C = \left(\frac{1}{1-\phi_d}\right) \cdot D_m \cdot \left(\frac{D_d + 2D_m - 2\phi_d(D_m - D_d)}{D_d + 2D_m + \phi_d(D_m - D_d)}\right)$$

که در اینجا D_d ضریب نفوذ جز پراکنده شده، D_C ضریب نفوذ فاز پیوسته، ϕ_d کسر حجمی فاز پراکنده شده است. درحالی‌که جزء پراکنده شده عبورپذیری بسیار پائینی داشته باشد معادله ۱۶-۲ به شکل زیر تغییر می‌یابد.

(۱۷)

$$D_C = \left(\frac{1}{1+\frac{\phi_d}{2}}\right) \cdot D_m \cdot \left(\frac{D_d + 2D_m - 2\phi_d(D_m - D_d)}{D_d + 2D_m + \phi_d(D_m - D_d)}\right)$$

جورج و همکاران [۳۰]، تغییرات ضریب نفوذ با کسر حجمی EVA در آلیاژ EVA/EPDM مورد بررسی قرار دادند. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، آن‌ها نشان دادند که مقادیر آزمایشگاهی انحراف منفی را برای مدل ماکسول زمانی که EPDM فاز پیوسته باشد و انحراف مثبت را زمانی که EVA فاز پیوسته باشد، نشان می‌دهند. در عین حال، مقادیر آزمایشگاهی نزدیک به مدل سری است، زمانی که EPDM فاز پیوسته باشد و همچنین از روی نمودار مشخص می‌شود که مقادیر آزمایشگاهی نزدیک به مدل موازی است، زمانی که EVA فاز پیوسته باشد.

۴-۲- رابطه ضریب نفوذ با تغییرات کسر حجمی اجزاء

[۲۹، ۳۰، ۳۲-۳۶]

روابط ارائه شده برای مدلسازی مشخصه‌های انتقال، در مورد ارتباط ضریب نفوذ با کسر حجمی آلیاژهای پلیمری نیز ارائه شده است. مهم‌ترین مدل‌های نظری که از سوی محققان مورد استفاده قرار گرفته است، شامل مدل‌های موازی، سری و مدل ماکسول است [۳۲، ۳۳، ۳۵، ۳۶]. مدل موازی توسط معادله زیر محاسبه می‌شود.

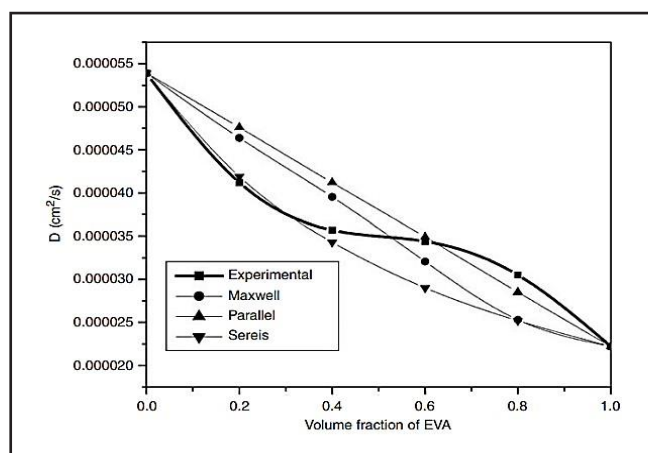
(۱۴)

$$D_C = D_1\phi_1 + D_2\phi_2$$

در این معادله با جایگذاری D به عنوان ضریب نفوذ به جای P در معادله ۱۰، D_C ضریب نفوذ نظری آلیاژ، D_1 و D_2 ضرایب نفوذ اجزاء ۱ و ۲ و ϕ_1 و ϕ_2 کسر حجمی اجزاء ۱ و ۲ هستند. در این مدل اجزای آلیاژ موازی یکدیگر در نظر گرفته می‌شوند. برای مدل سری نیز مشابه مدل موازی، ضریب D را به جای P درون معادله ۱۱ جایگزین می‌کنند.

$$D_C = \frac{D_1 D_2}{D_2 \phi_1 + D_1 \phi_2} \quad (۱۵)$$

مدل دیگر نشان‌دهنده نفوذپذیری آلیاژها، مدل ماکسول برای آلیاژهای ناهمگن است. این مدل وابستگی نفوذپذیری سیستم‌های آلیاژی را به ترکیب درصد آلیاژ با نفوذپذیری پایین از فاز پراکنده



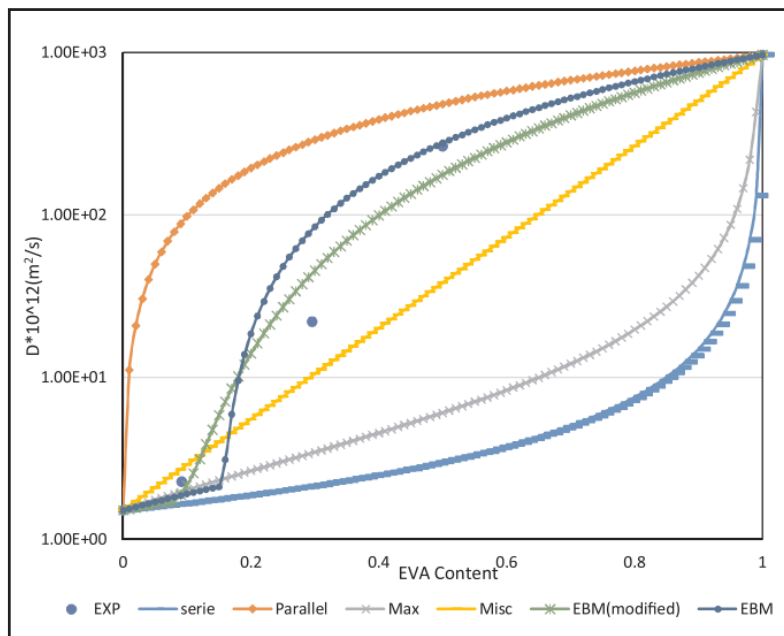
شکل ۴- مقایسه داده‌های آزمایشگاهی با پیش‌بینی‌های نظری آلیاژ EVA/EPDM [۳۰].

مدل رابسون، کاملترین مدل پیش‌بینی‌کننده رفتار انتقال حلال به درون آلیاژهای لاستیکی است. به این دلیل که در این مدل سهم پیوستگی فازهای ماتریس و پراکنده شده از طریق قرار دادن ضرایب X_a و X_b ، در نظر گرفته است. یعنی در حالتی که نسبت اجزا به هم نزدیک است، می‌توان اثر این حالت را روی خواص نفوذی آلیاژ به وسیله مدل رابسون بهتر ارزیابی کرد.

یکی دیگر از مدل‌های مناسب برای مدل‌سازی ضریب نفوذ در آلیاژهای لاستیکی مدل EBM است، این مدل توسط کلاریک و

همانطور که در بخش مدل‌سازی آلیاژهای دارای جدایی فازی نیز اشاره شد، تنها مدلی که می‌تواند ضرایب انتقال را با در نظر گرفتن تغییرات فازی بین فازهای ماتریس و پراکنده شده اجزای پلیمر مدل کند، مدل ارائه شده توسط رابسون است که شکل ریاضی آن با جایگذاری D به جای P به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$D_c = X_a D_1 \left(\frac{D_2 + 2D_1 - 2\phi_2(D_1 - D_2)}{D_2 + 2D_1 + \phi_2(D_1 - D_2)} \right) + X_b D_2 \left(\frac{D_1 + 2D_2 - 2\phi_1(D_2 - D_1)}{D_1 + 2D_2 + \phi_1(D_2 - D_1)} \right) \quad (18)$$



شکل ۵- پیش‌بینی ضریب نفوذ آلیاژهای LDPE/EVA با ترکیب‌درصدهای مختلف و مدل‌های مختلف [۲۹].

جدول ۳- پارامترهای مدل EBM بدست‌آمده با استفاده از فیت کردن نمودار [۲۹].

LDPE		EVA	
T	ϕ_{cr}	T	ϕ_{cr}
1.8	0.16	2.2	0.074

یکی به موارد استفاده از ثوابت کرووی نظیر $\Phi_{1cr} = \Phi_{2cr} = 0.16$ و $T_1 = T_2 = 1.83$ نسبت داده می‌شود. درحالی‌که منحنی دیگر از طریق متناسب کردن داده‌های تجربی حاصل می‌شود. این نمودارها به روش نیمه‌لگاریتمی رسم شده‌اند که بسیار آموزنده‌تر از روش خطی است. مطابق با شکل ۵، ناتوانی مدل‌های موازی و سری در پیش‌بینی رفتار آلیاژها مشهود است. مدل امتزاج‌پذیر نیز به دلیل شرایط موردنیاز برای امتزاج‌پذیری کامل فقط در ترکیب درصد ۱۰٪ سازگار است. در این آلیاژ مدل‌های ماکسول و EBM به دلیل مورفولوژی ذره-ماتریس مشاهده شده در تصاویر SEM، تقریباً با نتایج آزمایشگاهی سازگار هستند. در نمونه حاوی ۳۰٪ EVA، به نظر می‌رسد EBM تنها مدل معتبر است. در حقیقت در کسروزی ۱۰٪ EVA هنوز اجزاء آلیاژ زیر آستانه نفوذ قرار دارند، که با عبور از این آستانه در نمونه شامل ۳۰٪ EVA، نفوذ حتی به میزانی بیش از حالت امتزاج‌پذیر، افزایش می‌یابد که این با تشکیل ساختار نیمه‌پیوسته EVA در ماتریس LDPE مرتبط است. با افزایش درصد EVA تا ۵۰٪ و تغییرات مورفولوژیکی از حالت ذره-ماتریس به حالت هم‌پیوستگی، که بسیار متفاوت از حالت امتزاج‌پذیر است، مدل سری نتایج منطقی ایجاد می‌کند اما همانطور که انتظار می‌رود مدل EBM هنوز بهترین است. در عین حال با در نظر گرفتن مدل نظری EBM و مدل حاصل از متناسب کردن منحنی، پیش‌بینی دقیق‌تری از رفتار نفوذ در آلیاژهای پلیمری مشاهده می‌شود. داده‌های حاصل از متناسب کردن نمودار در جدول ۴ نشان داده شده است. تخمین مناسب‌تری به‌وسیله استفاده از مقادیر بدست‌آمده حاصل از متناسب کردن منحنی در مقایسه با نمونه نظری، بدست آمده است. EVA کنترل‌کننده آستانه نفوذ در آلیاژ است. از سوی دیگر، تفاوت در آستانه نفوذ LDPE تاثیر قابل توجهی در پیش‌بینی نفوذپذیری آلیاژها ندارد [۲۹]. می‌توان گفت که در نمودار ضریب نفوذ برحسب تغییرات کسرجمی آلیاژها، حساسیت به نفوذ جزئی از آلیاژ که دارای نفوذپذیری بسیار کمتر از دیگر پلیمر است، تقریباً ناچیز است [۳۴]. قابلیت

براساس نظریه نفوذ دی‌جنس، پیشنهاد شده است و همچنین قابل استفاده برای هر دو حالت پیوسته و پراکنده شده است. این مدل ترکیبی از مدل‌های سری و موازی است و برای آلیاژهای دارای جدایی فازی به کار رفته و به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$D_b = D_1 \Phi_{1p} + D_2 \Phi_{2p} + \Phi_s^2 \left[\frac{\Phi_{1s}}{D_1} + \frac{\Phi_{2s}}{D_2} \right] \quad (19)$$

که در اینجا:

$$\Phi_s = \Phi_{1s} + \Phi_{2s} \quad (20)$$

Φ_{1p} ، Φ_{2p} ، Φ_{1s} و Φ_{2s} به شکل زیر به هم مرتبط می‌شوند.

$$(21)$$

$$\Phi_{1p} = \left[\frac{\Phi_1 - \Phi_{1cr}}{1 - \Phi_{1cr}} \right]^{T_1}; \Phi_{1s} = \Phi_1 + \Phi_{1p}$$

$$(22)$$

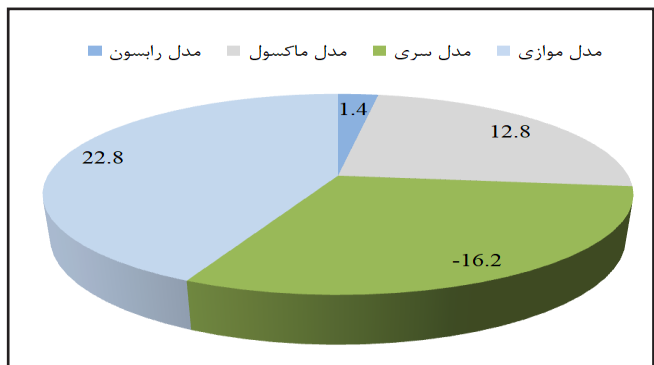
$$\Phi_{2p} = \left[\frac{\Phi_2 + \Phi_{2cr}}{1 - \Phi_{2cr}} \right]^{T_2}; \Phi_{2s} = \Phi_2 + \Phi_{2p}$$

که در این معادله، D_1 ، D_b و D_2 به ترتیب ضرایب نفوذ آلیاژ و اجزای ۱ و ۲، Φ_{1cr} و Φ_{2cr} آستانه نفوذ بحرانی اجزای یک و ۲، T_1 و T_2 پتانسیل کرووی بحرانی اجزای ۱ و ۲ هستند. این چهار پارامتر داده‌های آزمایشگاهی را به داده‌های مدل‌سازی شده براساس نظریه نفوذ دی‌جنس نزدیک می‌کند. با توجه به پیش‌بینی دی‌جنس درباره نفوذ در ساختارهای سه‌بعدی، هنگامی که سیستم از مناطق کرووی جداشده از هم تشکیل شده باشد، به ترتیب مقادیر 0.156 و $1/833$ برای کسرجمی نفوذ بحرانی و پتانسیل کرووی بحرانی در نظر گرفته می‌شود. در مناطق با غلظت کم که $0 < \Phi_1 < \Phi_{1cr}$ است، مقادیر Φ_{1s} و $\Phi_{1p} = 0$ شامل $\Phi_{1s} = \Phi_1$ هستند. داده‌های آزمایشگاهی و مدل‌سازی شده نفوذ برای آلیاژهای لاستیکی EVA/LDPE در کسرجمی‌های مختلف در شکل ۵ مشاهده می‌شود. مقادیر آزمایشگاهی توسط نقاط نمایش داده شده است، درحالی‌که داده‌های مدل‌سازی شده توسط منحنی نمایش داده می‌شوند. برای مدل EBM دو منحنی وجود دارد،

پیش‌بینی مناسب این مدل برای رفتار نفوذ آلیاژها، توسط نمودارها تأیید شده است. برای درک عمیق‌تر مدلسازی هر یک از مدل‌های مدل‌کننده رفتار انتقال کوچک‌ملکول‌ها به درون سیستم‌های دوجزئی پلیمری، شکل ۶ اختلاف میانگین داده‌های مدلسازی شده با داده‌های آزمایشگاهی برای آلیاژ NR/NBR را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، مدل رابسون با ۱,۴ درصد نسبت به مدل‌های ماکسول، سری و موازی کمترین اختلاف را با داده‌های آزمایشگاهی دارد.

خاصی از نمودار ضریب نفوذ برحسب کسر حجمی آلیاژ هستند. اگر فاز پیوسته عبورپذیرتر باشد، پیکربندی موازی محدودکننده رفتار انتقال است. مدل سری به عنوان محدودکننده رفتار انتقال به کار می‌رود هنگامی که فاز پراکنده شده عبورپذیری بالاتری داشته باشد. مدل ماکسول اجزای جز پراکنده شده را به صورت کروی درون ماتریس در نظر می‌گیرد، این مدل وابستگی ترکیب درصدی نفوذپذیری سیستم‌های آلیاژی را با جزء پراکنده شده با نفوذپذیری کمتر در یک ماتریس عبورپذیرتر، نشان می‌دهد. مدل‌های موازی، سری و ماکسول پیش‌بینی‌های قابل‌قبولی را در حالتی که در انتهای ترکیب درصدها یکی از فازها کاملاً پیوسته باشد، ارائه می‌دهند. مدل‌های ارائه شده توسط رابسون و کلاریک (مدل EBM)، قادر هستند مدلسازی را برای کسر حجمی‌های میانی که هر دو جزء پیوسته هستند انجام دهند. نتایج مطالعات نشان دادند که به طور کلی مدل‌های رابسون و EBM داده‌های آزمایشگاهی را به شکل مطلوب‌تری به خصوص در کسر حجمی‌های میانی که هر دو فاز پیوسته هستند، نسبت به سایر مدل‌های پیش‌بینی‌کننده مدل می‌کنند. نتایج مطالعات صورت گرفته بر روی اختلاف میانگین داده‌های مدلسازی شده با داده‌های آزمایشگاهی برای آلیاژ NR/NBR نشان می‌دهد که مدل رابسون با ۱,۴ درصد کمترین اختلاف را با داده‌های آزمایشگاهی دارد.

پیش‌بینی مناسب این مدل برای رفتار نفوذ آلیاژها، توسط نمودارها تأیید شده است. برای درک عمیق‌تر مدلسازی هر یک از مدل‌های مدل‌کننده رفتار انتقال کوچک‌ملکول‌ها به درون سیستم‌های دوجزئی پلیمری، شکل ۶ اختلاف میانگین داده‌های مدلسازی شده با داده‌های آزمایشگاهی برای آلیاژ NR/NBR را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، مدل رابسون با ۱,۴ درصد نسبت به مدل‌های ماکسول، سری و موازی کمترین اختلاف را با داده‌های آزمایشگاهی دارد.



شکل ۶- نمودار درصد اختلاف داده‌های مدلسازی شده با داده‌های آزمایشگاهی آلیاژ لاستیک طبیعی و لاستیک نیتریل [۱۴]

۵- نتیجه‌گیری

مدل‌های نظری مورد استفاده از سوی محققان برای مدلسازی تغییرات ضریب نفوذ برحسب کسر حجمی در آلیاژهای لاستیکی، شامل مدل‌های موازی، سری، مدل ماکسول، مدل رابسون و مدل EBM هستند. هر یک از این مدل‌ها قادر به مدلسازی بخش

مراجع

1. Al Minnath, M., G. Unnikrishnan, and E. Purushothaman, Transport studies of thermoplastic polyurethane/natural rubber (TPU/NR) blends. *Journal of Membrane Science*, 2011. 379(1-2): p. 361-369.
2. Campise, F., et al., Contribution of entanglements to polymer network elasticity. *Macromolecules*, 2017. 50(7): p. 2964-2972.

3. Abraham, J., et al., Solvent transport characteristics of thermoplastic elastomer blends based on nylon and NBR. *Polymer Engineering & Science*, 2017. 57(2): p. 231-236.
4. Nabil, H., H. Ismail, and A. Azura, Compounding, mechanical and morphological properties of carbon-black-filled natural rubber/recycled ethylene-propylene-diene-monomer (NR/R-EPDM) blends. *Polymer Testing*, 2013. 32(2): p. 385-393.
5. Ismail, S.M.R.S., T. Chatterjee, and K. Naskar, Superior heat-resistant and oil-resistant blends based on dynamically vulcanized hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber and polyamide 12. *Polymers for Advanced Technologies*, 2017. 28(6): p. 665-678.
6. Thomas, S., S.C. George, and S. Thomas, Evaluation of mechanical, thermal, electrical, and transport properties of MWCNT-filled NR/NBR blend composites. *Polymer Engineering & Science*, 2018. 58(6): p. 961-972.
7. Fujiyabu, T., et al., Structure-property relationship of a model network containing solvent. *Science and technology of advanced materials*, 2019. 20(1): p. 608-621.
8. Padmini, M., et al., Molecular transport of aliphatic hydrocarbons through styrene butadiene rubber/ethylene vinyl acetate blends. *Journal of applied polymer science*, 2006. 101(5): p. 2884-2897.
9. Balan, A.K., et al. Transport behavior of aromatic hydrocarbons through coconut shell powder filled thermoplastic polyurethane/natural rubber blend-composites. in *AIP Conference Proceedings*. 2017. AIP Publishing.
10. Liu, G., et al., Quantitative exploration of the swelling response for carbon black filled hydrogenated nitrile rubber with three-dimensional solubility parameters. *Polymer Bulletin*, 2015. 72(8): p. 1961-1974.
11. El Afif, A. and M. Grmela, Non-Fickian mass transport in polymers. *Journal of Rheology*, 2002. 46(3): p. 591-628.
12. El Aissaoui, A. and A. El Afif, Non-Fickian mass transfer in swelling polymeric non-porous membranes. *Journal of Membrane Science*, 2017. 543: p. 172-183.
13. Hairch, Y. and A. El Afif, Modeling Non-Fickian Sorption of a Solvent in Immiscible Polymers. 2020, EasyChair.
14. Mathai, A.E., R. Singh, and S. Thomas, Transport of substituted benzenes through nitrile rubber/natural rubber blend membranes. *Journal of membrane science*, 2002. 202(1-2): p. 35-54.
15. Obasi, H.C., O. Ogbobe, and I.O. Igwe, Diffusion characteristics of toluene into natural rubber/linear low density polyethylene blends. *International Journal of Polymer Science*, 2009. 2009.
16. Abraham, J., et al., Transport characteristics of organic solvents through carbon nanotube filled styrene butadiene rubber nanocomposites: the influence of rubber-filler interaction, the degree of reinforcement and morphology. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015. 17(17): p. 11217-11228.
17. Igwe, I.O. and O.E. Ezeani, Studies on the transport of aromatic solvents through filled natural rubber. *International Journal of Polymer Science*, 2012. 2012.
18. Moni, G., et al., Effect of reduced graphene oxide on the solvent transport characteristics and sorption kinetics of fluoroelastomer nanocomposites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018. 20(26): p. 17909-17917.
19. Ramesan, M., Effects of magnetite nanoparticles on morphology, processability, diffusion and transport behavior of ethylene vinyl acetate nanocomposites. *International Journal of Plastics Technology*, 2015. 19(2): p. 368-380.
20. Robeson, L.M., Polymer blends in membrane transport processes. *Industrial & engineering chemistry research*, 2010. 49(23): p. 11859-11865.

21. Velioglu, S., S.B. Tantekin-Ersolmaz, and J.W. Chew, Towards the generalization of membrane structure-property relationship of polyimides and copolyimides: A group contribution study. *Journal of Membrane Science*, 2017. 543: p. 233-254.
22. Hasnaoui, H., M. Krea, and D. Roizard, Neural networks for the prediction of polymer permeability to gases. *Journal of Membrane Science*, 2017. 541: p. 541-549.
23. Chiou, J. and D.R. Paul, Gas permeation in miscible blends of poly (methyl methacrylate) with bisphenol chloral polycarbonate. *Journal of applied polymer science*, 1987. 33(8): p. 2935-2953.
24. Maeda, Y. and D.R. Paul, Selective gas transport in miscible PPO-PS blends. *Polymer*, 1985. 26(13): p. 2055-2063.
25. Monsalve-Bravo, G.M. and S.K. Bhatia, Modeling permeation through mixed-matrix membranes: a review. *Processes*, 2018. 6(9): p. 172.
26. Prasad, K., M. Nikzad, and I. Sbarski, Modeling Permeability in Multi-Phase Polymer Composites: A Critical Review of Semi-Empirical Approaches. *Polymer Reviews*, 2020: p. 1-44.
27. Johnson, T. and S. THOMAS, Sorption, diffusion, and permeation of chlorinated hydrocarbon vapors through natural rubber, epoxidized natural rubber, and their blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2000. 39(2): p. 363-380.
28. Robeson, L.M., et al., Physical property characteristics of polysulfone/poly(dimethylsiloxane) block copolymers. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics*, 1973. 29(1): p. 47-62.
29. GilakHakimabadi, S., et al., Controlled-release of ferulic acid from active packaging based on LDPE/EVA blend: Experimental and modeling. *Food Packaging and Shelf Life*, 2019. 22: p. 100392.
30. George, S., P. Kumari, and G. Unnikrishnan, Aliphatic Liquid Transport through Heterogeneous Ethylene—Propylene—Diene Monomer Rubber/Poly (ethylene-co-vinyl acetate) Blends. *Journal of Elastomers & Plastics*, 2009. 41(1): p. 65-85.
31. Rahiman, K.H. and G. Unnikrishnan, The behaviour of styrene butadiene rubber/acrylonitrile butadiene rubber blends in the presence of chlorinated hydrocarbons. *Journal of Polymer Research*, 2006. 13(4): p. 297-314.
32. Ganesh, B. and G. Unnikrishnan, Cure characteristics, morphology, mechanical properties, and aging characteristics of silicone rubber/ethylene vinyl acetate blends. *Journal of applied polymer science*, 2006. 99(3): p. 1069-1082.
33. Jordhamo, G., J. Manson, and L. Sperling, Phase continuity and inversion in polymer blends and simultaneous interpenetrating networks. *Polymer Engineering & Science*, 1986. 26(8): p. 517-524.
34. Kolařík, J., et al., Prediction of the gas permeability of heterogeneous polymer blends. *Polymer Engineering & Science*, 2000. 40(1): p. 127-131.
35. Manoj, K., et al., Transport of Aromatic Hydrocarbons through EPDM/NBR Blends. *Journal of Elastomers & Plastics*, 2011. 43(1): p. 65-84.
36. Thomas, S. and A. George, Dynamic mechanical properties of thermoplastic elastomers from blends of polypropylene with copolymers of ethylene with vinyl acetate. *European polymer journal*, 1992. 28(11): p. 1451-1458

E Effective Parameters on the Diffusion Coefficient Modeling of Solvent Molecules in the two-Component Polymer Systems

M. Layeghi-ghaleh sookhte¹, M.R Pour-Hoseini^{2*}, M Razavizadeh³

1. Master of Malek Ashtar University, Composite Research Institute, Tehran, Iran
2. PhD, Assistant Professor, Faculty Member of the Composite Research Institute of Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran
3. PhD, Assistant Professor, Faculty Member of Composite Research Institute, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

*Corresponding author Email: mr-pourhossainy@yahoo.com

Abstract: Polymeric Materials are widely used during their Shelf life in Exposure to a Variety of Chemicals. Therefore, it is very important to Study the Behavior of Solvent Molecules Diffusion from these Materials. Studies on the Solvent molecules Diffusion into Polymer Blends are not well understood. In Polymer Composites and Blends, Changes in the Volume Fraction of each Component change the penetration transfer behavior. In Polymer Blends, by changing the Volume Fraction of the Blends Components, a Phase Transition Occurs between the Matrix and the Dispersed phase, which can change the Diffusion behavior of the penetrating molecules due to the volume fraction changes of the Blends. Various Models have been proposed by various Researchers to the Modeling of volume fraction changes Effect on the Transport Characteristics of solvent Molecules into two-component Polymer Systems. Among these Models, Robson Model and Equivalent Box Model by Klarik (EBM) are the most complete Models Predicting the Transport Behavior of Solvent Molecules into Polymer Blends and Composites. The Results of Studies on the Average Difference of the modeled data and the experimentally data for the NR/NBR Blends Show that the Robson model with 1.4% has the Least Difference with the experimentally data.

Keywords: Transport characteristics, Polymer blends, Modeling, Morphology