

## مروری بر روش‌های نیمه تجربی تعیین مشخصه برهم کنش فلوری-هاگینز در آمیزه‌های پلیمری

زهرا خوبی آرائی\*

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی پلیمر

### چکیده ...

مشخصه برهم کنش فلوری-هاگینز (X)، عاملی کلیدی است که بر امتزاج پذیری و مورفولوژی اجزا در آمیزه‌های پلیمری و در نهایت بر خواص و کاربرد محصولات نهایی اثرگذار است. اندازه‌گیری قابل اعتماد این مشخصه برای درک بنیادین و کاربردهای عملی پلیمرها و هم‌چنین برای تعیین ارتباط کمی ساختار-عملکرد آن‌ها، ارزشمند است. از روش‌های متفاوتی برای ارزیابی این مشخصه استفاده می‌شود. در این مطالعه، شش روش نیمه تجربی: اندازه‌گیری کاهش دمای ذوب، تورم تعادلی، زاویه تماس، نقاط جدایی فازی، فشار بخار و سوانگاری گاز معکوس مرور شدند. در این روش‌ها به ترتیب دمای ذوب تعادلی پلیمر خالص و آمیزه پلیمری، میزان تورم تعادلی پلیمر شبکه‌ای در حضور متورم‌کننده، انرژی سطحی اجزای تشکیل‌دهنده آمیزه پلیمری، ترکیب درصد تعادلی اجزاء در سامانه دوفازی، نسبت فشار جزئی حلال به فشار جزئی اشباع آن و حجم بازداری به صورت تجربی اندازه‌گیری شده و پس از انطباق معادله مناسب بر این داده‌ها، مشخصه برهم کنش محاسبه می‌شود. در برخی از روش‌ها، مانند اندازه‌گیری زاویه تماس، فقط مشخصه برهم کنش مثبت در دمای آزمون قابل تعیین است. اما در برخی دیگر مانند اندازه‌گیری کاهش دمای ذوب، محدودیتی برای علامت مشخصه برهم کنش وجود ندارد. هم‌چنین، برخی از روش‌ها مانند تعیین نقاط جدایی فازی از قابلیت تعیین وابستگی مشخصه برهم کنش به کسر حجمی اجزا نیز برخوردارند.

### واژه‌های کلیدی:

مشخصه برهم کنش فلوری-  
هاگینز،  
کاهش دمای ذوب،  
تورم تعادلی،  
زاویه تماس،  
نمودار فازی،  
فشار بخار،  
سوانگاری گاز معکوس

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

khoubi@sut.ac.ir

## ۱ مقدمه

نیمه تجربی پرداخته می شود.

## ۲ کاهش دمای ذوب (Melting Point Depression)

رویکرد کاهش دمای ذوب، روش متداولی است که می تواند مشخصه های برهم کنش مثبت و منفی را حاصل کند [۱۵]. در این روش، افت دمای ذوب ماده ای با بلورینگی زیاد در اثر حضور مقادیر مختلف از ماده ای با بلورینگی کم (به عنوان رقیق کننده) معمولاً با استفاده از گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) اندازه گیری می شود. هر کدام از این مواد، می توانند پلیمر یا کوچک مولکول باشند [۱۶]. سپس، با استفاده از معادله توصیف کننده کاهش دمای ذوب که عمدتاً به عنوان معادله فلوری شناخته می شود، مشخصه برهم کنش اجزا در مجاورت دمای ذوب به دست می آید [۱۷]. در صورتی که ماده بلورین، پلیمری با وزن مولکولی به اندازه کافی بزرگ و رقیق کننده یک کوچک مولکول باشد، معمولاً از معادله زیر استفاده می شود:

$$\frac{1}{T_m^0} - \frac{1}{T_m^1} = \frac{V_p}{V_d} \frac{R}{\Delta H_m^0} [\phi_d - \chi \phi_d^2] \quad (1)$$

که در آن،  $T_m^0$  و  $T_m^1$  به ترتیب دمای ذوب ایده آل پلیمر خالص و مخلوط رقیق شده آن،  $V_p$  و  $V_d$  به ترتیب حجم مولی واحد تکراری پلیمر و رقیق کننده،  $\Delta H_m^0$  گرمای ذوب بلور ایده آل پلیمر خالص،  $\chi$  مشخصه برهم کنش پلیمر-رقیق کننده،  $\phi_d$  کسر حجمی رقیق کننده و  $R$  ثابت جهانی گازها است. بر اساس رابطه فوق، افزایش میزان کاهش دمای ذوب به معنای مقدار کمتر  $\chi$  و برهم کنش بین مولکولی قوی تر است [۱۸]. رویکردهای مختلفی برای استفاده از معادله فوق وجود دارد، اما متداول ترین روش، تلفیق آن با معادله زیر برای توصیف وابستگی مشخصه برهم کنش به دما است:

$$\chi = \frac{B' V_d}{RT} \quad (2)$$

که در آن،  $B'$  ثابتی مستقل از دماست که به چگالی انرژی برهم کنش مربوط می شود [۱۶-۱۵]. در رابطه فوق،  $T$  با  $T_m^0$  جایگزین می شود. با جایگذاری معادله فوق در معادله ۱ و رسم سمت چپ معادله حاصل (معادله ۳) بر حسب  $\phi_d / T_m^0$ ، مشخصه برهم کنش با استفاده از شیب بهترین خط برازش یافته به صورت تابعی از دما به دست می آید [۱۹-۱۶، ۱۸].

مشخصه برهم کنش اجزا در آمیزه های پلیمری، عاملی کلیدی است که بر امتزاج پذیری و مورفولوژی و در نهایت بر خواص کاربرد محصولات نهایی اثرگذار است. کمی کردن این مشخصه برای پیش بینی نمودار فازی، حلالیت و بسیاری از خواص دیگر پلیمرها بحرانی است. به عنوان مثال، در سامانه های پلیمری مورد استفاده در سلول های خورشیدی، می توان با تنظیم مشخصه برهم کنش اجزا، عملکرد فوتوولتائیک (Photovoltaic) را بهینه کرد. از این رو، اندازه گیری قابل اعتماد این مشخصه برای درک بنیادین و کاربردهای عملی پلیمرها و هم چنین برای تعیین ارتباط کمی ساختار-عملکرد آنها، ارزشمند است. اما تعیین تجربی و نظری این مشخصه معمولاً چالش برانگیز است [۳-۱]. نظریه فلوری-هاگینز، چارچوب مهمی برای توصیف رفتار فازی آمیزه های پلیمری بر اساس عبارتی وابسته به دما به نام مشخصه برهم کنش فلوری-هاگینز ( $\chi$ ) است. نتایج تجربی برای  $\chi$  معمولاً به صورت تابعی از دما ( $T$ ) به شکل  $\chi(T) = \chi_S + \chi_H / T$  گزارش می شود که در آن  $\chi_S$  و  $\chi_H$  به ترتیب منشأ آنتروپیک و آنتالپیک دارند. برای بخش های پلیمری که از نظر شیمیایی نامشابه هستند، برای مثال پلیمری قطبی با پلیمری غیرقطبی، در اکثر مواقع سهم آنتالپیک غالب و سهم آنتروپیک ناچیز است. اما در مورد بخش های پلیمری که از نظر شیمیایی مشابه هستند، سهم آنتروپیک ناچیز نیست و لازم است در تحلیل رفتار فازی در نظر گرفته شود. به طور کلی، این مشخصه به معنای عدم تمایل اجزا به یکدیگر است. به عبارت دیگر، برهم کنش کم منجر به افزایش مشخصه برهم کنش می شود، در حالی که مشخصه برهم کنش کوچک به برهم کنش های مطلوب در جهت امتزاج پذیری دلالت می کند. در این راستا، عدم شباهت شیمیایی زیاد میان دو جزء معمولاً به مشخصه برهم کنش زیاد منجر می شود، در حالی که برهم کنش میان اجزا با ساختار شیمیایی مشابه منجر به مشخصه برهم کنش کوچک یا منفی می شود [۴-۳].

اندازه گیری زاویه تماس [۵]، تورم تعادلی [۶]، کاهش دمای ذوب [۷]، تعیین نقاط جدایی [۸-۱۰]، "تفرق اشعه ایکس در زاویه کم (SAXS)، تفرق نوترون در زاویه کم (SANS)" [۱۱]، سوانگاری گاز معکوس (Inverse Gas Chromatography, IGC) [۱۲-۱۳] و فشار بخار [۱۴] از جمله روش هایی هستند که این مشخصه را با تلفیق داده های تجربی و معادلات نظری، حاصل می کنند. در مطالعه حاضر، به معرفی برخی از این روش های

که در آن، پلیمر بی نظم یا با بلورینگی کم نقش رقیق کننده (d) را دارد.

### ۳ زاویه تماس (Contact Angel)

یکی از روش‌های آسان برای تعیین مشخصه برهم‌کنش، اندازه‌گیری زاویه تماس است که می‌تواند برای مخلوط‌های بی نظم یا با بلورینگی کم که اندازه‌گیری نقطه ذوب آن‌ها با استفاده از DSC امکان‌پذیر نیست، استفاده شود [۱]. برای مواد غیرقطبی، رابطه خطی میان مشخصه حلالیت (هیلدبرند، Hildebrand) ( $\delta$ ) و جذر انرژی سطحی ( $\gamma$ ) وجود دارد:

$$\delta = K\sqrt{\gamma} \quad (6)$$

در معادله فوق،  $K$  ضریب تناسب نسبتاً جامعی است. زمانی که مقدار این مشخصه با استفاده از داده‌های مشخصه حلالیت و انرژی سطح تعیین شده باشد، مشخصه برهم‌کنش را می‌توان با استفاده از رابطه زیر به دست آورد:

$$\chi = \frac{v_{seg}}{kT}(\delta_1 - \delta_2)^2 + \chi_s \quad (7)$$

در معادله فوق،  $\chi_s$  سهم آنتروپیک مشخصه برهم‌کنش است که مقدار آن برای پلیمری غیرقطبی در حلالی غیرقطبی معمولاً بین ۰/۳ تا ۰/۴ است و غالباً مقدار ۰/۳۴ برای آن در نظر گرفته می‌شود. هم‌چنین  $kT$  انرژی حرارتی و  $v_{seg}$  حجم یک بخش شبکه است [۲۳].

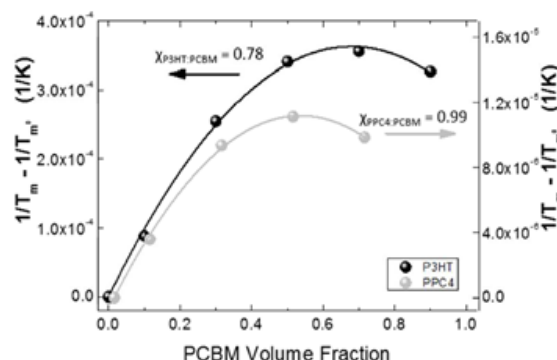
در مراجع مختلف، ارتباط میان مشخصه برهم‌کنش و انرژی سطحی معمولاً به شکل خلاصه شده زیر نشان داده می‌شود:

$$\chi = K(\sqrt{\gamma_1} - \sqrt{\gamma_2})^2 \quad (8)$$

که در آن،  $K$  ثابتی مثبت و  $\gamma_1$  و  $\gamma_2$  انرژی سطحی دو جزء هستند که با اندازه‌گیری زاویه تماس حاصل می‌شود [۱، ۲۳-۲۵]. برای تبدیل زاویه تماس به انرژی سطحی می‌توان از رابطه‌ای که توسط لی و نیومان [۲۶-۲۷] ارائه شده است، استفاده کرد.

### ۴ نقاط جدایی فازی

در این روش، لازم است نقاط جدایی فازی با استفاده از روش‌های تجربی مانند نقطه ابری (Cloud Point) [۸]



شکل ۱ کاهش دمای ذوب برای مخلوط‌های دوتایی P3HT:PCBM (دایره‌های سیاه، محور چپ) و PPC4:PCBM (دایره‌های خاکستری، محور راست) به صورت تابعی از کسر حجمی PCBM. مقدار مشخصه برهم‌کنش با انطباق داده‌ها بر معادله ۱ به دست آمده است [۲۱].

$$\frac{1}{\phi_d} \left( \frac{1}{T_m^0} - \frac{1}{T_m} \right) = \frac{V_p}{V_d} \frac{R}{\Delta H_m^0} \left( 1 - \frac{BV_d}{R} \frac{\phi_d}{T_m^0} \right) \quad (3)$$

هم‌چنین در صورتی که مقدار واحدی برای مشخصه برهم‌کنش بدون توصیف وابستگی دمایی آن نیاز باشد، سمت چپ معادله ۴ (شکل تغییر یافته‌ای از معادله ۱) بر حسب ترکیب درصد رقیق کننده رسم می‌شود و پس از خطی‌سازی، مقدار واحدی برای مشخصه برهم‌کنش به دست می‌آید [۲۲-۲۰، ۷].

$$\frac{1}{\phi_d} \left( \frac{1}{T_m^0} - \frac{1}{T_m} \right) = \frac{V_p}{V_d} \frac{R}{\Delta H_m^0} (1 - \chi\phi_d) \quad (4)$$

بدیهی است مقدار  $\Delta H_m^0$  با استفاده از عرض از مبدأ بهترین خط برازش یافته حاصل می‌شود. هم‌چنین، می‌توان سمت چپ معادله ۱ را بر حسب کسر حجمی رقیق کننده رسم و با عبور دادن بهترین منحنی (درجه دو)، مشخصه برهم‌کنش را محاسبه کرد. دولند و همکاران [۲۱] با این روش، مشخصه برهم‌کنش مخلوط‌های دوتایی فولرن فیل-۶۱-بوتیریک اسید متیل استر (PCBM) را با پلی (۳-هگزیل تیوفن-۲،۵-دیل) (P3HT) و پلی (فولرن)-متناوب-۲،۵-بیس(اکتیل اگری)ترفتال آلدئید [PPC4] تعیین کردند، شکل ۱.

هم‌چنین برای تعیین مشخصه برهم‌کنش دو پلیمر با این روش، از معادله زیر استفاده می‌شود [۴]:

$$\frac{1}{T_m^0} - \frac{1}{T_m} = -\frac{V_p}{V_d} \frac{R}{\Delta H_m^0} \chi\phi_d^2 \quad (5)$$

شوند، یعنی  $\chi_1 = \chi_2$ . در غیراین صورت، می توان فرض کرد  $\chi = (\chi_1 + \chi_2) / 2$ . با این روش، می توان مشخصه برهم کنش را به صورت تابعی از دما و ترکیب درصد محاسبه کرد [۱۰]. برای مثال، هانگ و همکاران [۱۰]، نمودار فازی آلیاژ پلی (متیل متاکریلات) (PMMA) / پلی (استایرن-آماری-اکریلونیتریل) (SAN) پرنشده و پر شده با ۵٪ وزنی سیلیکای عمل آوری نشده (SiO<sub>2</sub>) (Untreated) را با استفاده از آزمون های رئولوژیکی تعیین کردند، شکل ۲. آن ها سپس مشخصه برهم کنش را پس از در نظر گرفتن تغییر ترکیب درصد زمینه مخلوط به دلیل حضور پرکننده محاسبه کردند. نتایج حاصل در جدول ۱ نشان داده شده است.

### ۵ تورم تعادلی (Equilibrium Swelling)

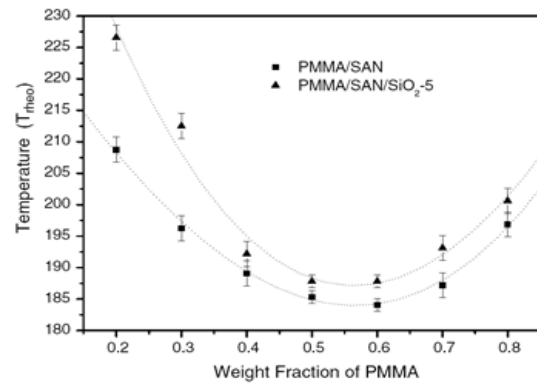
در سامانه های پلیمری اتصال عرضی شده، می توان از نظریه تورم تعادلی فلوری-رینر (Flory-Rehner) برای تعیین مشخصه برهم کنش فلوری-هاگینز استفاده کرد. معادله حاکم بر تورم تعادلی به شکل زیر است:

$$-\left[\ln(1 - \varphi_p) + \varphi_p + \chi\varphi_p^2\right] = 2\nu_{cross}\rho_p V_s(\varphi_p^{1/3} - \varphi_p / 2) \quad (11)$$

که در آن،  $\varphi_p$  کسر حجمی پلیمر متورم شده در حالت تعادل،  $\chi$  مشخصه برهم کنش پلیمر-حلال،  $V_s$  حجم مولی حلال استفاده شده،  $\nu_{cross}$  چگالی اتصالات عرضی پلیمر و  $\rho_p$  چگالی پلیمر است. برای محاسبه  $\varphi_p$  می توان از رابطه زیر استفاده کرد:

$$\varphi_p = \left(\frac{W_{before} - W_{filler}}{\rho_p}\right) / \left(\frac{W_{before} - W_{filler}}{\rho_p} + \frac{W_{after} - W_{before}}{\rho_s}\right) \quad (12)$$

که در آن  $W_{before}$  وزن نمونه پلیمری قبل از تورم،  $W_{after}$



شکل ۲ نمودارهای فازی مخلوط های PMMA/SAN/SiO<sub>2</sub>-5 و PMMA/SAN که با آزمون های رئولوژیکی تعیین شده اند [۱۰].

آزمون های رئولوژیکی [۹-۱۰] تعیین شوند. بر اساس نظریه فلوری-هاگینز، در حالت تعادل دو معادله زیر با استفاده از برابری پتانسیل شیمیایی دو جزء در دو فاز ( $\mu_i' = \mu_i'', i = 1, 2$ ) حاصل می شود:

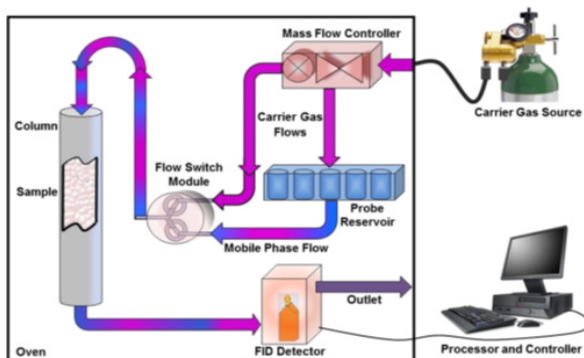
$$\chi_1 = \frac{\ln(\varphi_1' / \varphi_1'') + (1 - r_1 / r_2)(\varphi_2' - \varphi_2'')}{r_1(\varphi_2''^2 - \varphi_2'^2)} \quad (9)$$

$$\chi_2 = \frac{\ln(\varphi_2' / \varphi_2'') + (1 - r_2 / r_1)(\varphi_1' - \varphi_1'')}{r_2(\varphi_1''^2 - \varphi_1'^2)} \quad (10)$$

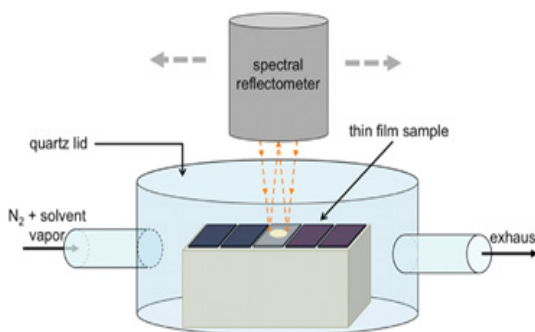
که در آن ها  $\varphi_i'$  و  $\varphi_i''$  به ترتیب کسر حجمی تعادلی جزء  $i$  در دو فاز هستند که از نمودار فازی حاصل می شوند. هم چنین،  $r_i$  تعداد بخش ها در هر زنجیر است که با معادله  $r_i = P_i V_i (V_1 V_2)^{-1/2}$  به دست می آید و در آن  $P_i$  درجه پلیمر شدن متوسط عددی و  $V_i$  حجم منومر جزء  $i$  است. از لحاظ نظری، این دو معادله باید منجر به نتایج یکسانی

جدول ۱ نسبت های اجزا و مشخصات برهم کنش محاسبه شده در فازهای مختلف از مخلوط های پر شده و پرنشده PMMA/SAN در دمای ۲۰۰ °C بر اساس نمودار فازی شکل ۲ [۱۰].

$\chi(10^{-3})$	فاز غنی از SAN		فاز غنی از PMMA		مخلوط
	$\varphi_2'', SAN$	$\varphi_1'', PMMA$	$\varphi_2', SAN$	$\varphi_1', PMMA$	
۳/۸۵	۰/۷۴۵	۰/۲۵۵	۰/۱۷۰	۰/۸۳۰	پرنشده
۳/۶۶	۰/۷۰۵	۰/۲۹۵	۰/۲۷۸	۰/۷۲۲	پر شده



شکل ۴ طرح‌واره‌ای از دستگاه سوانگاری گاز معکوس [۳۰]



شکل ۳ طرح‌واره‌ای از محفظه مورد استفاده برای اندازه‌گیری فشار بخار حلال [۱۴]

$$\ln \frac{p}{p_0} = \chi_{12} \varphi_p^2 + \ln(1 - \varphi_p) + \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \varphi_p \quad (13)$$

که در آن،  $p/p_0$  نسبت فشار جزئی حلال در محفظه به فشار جزئی اشباع آن،  $\varphi_p$  کسر حجمی پلیمر در فیلم،  $V_1$  و  $V_2$  به ترتیب حجم‌های مولی حلال و پلیمر هستند. کسر حجمی پلیمر را می‌توان به وسیله نسبت ضخامت فیلم متورم به فیلم اولیه تعیین کرد. با رسم عبارت  $\ln \frac{p}{p_0} - \ln(1 - \varphi_p) - \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \varphi_p$  بر حسب مجذور کسر حجمی پلیمر ( $\varphi_p^2$ ) و تعیین شیب بهترین خط عبوری از داده‌ها، مشخصه برهم‌کنش به دست می‌آید [۱۴].

## ۷ سوانگاری گاز معکوس

روش سوانگاری گاز معکوس، امکان اندازه‌گیری مشخصه برهم‌کنش را برای آمیزه بر پایه پلیمر بلورین و پلیمر بی‌نظم به ترتیب در بالای دمای ذوب ( $T_m$ ) و دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) فراهم می‌کند [۲۹]. در این روش، مقدار مشخصی از یک فاز ساکن غیرفرار درون حلال فراری حل شده و روی یک تکیه‌گاه خنثای متخلخل روکش داده می‌شود. درون دستگاه IGC، یک گاز حامل به صورت پیوسته از طریق ستون عبور داده می‌شود. زمانی که مایع ردیاب (Probe) فراری درون ستون تزریق می‌شود، ردیاب تبخیر شده و با گاز حامل جریان می‌یابد [۳۰]. طرح‌واره‌ای از این دستگاه در شکل ۴ نشان داده شده است. اگر وزن مولکولی فاز ساکن مشخص باشد، حجم بازداری ردیاب ( $V_R^0$ , Retention Volume) با اندازه‌گیری IGC به دست آمده و به ضریب برهم‌کنش فلوری-هاگینز میان ردیاب (جزء ۱) و فاز ساکن (جزء ۲) با استفاده از معادله زیر ارتباط داده می‌شود:

وزن نمونه پلیمری بعد از تورم،  $W_{filter}$  وزن پرکننده و  $\rho_s$  چگالی حلال است [۲۸]. ابتدا لازم است چگالی اتصالات عرضی پلیمر را با روش دیگری کمی کرد که با وزن مولکولی متوسط پلیمر شبکه‌ای شده میان اتصالات عرضی ( $M_c$ ) به شکل  $v_{cross} (mol/g) = 1 / (2M_c)$  رابطه دارد. اخیراً این نظریه با در نظر گرفتن وابستگی مشخصه برهم‌کنش به دما و کسر حجمی پلیمر بازبینی شده است [۶].

## ۶ فشار بخار

تورم فیلم‌های پلیمری با بخار حلال یا روش فشار بخار می‌تواند برای تعیین مشخصه برهم‌کنش پلیمر-حلال در پلیمرهای ریخته‌گری شده به صورت فیلم‌های نازک استفاده شود. طرح‌واره‌ای از محفظه مورد استفاده برای انجام این آزمون در شکل ۳ نشان داده شده است. بخار حلال در گاز حامل  $N_2$  به درون محفظه شیشه‌ای مهر و موم شده وارد می‌شود. دو روش آسان برای کنترل فشار بخار حلال وجود دارد: تغییر دادن غلظت حلال از طریق کنترل حرارتی محیط آزمایش یا تنظیم جریان گاز حامل از طریق مخزن حلال. فیلم‌های پلیمری که در معرض بخار حلال قرار دارند، با نفوذ حلال به درون آن‌ها متورم و تغییر در ضخامت آن‌ها به صورت درجا به وسیله انعکاس سنج طیفی (Spectral Reflectometer) متحرک، اندازه‌گیری می‌شود. در واقع، تورم فیلم پلیمری با بخار حلال تا زمانی ادامه می‌یابد که تعادلی میان فاز پلیمر و بخار ایجاد شده که در آن ضخامت فیلم ثابت باقی می‌ماند. در نهایت مخلوط بخار حلال و گاز نیتروژن از محفظه خارج می‌شود [۱۴].

بر اساس نظریه شبکه، مشخصه برهم‌کنش با رابطه زیر کمی می‌شود:

تعریف می کنند و در نتیجه معادله ۱۵ به صورت زیر بازنویسی می شود:

$$\chi_{1(23)} = \phi_2 \chi_{12} + \phi_3 \chi_{13} - \phi_2 \phi_3 \chi_{23} \quad (16)$$

مزیت استفاده از  $\chi_{23}$  این است که بر اساس رابطه زیر مستقیماً به حجم بازداري بدون محاسبه مشخصات برهم کنش  $\chi_{12}$  و  $\chi_{13}$  مرتبط می شود [۱۲]:

$$\chi_{23}' = \frac{1}{\phi_2 \phi_3} \left[ \ln \left( \frac{V_{g,blend}^0}{w_2 \nu_2 + w_3 \nu_3} \right) - \phi_2 \ln \left( \frac{V_{g,2}^0}{\nu_2} \right) - \phi_3 \ln \left( \frac{V_{g,3}^0}{\nu_3} \right) \right] \quad (17)$$

### نتیجه گیری

در این پژوهش، شش روش نیمه تجربی برای تعیین مشخصه برهم کنش اجزا در سامانه های پلیمری مرور شد. روش کاهش دمای ذوب، مشخصه برهم کنش را در دمای ذوب آمیزه بر پایه پلیمری بلورین تعیین می کند. هم چنین، می تواند وابستگی دمایی آن را در محدوده دمای ذوب آمیزه تخمین زند. دسترسی به مقادیر صحیح دمای ذوب تعادلی پلیمر خالص و آمیزه پلیمری، پیش نیاز استفاده از این روش است. روش اندازه گیری زاویه تماس، برخلاف روش قبلی، فقط می تواند مقادیر مثبتی را برای این مشخصه تعیین کند، اما برای پلیمرهای بی نظم نیز قابل استفاده است. با تعیین نمودار فازی آمیزه پلیمری، می توان مشخصه برهم کنش را در دماها و ترکیب درصدهای مختلف تعیین کرد. برای ارزیابی مشخصه برهم کنش پلیمرهای شبکه ای با سیال متورم کننده می توان از انطباق معادله فلوری-رینر بر داده های تورم تعادلی استفاده کرد، مشروط براین که چگالی اتصالات عرضی پلیمر مشخص باشد. روش تورم فیلم های پلیمری با بخار حلال (روش فشار بخار) می تواند برای تعیین مشخصه برهم کنش پلیمر-حلال در پلیمرهای ریخته گری شده به شکل فیلم های نازک استفاده شود. سوانگاری گاز معکوس، امکان اندازه گیری مشخصه برهم کنش را برای آمیزه بر پایه پلیمر بلورین و پلیمر بی نظم به ترتیب در بالای دمای ذوب و دمای انتقال شیشه ای فراهم می کند.

$$\chi_{12} = \ln \left( \frac{273.16 R \nu_2}{V_g^0 p_1^0 V_1} \right) - 1 + \frac{V_1}{M_2 \nu_2} - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (14)$$

که در آن،  $T$  دمای ستون،  $B_{11}$  ضریب دوم ویریال ردیاب،  $p_1^0$  فشار بخار ردیاب در دمای  $T$ ،  $V_1$  حجم مولی ردیاب در دمای  $T$ ،  $M_2$  وزن مولکولی فاز ساکن،  $\nu_2$  حجم مخصوص فاز ساکن و  $R$  ثابت جهانی گازها است. در مطالعه IGC پلیمرها، مقدار  $M_2$  بزرگ بوده و از عبارت  $V_1/M_2 \nu_2$  می توان صرف نظر کرد. از آنجایی که معمولاً فقط چند میکرولیتر از ردیاب تزریق می شود، کسر حجمی پلیمر به سمت یک میل کرده، مشخصه برهم کنش به دست آمده با  $\chi_{12}^\infty$  نشان داده می شود. در صورتی که مقدار مشخصه برهم کنش کوچک تر از ۰/۵ باشد، مایع ردیاب معمولاً به عنوان حلال خوب در نظر گرفته می شود، درحالی که مقدار بزرگ تر از ۰/۵ به معنای حلال ضعیفی است که منجر به جدایی فازی می شود [۳۱-۱۲، ۱۳]. با استفاده از این روش، مشخصه برهم کنش سدیم آلزینات با ۱۶ حلال در محدود دمایی K ۳۷۳/۲-۳۹۸/۲ تعیین شده است [۱۳].

زمانی که یک آلیاژ پلیمری با IGC مطالعه شود، معادله ۱۴ می تواند با استفاده از داده های زمان بازداري و چگالی آلیاژ برای آلیاژ به کار رود. مشخصه برهم کنش به دست آمده از آلیاژ به صورت  $\chi_{1(23)}$  بیان می شود. با اعمال معادله فلوری-هاگینز محلول های پلیمری به سامانه ای سه تایی با دو پلیمر و یک ردیاب، مشخصه برهم کنش  $\chi_{1(23)}$  می تواند به مشخصه برهم کنش پلیمر-ردیاب ( $\chi_{12}$  و  $\chi_{13}$ ) و مشخصه برهم کنش پلیمر-پلیمر ( $\chi_{23}$ ) با استفاده از معادله زیر ارتباط داده شود:

$$\chi_{1(23)} = \phi_2 \chi_{12} + \phi_3 \chi_{13} - \phi_2 \phi_3 \chi_{23} (V_1 / V_2) \quad (15)$$

که در آن  $\phi_2$  و  $\phi_3$  کسر حجمی دو پلیمر و  $V_2$  حجم مولی جزء ۲ است. از آنجایی که حجم مولی پلیمرها ممکن است به درستی مشخص نباشد، در IGC متداول است که مشخصه برهم کنش نرمال شده ردیاب را به شکل  $\chi_{23}' = \chi_{23} (V_1 / V_2)$

## مراجع

- Gao M., Liang Z., Geng Y., Ye L., Significance of Thermodynamic Interaction Parameters in Guiding the Optimization of Polymer: Nonfullerene Solar Cells, *Chemical Communications*, 56, 12463-12478, **2020**.
- Ye L., Collins B.A., Jiao X.C., Zhao J. B., Yan H., Ade H., Miscibility-Function Relations in Organic Solar Cells: Significance of Optimal Miscibility in Relation to Percolation, *Advanced Energy Materials*, 8, 1703058, **2018**.
- Ségolène A., Zhishuai G., Everett S. Zofchak M.C., Fredrickson G.H., Ganesan V., Hawker C.J., Lynd N.A., Non-Intuitive Trends in Flory–Huggins Interaction Parameters in Polyether-Based Polymers, *Macromolecules*, 54, 6670–6677, **2021**.
- Aid S., Eddhahak A., Khelladi S., Ortega Z., Chaabani S., Tcharkhtchi A., On the Miscibility of PVDF/Pmma Polymer Blends: Thermodynamics, Experimental and Numerical Investigations, *Polymer Testing*, 73, 222-231, **2019**.
- Ma R., Li G., Li D., Liu T., Luo Z., Zhang G., Zhang M., Wang Z., Luo S., Yang T., Liu F., Yan H., Tang B., Understanding the Effect of End Group Halogenation in Tuning Miscibility and Morphology of High-Performance Small Molecular Acceptors, *Solar RRL*, 4, 2000250, **2020**.
- Paulin J.A., Lopez-Aguilar J.E., Fouconnier B., Vargas R.O., Lopez-Serrano F., Revisiting the Flory–Rehner Equation: Taking a Closer Look at the Flory–Huggins Interaction Parameter and Its Functionality with Temperature and Concentration with Nipa as a Case Example, *Polymer Bulletin*, 79, 6709–6732, **2022**.
- Liu Y., Xian K., Peng Z., Gao M., Shi Y., Deng Y., Geng Y., Ye L., Tuning the Molar Mass of P3ht Via Direct Arylation Polycondensation Yields Optimal Interaction and High Efficiency in Nonfullerene Organic Solar Cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 9, 19874-19885, **2021**.
- Friedrich C., Riemann R.E., Rheological and Thermodynamic Study of the Miscible Blend Polystyrene/Poly(Cyclohexyl Methacrylate), *Polymer*, 37, 2499-2507, **1996**.
- Chopra D., Kontopoulou M., Vlassopoulos D., Hatzikiriakos S. G., Effect of Maleic Anhydride Content on the Rheology and Phase Behavior of Poly(Styrene-Co-Maleic Anhydride)/Poly(Methyl Methacrylate) Blends, *Rheologica Acta*, 41, 10-24, **2002**.
- Huang Y., Jiang S., Li G., Chen D., Effect of Fillers on the Phase Stability of Binary Polymer Blends: A Dynamic Shear Rheology Study, *Acta Materialia*, 53, 5117–5124, **2005**.
- Lee J.H., Balsara N.P., Chakraborty A.K., Krishnamoorti R., Hammouda B., Thermodynamics and Phase Behavior of Block Copolymer/Homopolymer Blends with Attractive and Repulsive Interactions, *Macromolecules*, 35, 7748–7757, **2002**.
- Huang J.C., Determination of Polymer–Polymer Interaction Parameters Using Inverse Gas Chromatography, *Journal of Applied Polymer Science*, 671-680, 90, **2003**.
- Ugraskan V., Isik B., Yazici O., Cakar F., Thermodynamic Characterization of Sodium Alginate by Inverse Gas Chromatography, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 65, 1795-1801, **2020**.
- Emerson J.A., Toolan D.T., Howse J.R., Furs E. M., Thomas H. Epps I., Determination of Solvent–Polymer and Polymer–Polymer Flory–Huggins Interaction Parameters for Poly(3-Hexylthiophene) Via Solvent Vapor Swelling, *Macromolecules*, 46, 6533–6540, **2013**.
- Zhang L., Yi N., Zhou W., Yu Z., Liu F., Chen Y., Miscibility Tuning for Optimizing Phase Separation and Vertical Distribution toward Highly Efficient Organic Solar Cells, *Advanced Science*, 6, 1900565, **2019**.
- Ai Q., Zhou W., Zhang L., Huang L., Yin J., Yu Z., Liu S., Ma W., Zeng J., Chen Y., Ternary Organic Solar Cells: Compatibility Controls for Morphology Evolution of Active Layers, *Journal of Materials Chemistry C*, 5, 10801-10812, **2017**.
- Flory P.J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, USA, **1953**.
- Ghasemi M., Ye L., Zhang Q., Yan L., Kim J.H., Awartani O., You W., Gadisa A., Ade H., Panchromatic Sequentially Cast Ternary Polymer Solar Cells, *Advanced Materials*, 29, 1604603, **2017**.
- Kim J. Y., Order–Disorder Phase Equilibria of Regioregular Poly (3-Hexylthiophene-2, 5-Diyl) Solution, *Macromolecules*, 51, 9026-9034, **2018**.
- Wang Q., Li M., Peng Z., Kirby N., Deng Y., Ye L., Geng Y., Calculation Aided Miscibility Manipulation Enables Highly Efficient Polythiophene:Nonfullerene Photovoltaic Cells, *Science China Chemistry*, 64, 478-487, **2021**.
- Dowland S.A., Salvador M., Perea J.D., Gasparini N., Langner S., Rajoelson S., Ramanitra H.H., Lindner B.D., Osvet A., Brabec C.J., Suppression of Thermally Induced Fullerene Aggregation in Polyfullerene-Based Multiacceptor Organic Solar Cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 10971-10982, **2017**.

22. Liang Z., Li M., Wang Q., Qin Y., Stuard S.J., Peng Z., Deng Y., Ade H., Ye L., Geng Y., Optimization Requirements of Efficient Polythiophene: Nonfullerene Organic Solar Cells, *Joule*, 1278-1295, **2020**.
23. Kouijzer S., Michels J.J., van den Berg M., Gevaerts V.S., Turbiez M., Wienk M. M., Janssen R. A.J., Predicting Morphologies of Solution Processed Polymer:Fullerene Blends, *Journal of the American Chemical Society*, 135, 12057-12067, **2013**.
24. Lv J., Tang H., Huang J., Yan C., Liu K., Yang Q., Hu D., Singh R., Lee J., Lu S., Additive-Induced Miscibility Regulation and Hierarchical Morphology Enable 17.5% Binary Organic Solar Cells, *Energy & Environmental Science*, 14, 3044-3052, **2021**.
25. Nilsson S., Bernasik A., Budkowski A., Moons E., Morphology and Phase Segregation of Spin-Casted Films of Polyfluorene/Pebm Blends, *Macromolecules*, 40, 8291-8301, **2007**.
26. Li D., Neumann A., A Reformulation of the Equation of State for Interfacial Tensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 137, 304-307, **1990**.
27. Li D., Neumann A., Contact Angles on Hydrophobic Solid Surfaces and Their Interpretation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 148, 190-200, **1992**.
28. Kim D.Y., Park J.W., Lee D.Y., Seo K.H., Correlation between the Crosslink Characteristics and Mechanical Properties of Natural Rubber Compound Via Accelerators and Reinforcement, *Polymers*, 12, 2020, **2020**.
29. Riedl B., Prud'homme R. E., The Determination of the Thermodynamic Interaction Parameter X in Polymer Blends, *Polymer Engineering & Science*, 24, 1291-1299, **1984**.
30. Mohammadi-Jam S., Waters K.E., Inverse Gas Chromatography Applications: A Review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 212, 21-44, **2014**.
31. Fernandez-Berridi M.J., Eguiazabal J.I., Elorza J.M., Irui J.J., Vapor-Pressure Osmometry and Inverse Gas Chromatography in the Analysis of Thermodynamic Properties of Polymer Solutions, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 21, 859-868, **1983**.