

Polymerization  
Quarterly, 2014  
Volume 4, Number 2  
Pages 4-20  
ISSN: 2252-0449

# Studies on Morphology, Physical and Mechanical Properties of EVA/Clay Nanocomposites

Maryam Mohebbi, Mohammad Razavi-Nouri\*, Alireza Sabet  
Iran Polymer and Petrochemical Institute (IPPI), P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 30 November 2013, Accepted: 28 April 2014

## Abstract

In the last two decades, some studies have been conducted on the preparation and properties of nanocomposites based on ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) and nanoclay particles. The results indicate that the addition of small amounts of nanoclay into EVA system improve the thermal resistance, fire retardancy, tear strength, tensile modulus and hardness of the nanocomposites. When the percentage of nanoclay increases, zero shear viscosity of the nanocomposite increases, the Newtonian region becomes shorter and the material reveals shear thinning behavior at lower shear rates in comparison with that of the parent polymer. The factors such as the type and amount of nanoclay as well as the percentage of vinyl acetate in EVA play significant role in morphology and physical and mechanical properties of their corresponding nanocomposites. The aim of this study is to present some information on the above nanocomposites by reviewing the most recent published papers on their various aspects of preparation and general properties in relation to their most important applications.

## Key Words

**nanocomposite,  
ethylene vinyl acetate,  
nanoclay,  
morphology,  
rheology**

(\*) To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: m.razavi@ippi.ac.ir

# بررسی شکل‌شناسی و خواص فیزیکی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌های اتیلن وینیل استات - نانوخاک رس

مریم محبی، محمد رضوی نوری\*، علیرضا ثابت

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۲/۹/۹، پذیرش: ۱۳۹۳/۲/۸

در دو دهه اخیر، مطالعات متعددی در باره ساخت و بررسی خواص مختلف نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از کولپلیمر اتیلن وینیل استات (EVA) و نانوذرات خاک رس در جهان علمی انجام شده است. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که افزودن مقدار بسیار کمی از نانوخاک رس به EVA، موجب افزایش پایداری گرمایی، بازدارندگی شعله، استحکام پارگی، مدول کششی و سختی نانوکامپوزیت می‌شود. همچنین، با افزایش درصد نانوخاک رس، گرانش برشی نانوکامپوزیت‌های مزبور در سرعت برش صفر افزایش یافته، ناحیه نیوتونی مربوط به این نانوکامپوزیت‌ها کوتاه‌تر شده و در مقایسه با EVA خالص، در سرعت برش کمتری رفتار رقیق‌شوندگی برشی بروز می‌دهند. هر یک از عوامل، چون نوع نانوخاک رس مصرفی و مقدار آن و نیز درصد وینیل استات در EVA، در شکل‌شناسی و خواص فیزیکی و مکانیکی این نانوکامپوزیت‌ها نقش قابل توجهی را بازی می‌کنند. در این مقاله سعی شده است تا اطلاعات نسبتاً جامعی درباره خواص نانوکامپوزیت‌های عنوان شده با مروری بر مقالات به چاپ رسیده در این زمینه، ارائه شود.

بسیار ش

فصلنامه علمی- ترویجی

سال چهارم، شماره ۲

صفحه ۲۰-۴، ۱۳۹۳

ISSN: 2252-0449

## چکیده



مریم محبی



محمد رضوی نوری



علیرضا ثابت

## واژگان کلیدی

نانوکامپوزیت،  
اتیلن وینیل استات،  
نانوخاک رس،  
شکل‌شناسی،  
رئولوژی

## مقدمه

نانوکامپوزیت‌های پلیمری، کامپوزیت‌های جدیدی هستند که در آنها پرکننده‌های با حداقل یک بعد در محدوده نانومتر، درون یک ماتریس پلیمری پراکنده شده‌اند [۱]. پلیمرهای گرماترمی که با نانوذرات پر شده باشند، خواص متفاوتی نسبت به پلیمرهای گرماترم پر شده با میکروذرات مرسوم، نشان می‌دهند [۲]. افزودن نانوذرات، موجب ایجاد خواص مطلوبی در درصد‌های کم از پرکننده می‌شود. نانوخاک رس از مقرون به صرفه‌ترین نانوذرات بوده که نتایج خوبی در ماتریس‌های پلیمری نشان داده است. مونت‌موریلونیت صفحه‌مانند، معمول‌ترین نانوخاک رس استفاده شده در این‌باره است. ساختار مونت‌موریلونیت متشکل از چند لایه با ضخامت حدود ۱ nm است و پهنای آن در محدوده ۳۰ nm تا چند میکرون است. از قرار گرفتن این لایه‌ها روی هم، فواصل منظم و اندروالسی ایجاد می‌شود که به آنها فضای بین‌لایه‌ای گفته می‌شود. گروه‌های قرار گرفته بر سطح لایه‌ها دارای بار منفی هستند. بین لایه‌ها عموماً کاتیون‌های سدیم و کلسیم قرار دارند.

فاصله بین صفحات سیلیکاتی با بیشتر شدن ظرفیت تبادل کاتیونی بیشتر می‌شود. به منظور افزایش سازگاری نانوذرات معدنی خاک رس با پلیمرهای آلی، عملیات اصلاح ساختاری روی نانوذرات خاک رس انجام می‌گیرد. درحقیقت، کاتیون‌های آلی انرژی سطحی صفحات سیلیکاتی را کاهش داده و در نتیجه باعث خیس‌شدگی بهتر آن با ماتریس پلیمری می‌شوند. افزودن بر سازگارکننده‌ها، عوامل فعال سطحی که انتهای با بار مثبت دارند، به سطوح نانوذرات خاک رس دارای بار منفی، متصل شده و موجب افزایش فاصله بین صفحات سیلیکاتی می‌شوند. بنابراین، برای زنجیرهای پلیمری این امکان فراهم می‌شود تا با نفوذ در بین صفحات، آنها را از همدیگر باز کنند [۳،۴]. نوع سیلیکات و نوع اصلاح‌کننده به کار رفته نقش مهمی در پراکنش نانوذرات خاک رس در ماتریس پلیمری دارد [۵]. برای سود بردن از نسبت ابعادی زیاد صفحات نانوخاک رس، رقابت بر سر آن است که صفحات منفرد درون ماتریس پلیمری به شکل ورقه‌ای پراکنده شوند که این امر نیازمند وجود برهم‌کنش‌های مطلوب بین پلیمر و نانوخاک رس است [۶].

در حال حاضر، نانوکامپوزیت‌های پلیمری به چهار روش عمده تهیه می‌شوند. این چهار روش عبارتند از:

- روش محلولی،
- پلیمر شدن درجا،
- لایه‌ای شدن مذاب و

- روش سل-ژل [۳].

افزودن نانوخاک رس به پلیمر مذاب در یک اکسترودر، مناسب‌ترین روش برای تهیه صنعتی نانوکامپوزیت‌های نانوخاک رس بر پایه ماتریس پلیمری است [۵]. افزودن نانوذرات خاک رس به ماتریس‌های پلیمری، خواص مکانیکی، فیزیکی (گرمایی و سدگری) و شیمیایی آنها را بهبود می‌بخشد و در برخی از موارد قیمت را کاهش می‌دهد. معمولاً نانوخاک‌های رس جایگزین پرکننده‌های شیشه یا تالک به نسبت ۱ به ۳ می‌شوند. به طور مثال، افزودن ۵ درصد وزنی نانوخاک رس می‌تواند جایگزین ۱۵ تا ۵۰ درصد کربنات کلسیم شده و به همان اندازه هزینه را کاهش و خواص مکانیکی را بهبود بخشد [۷].

کوپلیمر اتیلن وینیل استات (EVA)، کوپلیمری اتفاقی از اتیلن و وینیل استات با درصد‌های وزنی مختلف کومونومر وینیل استات (VA) است که به طور تجاری با پلیمر شدن رادیکال آزاد در فشار زیاد تولید می‌شود [۸]. کوپلیمر EVA به دلیل دارا بودن ویژگی‌هایی مانند استحکام ضربه‌ای زیاد، فرایندپذیری خوب، انعطاف‌پذیری در دمای کم، مقاومت شیمیایی زیاد، قابلیت ایجاد پیوند عرضی، بی‌بویی و ارزانی مورد توجه است. با تغییر درصد وینیل استات در EVA خواص این ماده دست‌خوش تغییر می‌شود. هرچه درصد وینیل استات در EVA افزایش یابد، نظم ساختاری کاهش یافته و در نتیجه از مقدار تبلور این ماده کاسته می‌شود. به دلیل پیوند گروه‌های وینیل استات به زنجیرهای اتیلنی، بلورینگی EVA کمتر از پلی‌اتیلن سنگین خواهد بود. هنگامی که مقدار وینیل استات به بیشتر از ۵۰ درصد وزنی افزایش یابد، این کوپلیمر کاملاً بی‌شکل می‌شود. از کاربردهای مهم کوپلیمر EVA، استفاده از آن در ساخت چسب است. در بسیاری از موارد در قالب‌گیری تزریقی، این ماده به جای پلی‌(وینیل کلرید) نرم یا لاستیک پخت شده به کار می‌رود. از EVA پخت شده سلولی، در ساخت کفش استفاده می‌شود. کوپلیمر EVA در صنعت فیلم جایگاه مهمی را به خود اختصاص داده است. این کوپلیمر به دلیل ماهیت لاستیکی، براقیت، نفوذپذیری و استحکام ضربه‌ای در تولید فیلم‌های کششی (به طور مثال برای بسته‌بندی گوشت) استفاده می‌شود [۹].

در نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از کوپلیمر EVA و نانوخاک رس (EVA/Clay)، تشکیل شکل‌شناسی میان‌لایه‌ای شده یا ورقه‌ای شده به نوع سیلیکات، درصد وینیل استات در کوپلیمر EVA و شرایط فرایند بستگی دارد [۴]. از آنجا که درصد وینیل استات قطبیت ماتریس را مشخص می‌کند، مقدار برهم‌کنش بین پلیمر و نانوخاک رس و شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌های EVA نیز باید با تغییر درصد

اندازه‌گیری شده است. با بررسی موقعیت، شکل و شدت بازتاب‌های حاصل از لایه‌های سیلیکاتی توزیع شده، ساختار نانوکامپوزیت‌ها تا حدی قابل تشخیص است. اگرچه XRD روشی مرسوم برای ارزیابی فاصله بین‌لایه‌ای لایه‌های سیلیکاتی است، ولی این روش اطلاعات کمی درباره توزیع فضایی لایه‌های سیلیکاتی یا وجود هرگونه غیریکنواختی در ساختار موجود در نانوکامپوزیت‌ها ارائه می‌کند. افزون بر این در بعضی از موارد، پهن شدن پیک و کاهش شدت آن را به سختی می‌توان مطالعه کرد. بنابراین، نتایج مربوط به سازوکار تشکیل و ساختار نانوکامپوزیت‌ها درحالتی که فقط بر مبنای الگوهای XRD باشد، از اطمینان کاملی برخوردار نیست. از سوی دیگر، آزمون TEM درکی کیفی از ساختار داخلی ماده ارائه می‌کند و می‌تواند اطلاعاتی درباره فواصل واقعی، شکل‌شناسی و نواقص ساختاری در اختیار پژوهشگر قرار دهد [۳].

بسته به مقدار جای‌گیری زنجیرهای پلیمری در فواصل بین‌لایه‌ای نانوذرات خاک رس، این کامپوزیت‌ها می‌توانند دارای سه نوع شکل‌شناسی باشند:

- میکروکامپوزیت امتزاج ناپذیر،
- نانوکامپوزیت میان‌لایه‌ای شده و
- نانوکامپوزیت ورقه‌ای شده.

شکل ۱ تصاویری از حالات مختلف پراکنش نانوخاک رس درون ماتریس پلیمری به همراه نتایج آزمون پراش پرتو ایکس زاویه

وینیل استات تغییر کند [۱۰]. در این مقاله، سعی شده تا اطلاعاتی درباره اثر عوامل یادشده روی شکل‌شناسی و خواص مکانیکی، رئولوژیکی و گرمایی نانوکامپوزیت‌های EVA/Clay ارائه شود.

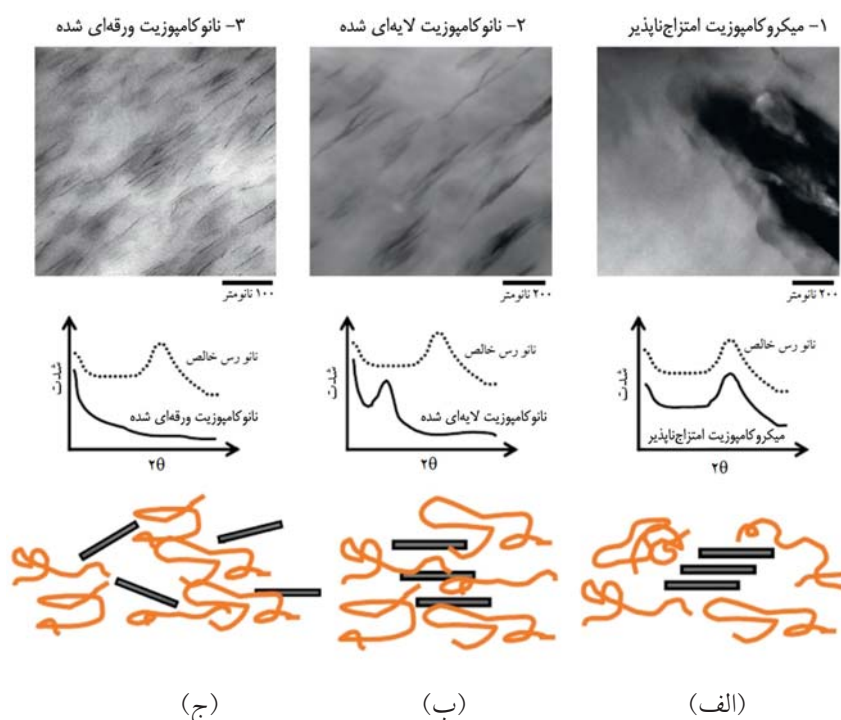
## بحث

### شکل‌شناسی

عموماً دو روش پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای شناسایی ساختار نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌شود [۳]. به‌علت سهولت استفاده و در دسترس بودن، XRD بیشترین استفاده را در بررسی ساختار نانوکامپوزیت‌ها به خود اختصاص داده و در برخی از موارد برای مطالعه سینتیک لایه‌ای شدن مذاب پلیمرها نیز به کار می‌رود. این روش اجازه می‌دهد تا فواصل بین‌لایه‌ای لایه‌های سیلیکاتی با بهره‌گیری از قانون Bragg [۱۱] معین شود:

$$\sin\theta = n\lambda / 2d \quad (1)$$

در این معادله،  $\lambda$  طول موج تابش پرتو ایکس حاصل از فلز هدف استفاده شده،  $d$  فاصله بین صفحات سیلیکاتی و  $\theta$  زاویه پراش



شکل ۱- نمایی از حالت‌های مختلف پراکنش نانوخاک رس در ماتریس پلیمری و نتایج WAXS و TEM آنها [۱۲].

Gupta و همکاران [۱] گزارش داده‌اند، فاصله بین‌لایه‌ای بتونیت طبیعی که نوعی نانوخاک رس است، در حالت اصلاح شده از ۱/۲۲ nm به ۲/۱ nm افزایش می‌یابد. این امر نشان دهنده آن است که طی فرایند تبادل کاتیون، زنجیرهای بلند آلکیل آمونیوم بین لایه‌های سیلیکاتی جای گرفته‌اند. طبق یافته‌های Marini و همکاران [۱۴]، استفاده از نانوخاک رس اصلاح شده با مواد قطبی فعال کننده سطح با نام تجاری کلویزیت 30B، در ماتریس EVA منجر به تشکیل ساختار ورقه‌ای شده در این نانوکامپوزیت می‌شود.

#### اثر مقدار وینیل استات بر کوپلیمر EVA

اثر درصد وینیل استات موجود در کوپلیمر EVA روی ساختار نانوکامپوزیت‌های EVA/Clay نیز مطالعه شده است [۱۸-۱۵، ۱۰، ۶]. Chaudhary و همکاران [۱۰]، انواع نانوکامپوزیت‌های EVA/Clay دارای درصد‌های مختلفی از وینیل استات (۹، ۱۸ و ۲۸ درصد) و نانوخاک رس (۲/۵، ۵ و ۷/۵ درصد وزنی) را به روش آمیزه‌سازی مذاب تهیه کردند. آنها گزارش کردند، با افزایش درصد وینیل استات، بهبود قابل توجهی در مقدار ورقه‌ای شدن حاصل می‌شود. این مسئله به دلیل افزایش ماهیت قطبی ماتریس پلیمری است که موجب می‌شود تا برهم‌کنش بین نانوخاک رس و ماتریس پلیمری بیشتر شود و زنجیرهای بیشتری در فواصل بین‌لایه‌ای نانوخاک رس جای گیرند. طبق گزارش Prasad و همکاران [۱۵]، در نانوکامپوزیت‌های EVA/Clay، افزون بر آن که زنجیر اتیلنی به وسیله اصلاح کننده سطح با لایه‌های نانوخاک رس تماس پیدا می‌کند، گروه وینیل استات موجود نیز می‌تواند با چسبیدن به نواحی اصلاح نشده نانوذرات خاک رس (که ذاتا آبدوست است)، به برهم‌کنش میان EVA و نانوذرات خاک رس کمک کند. بنابراین، EVA دارای ۴۰ درصد وینیل استات به دلیل قطبیت بیشتر قابلیت آن را دارد تا برهم‌کنش بیشتری با لایه‌های سیلیکاتی در مقایسه با EVA دارای ۹، ۱۸ و ۲۸ درصد وینیل استات ایجاد کند. Lee و همکاران [۱۹]، نانوکامپوزیت‌های برپایه EVA دارای ۴۰ درصد وینیل استات و مقادیر مختلفی از نانوخاک رس کلویزیت 30B را بررسی کردند. آنها طی انجام آزمون‌های پراش پرتو ایکس زاویه کوچک (SAXS) و TEM دریافتند، تمام نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از شکل‌شناسی ورقه‌ای شده برخوردار بودند. آنها دلیل این مسئله را قطبیت زیاد ماتریس EVA دانستند که موجب شده تا صفحات نانوخاک رس از یکدیگر جدا و در ماتریس پراکنده شوند. این یافته با گزارش Prasad و همکاران [۱۵] مطابقت دارد.

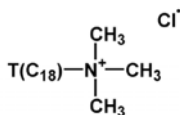
Pasanovic-Zujko و همکاران [۱۶]، روی نانوکامپوزیت‌های

باز (WAXS) و TEM را نشان می‌دهد. در میکروکامپوزیت‌ها، نانوذرات خاک رس به شکل تاکتوید یا تجمعاتی از تاکتویدهاست. در این حالت هیچ‌گونه جدایشی در صفحات سیلیکاتی رخ نمی‌دهد. بنابراین، الگوی WAXS این کامپوزیت‌ها، همانند الگویی است که برای پودر نانوخاک رس خالص به دست می‌آید [۱۲]. این موضوع ناشی از برهم‌کنش ضعیف بین نانوذرات خاک رس و ماتریس پلیمری است و زنجیرها نمی‌توانند به درون لایه‌های نانوخاک رس نفوذ کنند [۳].

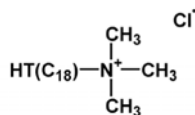
ساختار میان‌لایه‌ای شده وقتی ایجاد می‌شود که یک یا چند زنجیر پلیمری درون فضای بین صفحات نانوخاک رس قرار گیرند. ساختار ورقه‌ای شده نیز وقتی به وجود می‌آید که در آن لایه‌های سیلیکاتی کاملاً در ماتریس پلیمری پراکنده شوند [۱]. بنابراین، در ساختار میان‌لایه‌ای شده، فاصله لایه‌های سیلیکاتی نسبت به نانوخاک رس خالص بیشتر می‌شود. از این رو، پیک مربوط به نانوخاک رس به زوایای ۲۰ کوچک‌تر منتقل می‌شود. برای ساختار ورقه‌ای شده این پیک دیده نمی‌شود که حاکی از زیاد شدن فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی و عدم وجود نظم در قرارگیری آنها نسبت به یکدیگر است [۱۲]. ساختارهای میان‌لایه‌ای شده و ورقه‌ای شده تنها هنگامی ایجاد می‌شوند که تنش گرم‌مکانیکی به خوبی از مذاب به ذرات لایه‌ای انتقال یابد. پس از آن، چسبندگی خوب بین ماتریس و ذرات، از شرط‌های لازم برای تشکیل ساختارهای میان‌لایه‌ای شده و ورقه‌ای شده به حساب می‌آید. اگر پلیمر و پرکننده سازگار نباشند، استفاده از ماده‌ای که چسبندگی بین آنها را ارتقا بخشد، ضروری است [۲].

#### اثر مقدار نانوخاک رس

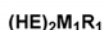
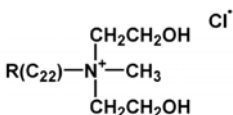
اثر مقدار نانوخاک رس بر ساختار نانوکامپوزیت‌های EVA/Clay توسط Muralidharan و همکاران [۱۳]، بررسی شده است. این پژوهشگران گزارش داده‌اند، در نانوکامپوزیت‌های EVA/Clay با افزایش درصد نانوخاک رس، اندازه انتقال پیک پراش حاصل از آزمون XRD به زوایای ۲۰ کوچک‌تر کاهش می‌یابد. در واقع، مقدار بزرگ شدن فاصله بین لایه‌های نانوخاک رس کاهش می‌یابد. این مسئله بیانگر آن است که هرچه مقدار نانوخاک رس کمتر باشد، جای‌گیری زنجیرهای EVA درون فواصل بین لایه‌های سیلیکاتی و ایجاد ساختار میان‌لایه‌ای شده، به شکل مطلوب‌تری انجام می‌پذیرد. ولی هنگامی که درصد نانوذرات خاک رس افزایش پیدا می‌کند، پراکندگی نانوذرات کاهش یافته و این ذرات به شکل تجمعاتی بزرگ در می‌آیند.



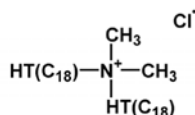
تری‌متیل‌تالو‌آمونیم کلرید چهارتایی



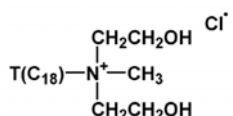
تری‌متیل‌تالو‌هیدروژن‌دار آمونیم کلرید



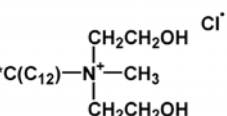
بیس(۲-هیدروکسی-اتیل)‌متیل‌ریسید‌آمونیم کلرید



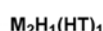
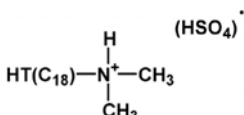
دی‌متیل‌بیس(تالو‌هیدروژن‌دار) آمونیم کلرید



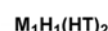
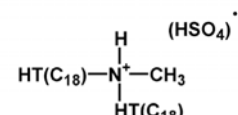
بیس(۲-هیدروکسی-اتیل)‌متیل‌تالو‌آمونیم کلرید



بیس(۲-هیدروکسی-اتیل)‌متیل‌کوئو‌آمونیم کلرید



دی‌متیل‌تالو‌هیدروژن‌دار آمونیم کلرید



متیل‌بیس(تالو‌هیدروژن‌دار) آمونیم کلرید

شکل ۲- نام و ساختار مولکولی نمک‌های آمین استفاده شده در اصلاح نانو‌خاک رس سدیم مونت موریلونیت با فرایند تبادل یونی [۲۳].

اصلاح شده با ماده فعال سطحی دارای یک انتهای آلکیلی، ساختار ورقه‌ای شده بهتری را نسبت به نانو‌خاک‌های رس اصلاح شده دارای ماده فعال سطحی با دو انتهای آلکیلی ارائه می‌کنند [۲۳]. از طرف دیگر گزارش شده است، نانو‌کامپوزیت‌های با ماتریس‌های پلی‌اولفینی و نانو‌خاک‌های رس اصلاح شده با دو انتها یا بیشتر، ساختار ورقه‌ای شده بهتری را ایجاد می‌کنند [۲۴].

به طور کلی، نتیجه میان‌لایه‌ای شدن مذاب با اثر متقابل عوامل آنتروپیک و آنتالپیک معین می‌شود. حبس شدن زنجیرهای پلیمر در فواصل بین لایه‌های سیلیکاتی، منجر به کاهش آنتروپی کلی زنجیرهای پلیمری می‌شود. ولی این افت آنتروپی، با آزادی صورت‌بندی افزایش یافته کاتیون‌های آمونیم از راه جدا شدن لایه‌های سیلیکاتی از یکدیگر، جبران می‌شود. اگرچه افزایش کوچک در فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی اثری بر تغییر آنتروپی کلی نمی‌گذارد، ولی آنتالپی کلی، میان‌لایه‌ای شدن را هدایت می‌کند. آنتالپی اختلاط به دو جزء تقسیم می‌شود:

EVA حاوی درصد‌های مختلف از وینیل استات و نانو‌خاک رس سدیم بنتونیت اصلاح شده با ستیل دی‌متیل‌اتیل آمونیم برومید مطالعاتی انجام دادند. اثر قرارگیری زنجیرهای پلیمری در بین لایه‌های سیلیکاتی با تغییر در شدت و شکل پیک‌های پراش حاصل از آزمون WAXS مشخص می‌شود. بنتونیت اصلاح شده دارای پیکی بلند در  $2\theta = 4/4^\circ$  است. این پیک در نانو‌کامپوزیت بر پایه EVA دارای ۹ درصد وینیل استات حاوی ۵ درصد وزنی از این نانو‌خاک رس، به سمت زوایای کمتر انتقال پیدا می‌کند که حاکی از وجود شکل‌شناسی میان‌لایه‌ای شده است. عدم وجود این پیک در الگوهای حاصل از WAXS مربوط به نانو‌کامپوزیت‌های دارای ۱۸ و ۲۸ درصد وینیل استات، نشان از ایجاد ساختار ورقه‌ای شده در آنها دارد. این مشاهدات با یافته‌های حاصل از مطالعات Chaudhary و همکاران [۱۰] و Prasad و همکاران [۱۵] انطباق دارد.

#### اثر نوع نانو‌خاک رس

اثر نوع ماده اصلاح کننده نانوذرات خاک رس روی شکل‌شناسی نانو‌کامپوزیت‌های EVA/Clay، بررسی شده است [۶، ۱۰، ۱۷، ۲۰، ۲۱]. در شکل ۲ فرمول‌های شیمیایی و ساختاری برخی از اصلاح کننده‌های نانو‌خاک رس آمده است. در باره نانو‌کامپوزیت‌های بر پایه EVA که در آنها از نانو‌خاک رس اصلاح شده با یک انتهای آلکیلی (مانند کلویزیت 30B) استفاده شده است، گزارش‌های ضد و نقیضی وجود دارد. بعضی از پژوهشگران [۱۰، ۲۰] گزارش داده‌اند که برای کلویزیت 30B که با  $(\text{HE})_2\text{M}_1\text{T}_1$  اصلاح شده، حالت ورقه‌ای شدن کامل به وجود می‌آید. آنها گزارش کرده‌اند، این نانو‌خاک رس نسبت به کلویزیت 20A (اصلاح شده با اصلاح کننده‌های آلی با دو انتها) با EVA (به‌ویژه با درصد‌های بیشتر وینیل استات) سازگارتر است. این درحالی است که سایر پژوهشگران [۶، ۲۱] با استفاده از شبیه‌سازی مولکولی دینامیکی نشان داده‌اند، نانو‌خاک رس‌های اصلاح شده با دو انتهای بلند آلکیلی نسبت به نانو‌خاک رس‌های اصلاح شده با یک انتهای آلکیلی برهم‌کنش بهتری با EVA خواهند داشت. منشا این مسئله می‌تواند به پایداری گرمایی کمتر اصلاح کننده‌های آلی با یک انتها نسبت به اصلاح کننده‌های آلی با چند انتها نسبت داده شود. زیرا، کلویزیت 30B و سایر نانوذرات خاک رس اصلاح شده دارای یک انتها، وقتی که تحت شرایط شدید دمایی در اختلاط مذاب قرار می‌گیرند، در اثر تخریب اصلاح کننده به کار رفته در آنها، اغلب دست‌خوش تجمع دوباره لایه‌های سیلیکاتی می‌شوند [۶، ۲۲]. مطالعات نشان داده‌اند، نانو‌کامپوزیت‌های تهیه شده از پلی‌آمید ۶ و نانو‌خاک رس‌های

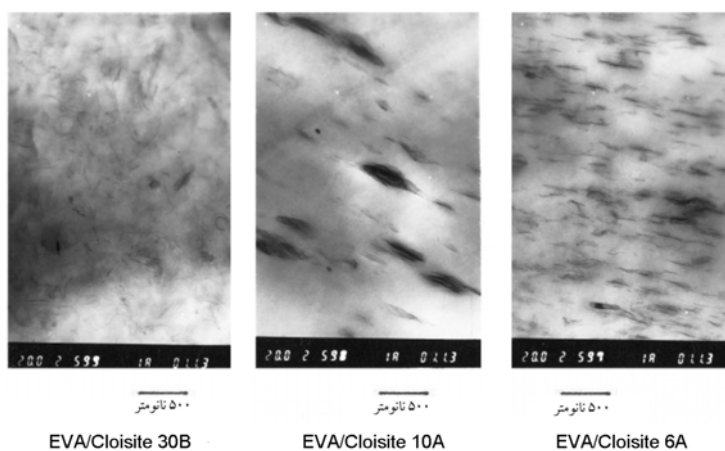
### اثر شرایط آماده‌سازی

Flippi و همکاران [۲۶]، در مورد اثر شرایط آماده‌سازی بر شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌های برپایه کولیمیرهای اتیلن دارای نانوخاک رس، مطالعاتی انجام دادند. آنها دو روش آمیزه‌سازی مذاب و محلولی را بررسی کرده و اثر انجام عملیات گرمایی ایستا را بر آنها ارزیابی کردند. در عملیات گرمایی ایستا، ابتدا پلیمر و نانو خاک رس به‌طور مکانیکی مخلوط شده و سپس در پرس برای مدت ۱۰ min در دمایی کمی بیش از دمای ذوب پلیمر قرار داده شدند. نتایج نشان داد، عملیات گرمایی انجام شده موجب جای‌گیری سریع زنجیرهای بسیار متحرک کولیمیرهای اتیلن، درون فواصل میان لایه‌ای نانوذرات خاک رس اصلاح شده با عوامل فعال سطحی دارای دو انتها می‌شود. در پژوهش مزبور، گزارش شده که اگرچه آمیزه‌سازی محلولی منجر به پراکنش نانوذرات خاک رس در توده پلیمر می‌شود، اما بدون انجام عملیات گرمایی، ساختار ورقه‌ای شده به وجود نمی‌آید. با این حال، پراکنش بسیار خوب نانوذرات خاک رس و نیز بیشترین مقدار ورقه‌ای شدن، برای نانوکامپوزیت‌هایی حاصل می‌شود که به روش آمیزه‌سازی مذاب تهیه شده باشند.

### پایداری گرمایی

نتایج Pistor و همکاران [۲۷] درباره پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌های ساخته شده از EVA دارای ۲۸ درصد وینیل استات و کلویزیت 30B به کمک آزمون گرماوزن سنجی (TGA) در محیط نیتروژن در شکل ۴ نشان داده شده است. تخریب این نانوکامپوزیت شامل دو مرحله است:

الف- برهم‌کنش بین پلیمر و کاتیون‌های آمونیوم و  
ب- برهم‌کنش بین لایه‌های سیلیکاتی قطبی و زنجیرهای پلیمری.  
در اغلب سیلیکات‌های اصلاح شده مرسوم، کاتیون‌های آمونیوم، غیرقطبی بوده و برهم‌کنش‌های غیرقطبی بین پلیمر و کاتیون‌های آمونیوم، برای میان‌لایه‌ای شدن مذاب پلیمر نامطلوب است [۲۵].  
Li و همکاران [۲۵]، با استفاده از آزمون‌های XRD و TEM، شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌های بر پایه EVA دارای ۱۸ درصد وینیل استات و ۳ درصد وزنی کلویزیت 30B، 6A و 10A را بررسی کردند. تصاویر TEM این نانوکامپوزیت‌ها در شکل ۳ آمده است. مفاهیم نظری یاد شده می‌تواند برای توضیح این تصاویر استفاده شود. نانوکامپوزیت‌های حاوی کلویزیت 30B، دارای ساختار ورقه‌ای شده هستند. دلیل این مسئله آن است که کاتیون‌های آمونیوم در کلویزیت 30B، دو گروه هیدروکسی اتیل دارد و در نتیجه نیروی محرکه ورقه‌ای شدن نانوکامپوزیت تهیه شده از EVA و کلویزیت 30B، از برهم‌کنش قطبی قوی بین گروه‌های کربوکسیل موجود در EVA و گروه‌های هیدروکسیل کاتیون‌های آمونیوم سرچشمه گرفته است. کاتیون‌های آمونیوم با دو گروه تالوی بزرگ، منجر به آبگریزی بیشتر کلویزیت 6A نسبت به 10A و 30B و ایجاد ساختار میان‌لایه‌ای شده یا جزئی ورقه‌ای شده می‌شود. در نانوکامپوزیت‌های ساخته شده از کلویزیت 10A هیچ برهم‌کنش قطبی قوی بین EVA و کاتیون‌های آمونیوم کلویزیت 10A وجود ندارد و قرارگیری زنجیرهای EVA درون فواصل بین‌لایه‌های سیلیکاتی کلویزیت 10A را با مشکل مواجه می‌کند. این امر موجب ایجاد شکل‌شناسی جزئی میان‌لایه‌ای شده در این نانوکامپوزیت شده است.



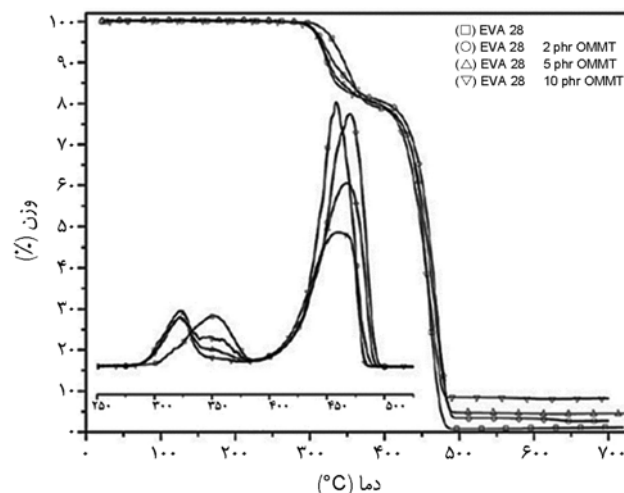
شکل ۳- تصاویر TEM نانوکامپوزیت‌های بر پایه ماتریس پلیمری EVA دارای ۱۸٪ وینیل استات و ۳٪ وزنی کلویزیت 30B، 10A، 6A [۲۵].

بیشتری را فراهم می‌آورد. در نتیجه با افزایش مقدار نانوخاک رس به ۵ و ۱۰ phr، احتمال ایجاد برهم‌کنش‌های قوی‌تر بین گروه‌های استات و گروه‌های هیدروکسیل انتهایی نانوخاک رس وجود دارد. مرحله دوم تخریب مربوط به قطعه‌های اتیلنی EVA است. نمودار تجزیه گرماوژنی تفاضلی (DTGA) نیز نشان می‌دهد، با افزایش درصد نانوخاک رس، از شدت پیک DTGA کاسته می‌شود [۲۷]. مرحله دوم تخریب با وجود نانوخاک رس در دماهای بیشتری اتفاق می‌افتد. این رفتار می‌تواند با اثر نفوذ توضیح داده شود. این اثر موجب محدود شدن خروج محصولات گازی حاصل از تخریب شده و به افزایش پایداری گرمایی ماده منجر می‌شود [۳۰].

### رئولوژی برشی پایدار

تغییرات گرانیوی برشی پایدار نسبت به سرعت برش برای EVA با درصد‌های مختلف از وینیل استات، به همراه نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از آنها که حاوی ۵ درصد وزنی نانوخاک رس سدیم بنتونیت اصلاح شده با ستیل دی‌متیل اتیل آمونیوم برومید بودند، مطالعه شده‌اند. مشاهده شده که گرانیوی برشی EVA دارای ۹ و ۱۸ درصد وینیل استات مشابه هم‌دیگر است. همچنین، تفاوت گرانیوی‌های نانوکامپوزیت EVA دارای ۲۸ درصد وینیل استات با نانوکامپوزیت EVA دارای ۹ و ۱۸ درصد وینیل استات، ناشی از برهم‌کنش‌های متفاوت بین پلیمر و لایه‌های نانوخاک رس به سبب قطبیت بیشتر کوپلیمر EVA با ۲۸ درصد وینیل استات است. در سامانه‌های میان‌لایه‌ای شده مانند نانوکامپوزیت بر پایه EVA دارای ۹ درصد وینیل استات، زنجیره‌های پلیمر به سادگی تنها میان لایه‌های نانوخاک رس جای می‌گیرند و به جز برهم‌کنش ضعیف اسید-باز لوئیس هیچ برهم‌کنش قوی قابل ملاحظه‌ای بین EVA و سطح لایه‌های نانوخاک رس دیده نمی‌شود. در مقابل، در نانوکامپوزیت ورقه‌ای شده بر پایه EVA دارای ۲۸ درصد وینیل استات، زنجیره‌های پلیمر دارای تعداد بیشتری از گروه‌های قطبی وینیل استات هستند. این مسئله موجب برهم‌کنش‌های قوی‌تر زنجیرها با لایه‌های سیلیکاتی می‌شود، بنابراین در برابر تغییر شکل، بیشتر مقاومت می‌کنند [۱۶].

در شکل ۵ اثر مقدار نانوخاک رس بر تغییرات گرانیوی برشی با سرعت برش برای نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از EVA دارای ۲۸ درصد وینیل استات حاوی نانوخاک رس سدیم بنتونیت اصلاح شده بررسی شده است. با افزایش درصد نانوخاک رس، گرانیوی برشی نانوکامپوزیت‌های یاد شده در سرعت برش صفر افزایش می‌یابد. این مسئله حاکی از آن است که در سرعت‌های



شکل ۴- منحنی‌های TGA و DTGA نانوکامپوزیت‌های EVA28/ Cloisite 30B با مقادیر مختلف نانوخاک رس، با سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  [۲۷].

- کاهش جرم، که در محدوده دمایی  $270^{\circ}\text{C}$ – $370^{\circ}\text{C}$  انجام می‌گیرد و به تجزیه وینیل استات و تشکیل استیک اسید و پیوند دوگانه در زنجیر اصلی پلیمر نسبت داده می‌شود.

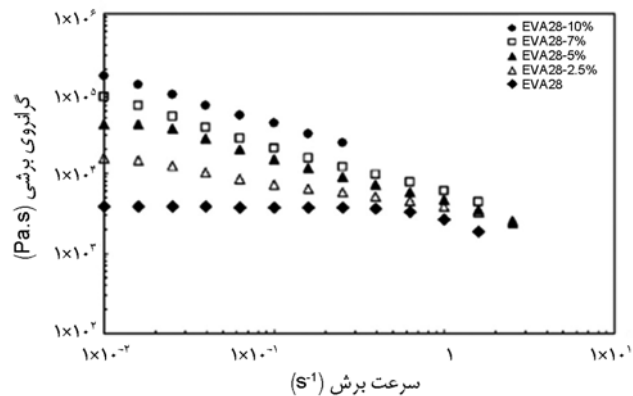
- کاهش جرم در بازه دمایی  $380^{\circ}\text{C}$ – $500^{\circ}\text{C}$  که مربوط به تخریب قطعه‌های اتیلنی است.

مشاهده شده است، افزودن نانوخاک رس موجب انتقال مرحله اول تخریب به دماهای کمتر می‌شود. پژوهشگران [۱۹،۲۸] این موضوع را ناشی از اثر سرعت بخشی مکان‌های اسیدی نانوخاک رس دانسته‌اند. چنین افزایشی در سرعت تخریب با افزایش مقدار نانوخاک رس در نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر آلیفاتیک زیست‌تخریب‌پذیر نیز مشاهده شده است [۲۹]. گزارش شده است، این یافته‌ها نشان دهنده عملکرد نانوذرات خاک رس به عنوان ماده سدگر است. اگرچه نانوذرات خاک رس می‌توانند از راه کمک به تشکیل زغال پس از تجزیه گرمایی ماتریس پلیمری، پایداری گرمایی کل سامانه را افزایش دهند، ولی اثر سدگری گرمایی، خود می‌تواند منجر به کاهش پایداری در مرحله اول شود. افزون بر این، نانوخاک رس خود به عنوان مخزن گرمایی با هدایتی بیشتر از ماتریس عمل می‌کند و گرمای محلی در مرز لایه‌های نانوذرات خاک رس باعث سرعت بخشیدن به تخریب گرمایی EVA می‌شود [۱۹،۲۹]. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، با افزایش مقدار نانوخاک رس، سرعت تخریب استات حتی برای ۲ phr نانوخاک رس نیز زیاد می‌شود. این مسئله حاکی از وجود بعضی برهم‌کنش‌ها بین ماتریس و فاز پراکنده است. این امر ممکن است، ناشی از شکل‌شناسی غالباً ورقه‌ای شده باشد که سطح تماس



در معادله (۲)،  $\eta$  گرانروی برشی ظاهری،  $\eta_0$  گرانروی برشی در سرعت برش بی‌نهایت،  $t_1$  زمان آسایش و  $n$  توان قانون توانی و تنها معیار ارزیابی برای مقدار رقیق‌شوندگی برشی است.  $\eta_0$  می‌تواند از مدل Carreau به دست آید. گرانروی برشی صفر، توان قانون توانی و زمان آسایش در جدول ۱ درج شده‌اند. گرانروی برشی نانوکامپوزیت‌های EVA40/Cloisite 30B در سرعت‌های برش زیاد، مشابه یکدیگر است [۱۹]. این مسئله می‌تواند از تغییرات صورت‌بندی زنجیر پلیمری، جهت‌گیری نانوذرات خاک رس تحت برش و در نتیجه قرارگیری لایه‌های نانوخاک رس در جهت جریان ناشی شده باشد [۱۵، ۱۹].

روش عمومی برای اندازه‌گیری کشسانی مذاب سامانه‌های پلیمری، اندازه‌گیری اختلاف تنش عمود اول ( $N_1$ ) است [۱]. اگر فرض شود، سیال گرانروکشسان تحت جریان برشی یک‌بعدی در جهت  $x$  قرار گیرد، با توجه به ماهیت جریان برشی، سرعت آن در جهت  $y$  و  $z$  برابر صفر و در جهت  $x$  تنها تابع  $y$  خواهد بود. در این حالت، افزون بر تنش برشی ( $\tau_{yx}$ )، سه تنش عمود ( $P_{xx}$ ،  $P_{yy}$  و  $P_{zz}$ ) نیز در سیال تحت برش ایجاد می‌شوند [۳۲]. اولین بار Weissenberg [۳۳] مشاهده کرد، جریان برشی در سیال گرانروکشسان منجر به ایجاد تنش‌های عمود می‌شود. اختلاف تنش عمود اول در واقع اختلاف بین  $P_{yy}$  و  $P_{xx}$  است (در یک سیال نیوتونی تحت برش، تنش‌های عمود همواره برابر هستند) [۳۴]. چون فشار در یک سیال گرانروکشسان قابل اندازه‌گیری نیست، تعیین اختلاف بین تنش‌های عمود حائز اهمیت است. نسبت  $N_1$  به دو برابر مقدار تنش برشی،  $\tau$  ( $N_1/2\tau$ )، به عنوان معیاری از کشسانی سیال معرفی شده و برش بازیافتی نامیده می‌شود [۳۲]. اثر افزایش مقدار نانوخاک‌های رس پراکنده شده روی کشسانی مذاب نانوکامپوزیت‌های ساخته شده از EVA دارای ۲۸ درصد وینیل استات، در شکل ۶ نشان داده شده



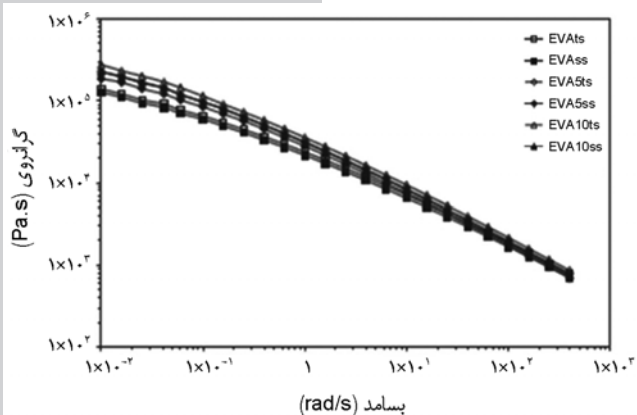
شکل ۵- وابستگی گرانروی برشی به سرعت برش برای EVA28 خالص و نانوکامپوزیت‌های آن در دمای ۱۳۰°C [۱].

برش کم، برهم‌کنش قوی بین لایه‌های نانوخاک رس و زنجیرهای پلیمری وجود دارد. همچنین با افزایش نانوخاک رس، ناحیه نیوتنی مربوط به این نانوکامپوزیت‌ها کوتاه شده و نسبت به EVA خالص، در سرعت برش کمتری رفتار رقیق‌شوندگی برشی بروز می‌دهند [۱]. نانوکامپوزیت‌های بر پایه EVA دارای ۴۰ درصد وینیل استات حاوی کلویزیت 30B (EVA40/Cloisite 30B) نیز دارای رفتاری مشابه هستند [۱۹]. ظهور رفتار رقیق‌شوندگی برشی، به معنای وجود ساختار میان‌لایه‌ای شده یا ورقه‌ای شده در این نانوکامپوزیت‌هاست. افزایش سرعت رقیق‌شوندگی برشی با افزایش مقدار نانوخاک رس، نشان از افزایش رفتار شبه جامد در نانوکامپوزیت‌ها دارد. در نانوکامپوزیت‌های EVA40/Cloisite 30B با ۷/۵ و ۱۰ درصد نانوخاک رس، اثری از ناحیه نیوتنی دیده نمی‌شود که ممکن است ناشی از وجود ساختار سه‌بعدی در سرعت برش مورد آزمایش باشد. چنین رفتاری با مدل Carreau [۳۱] می‌تواند به‌طور کمی تحلیل شود:

$$\eta = \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{[1 + (\dot{\gamma} t_1)^2]^{(1-n)/2}} + \eta_\infty \quad (2)$$

جدول ۱- گرانروی برشی در سرعت برش صفر، زمان آسایش و توان قانون توانی نانوکامپوزیت‌های EVA40/Cloisite 30B [۱۹].

مقدار نانوخاک رس (%wt)	گرانروی برشی در سرعت برش صفر (Pa.s)	توان قانون توانی	زمان آسایش (s)
۰	۵۵,۷۶۰	۰/۶۲	۲۵/۴
۲/۵	۱۷۸,۲۲۰	۰/۴۹	۵۳/۲
۵	۴۰۲,۰۷۰	۰/۳۴	۶۸/۲
۷/۵	۱,۴۲۱,۸۰۰	۰/۲۵	۱۶۶/۰
۱۰	۴,۶۴۳,۹۰۰	۰/۲۲	۴۳۰/۴

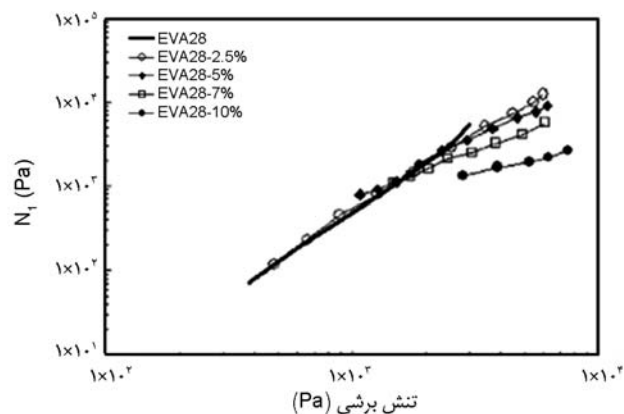


شکل ۷- نمودار گرانروی برشی برحسب جریان برای نانوکامپوزیت‌های EVA14/Cloisite 15A فراروش شده در اکسترودر تک‌پیچی (ss) یا اکسترودر دوپیچی (ts) [۲].

کلویزیت 15A که در اکسترودر دوپیچی متداخل ناهمسوگرد (ts) فراروش شده‌اند، از گرانروی دینامیکی بیشتر و رفتار غیرنیوتونی بیشتری نسبت به همان نانوکامپوزیت که در اکسترودر تک‌پیچی (ss) فراروش شده است، برخوردارند (شکل ۷). گرانروی نیوتونی این نمونه‌ها با استفاده از معادله Ferry [۳۶] محاسبه شده است:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_0} + b\tau \quad (3)$$

در معادله (۳)،  $b$  ضریبی ثابت است. نتایج این محاسبات در جدول ۲ آمده است. در شکل ۷ دیده می‌شود، با افزودن نانوخاک رس، گرانروی برشی در سرعت برش صفر افزایش یافته است که ناشی از کاهش جریان‌پذیری مذاب در اثر وجود نانوذرات خاک رس میان‌لایه‌ای شده است. افزون بر آن، مقدار گرانروی برشی



شکل ۶- اختلاف تنش عمود اول بر حسب تنش برشی برای EVA28 خالص و نانوکامپوزیت‌های آن در دمای  $130^\circ\text{C}$  [۱].

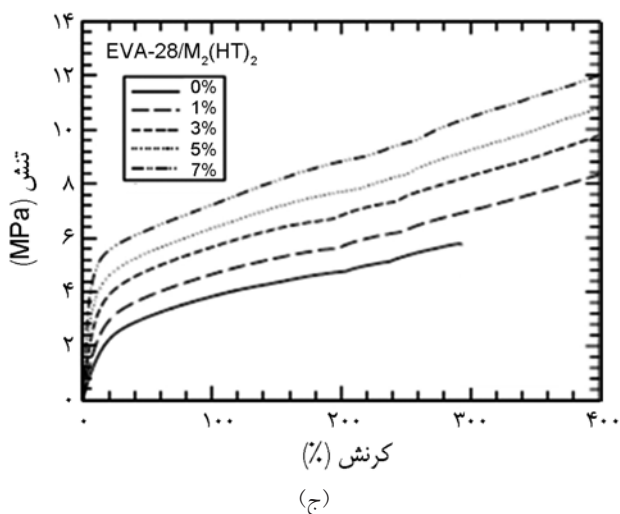
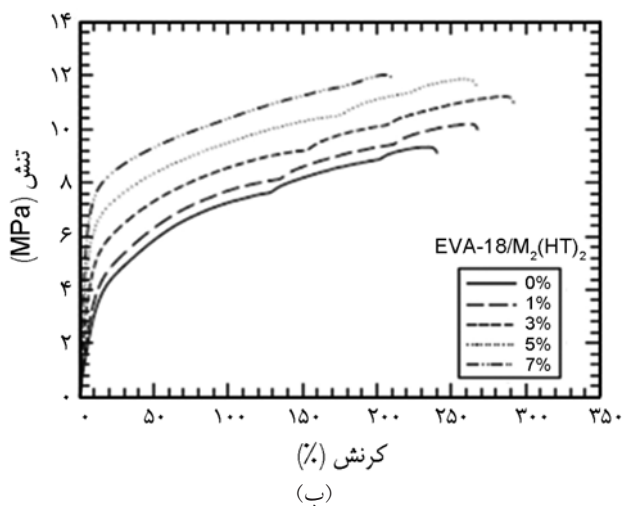
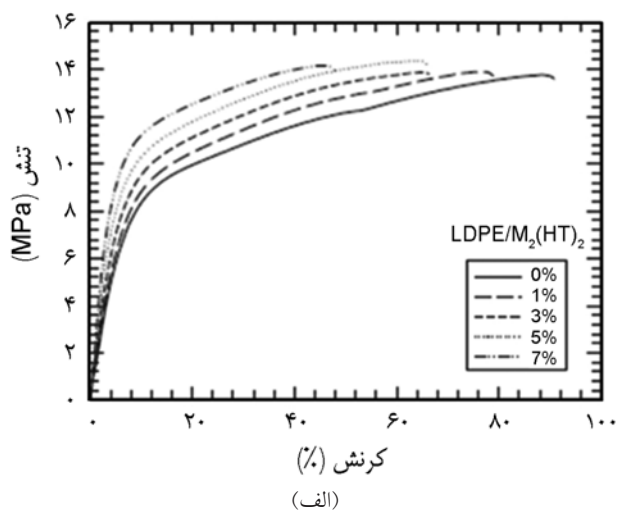
است. مشاهده می‌شود، افزودن نانوخاک رس موجب کاهش  $N_1$  در تنش‌های برشی زیاد می‌شود [۱]. این در حالی است که Krishnamoorti و همکاران [۳۵] گزارش داده‌اند، برای نانوکامپوزیت‌های لایه‌ای شده بر پایه کوپلیمر پلی‌استیرن-۴،۱-پلی‌ایزوپرن،  $N_1$  مستقل از درصد سیلیکات است. اختلاف بین سامانه‌های میان‌لایه‌ای شده و ورقه‌ای شده به قابلیت لایه‌های سیلیکاتی در جهت‌گیری به سمت میدان برشی نسبت داده شده است. کاهش در مقدار کشسانی مشاهده شده در نانوکامپوزیت‌های ورقه‌ای شده بر پایه EVA دارای ۲۸ درصد وینیل استات ممکن است نشان دهنده این باشد که هنوز برهم‌کنش‌های بین لایه‌های سیلیکاتی و زنجیرهای پلیمری قوی است و در نتیجه تحرک زنجیرهای پلیمری با وجود نانوخاک رس کاهش می‌یابد [۱].

طبق یافته‌های La Mantia و همکاران [۲]، نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از EVA دارای ۱۴ درصد وینیل استات و نانوخاک رس

جدول ۲- گرانروی نیوتونی، توان قانون توانی و فاصله درون‌لایه‌ای نانوکامپوزیت‌های EVA14/Cloisite 15A [۲].

فاصله درون‌لایه‌ای (nm)	توان قانون توانی	گرانروی نیوتنی (Pa.s)	نمونه
۳/۱۵	-	-	کلویزیت 15A
-	-	$1/8 \times 10^5$	EVA ts
۴/۱۳	-۰/۰۴۹	$3/0 \times 10^5$	EVA5ts
۴/۲۶	-۰/۰۵۸	$3/3 \times 10^5$	EVA10ts
-	-	$1/6 \times 10^5$	EVA ss
۴/۰۶	-۰/۰۴۲	$2/8 \times 10^5$	EVA5ss
۴/۱۲	-۰/۰۵۴	$3/1 \times 10^5$	EVA10ss

(ب) جهت‌گیری صفحات نانوخاک رس در راستای تنش. با فرض برهم‌کنش خوب بین پرکننده و پلیمر، خواص کشسانی



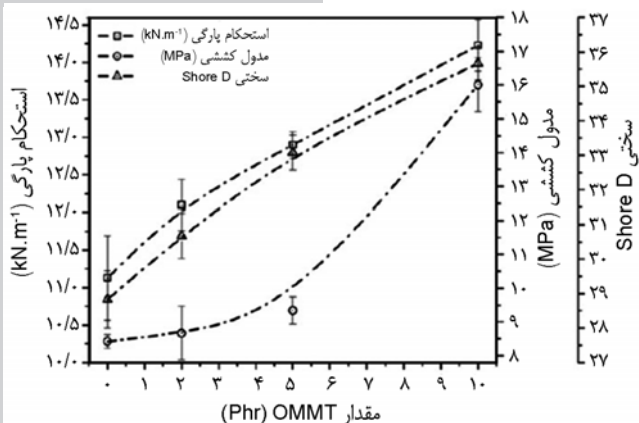
شکل ۸- نمودارهای تنش-کرنش برای نانوکامپوزیت‌های EVA با درصد‌های مختلف وینیل استات: (الف) ۰، (ب) ۱۸ و (ج) ۲۸ [۶].

در سرعت برش صفر برای نمونه‌هایی که در اکسترودر دوپیچی فراورش شده‌اند، بیشتر است که می‌تواند به بیشتر بودن فاصله درون‌لایه‌ای نانوخاک رس در این نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های فراورش شده در اکسترودر تک‌پیچی نسبت داده شود. فواصل درون‌لایه‌ای همه نمونه‌ها اندازه‌گیری شده و در جدول ۲ آورده شده است. مشاهده می‌شود، با افزودن نانوخاک رس و فراورش نمونه‌ها در اکسترودر دوپیچی، فاصله درون‌لایه‌ای نمونه‌ها افزایش یافته است. فاصله درون‌لایه‌ای، حاصل از تنش برشی مذاب است و به زنجیرهای پلیمر امکان جای‌گیری در فواصل بین لایه‌های سیلیکاتی را می‌دهد. بنابراین، گرانروی مذاب، نوع دستگاه آمیزسازی و نیروی چسبندگی بین پلیمر و نانوذرات خاک رس از موارد کلیدی برای سازوکار میان‌لایه‌ای شدن و نیز ورقه‌ای شدن هستند. چون نیروی چسبندگی بین پلیمر و نانوذرات خاک رس برای همه نمونه‌ها یکسان است، بنابراین تنش برشی مسئول ایجاد فاصله درون‌لایه‌ای بزرگتر در نمونه‌های فراورش شده با اکسترودر دوپیچی است [۲].

### خواص مکانیکی

محاسبه مدول یانگ با اندازه‌گیری شیب ابتدایی نمودار تنش-کرنش، در ناحیه‌ای که رابطه میان تنش و کرنش خطی است، انجام می‌گیرد. واضح است که صرف‌نظر از اندازه ذرات، در سامانه‌ای که در آن ذرات به خوبی پراکنده شده باشند، تحرک زنجیرها کاهش می‌یابد. در حالتی که این زنجیرهای پلیمر تحت تنش قرار گیرند، از خود مقاومت نشان داده و در نتیجه مدول افزایش می‌یابد [۱۸]. شکل ۸ نمودارهای تنش-کرنش را برای نانوکامپوزیت‌های ساخته شده از یک نانوخاک رس اصلاح شده با  $M_2(HT)_2$  و ماتریس EVA با مقادیر مختلفی از وینیل استات و نانوخاک رس را نشان می‌دهد. این نمودارها فاقد نقطه تسلیم برای پلیمرخالص و نانوکامپوزیت‌ها بوده و همان‌طور که انتظار می‌رود، با افزایش درصد نانوخاک رس، تنش در کرنش یکسان افزایش می‌یابد. با افزایش درصد وینیل استات در پلیمر، از مقدار تبلور کاسته شده و این امر خود سبب کاهش مدول و افزایش ازدیاد طول تا پارگی می‌شود [۶].

مدول کششی نانوکامپوزیت‌های EVA/Clay با درصد‌های مختلفی از وینیل استات و نانوخاک رس بررسی شده است [۱۸، ۲۷، ۳۷]. در یک سامانه میان‌لایه‌ای شده-ورقه‌ای شده، وجود پرکننده‌ای با نسبت ابعادی زیاد مانند نانوخاک رس در حالتی که با زنجیرهای پلیمری برهم‌کنش داشته باشند، دو اثر بر جای می‌گذارد: (الف) حذف قابلیت پلیمر برای نوآرایی و



شکل ۹- خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های EVA28/Clay [۲۷].

ورقه‌ای شده در جذب مقادیر بیشتری از انرژی تحت تنش نسبت داده شده است [۱۸].

طبق گزارش Pistor و همکاران [۲۷]، افزودن نانوذرات خاک رس تا ۱۰ phr موجب افزایش ۵۴ درصد استحکام پارگی، ۸۸ درصد مدول کششی و ۲۲ درصد سختی Shore D، در مقایسه با EVA خالص (با ۲۸ درصد وینیل استات) می‌شود (شکل ۹). این موضوع به برهم‌کنش قوی موجود بین لایه‌های سیلیکاتی و زنجیرهای پلیمری نسبت داده شده است.

در جدول ۳ خواص کششی EVA خالص و همچنین نانوکامپوزیت‌های مختلف تهیه شده از آن درج شده است. مقایسه خواص ماتریس EVA خالص با نانوکامپوزیت‌های حاوی خاک رس اصلاح نشده (کلویزیت Na، Nanofil 757 و Somasif ME100) نشان می‌دهد، تغییری در مدول یانگ رخ نداده و تنش و کرنش

کامپوزیت‌ها مانند مدول، تحت تاثیر هر دو عامل افزایش می‌یابد، ولی استحکام متأثر از فعل و انفعال این دو اثر است. افزون بر این، با افزایش درصد نانوخاک رس، نوآرایی‌های پلیمری کمتری رخ می‌دهد و در پاسخ به تنش اعمالی، ممانعت فضایی بیشتری برای صورتبندی‌های پلیمری به وجود می‌آید. در نتیجه، بسته به برهم‌کنش بین پرکننده و پلیمر، مدول و استحکام هر دو تحت تاثیر قرار گرفته و با افزایش مقدار نانوخاک رس، مدول کشسانی کامپوزیت افزایش می‌یابد. دلیل این مسئله آن است که افزودن ذراتی با مدول بیشتر از ماتریس به کامپوزیت، همیشه مقاومت اولیه را در برابر تنش اعمالی افزایش می‌دهد. درحالی که با افزایش مقدار وینیل استات به دلیل کاهش تبلور از مقدار مدول کامپوزیت‌ها کاسته می‌شود. با مراجعه به داده‌های مربوط به استحکام کششی نانوکامپوزیت‌های EVA/Clay با درصدهای مختلف از وینیل استات دریافت می‌شود، افزودن کلویزیت 30B به EVA دارای ۹ درصد وینیل استات، موجب کاهش ۵۰ درصدی استحکام آن می‌شود. این کاهش استحکام، ممکن است به دلیل عدم تشکیل ساختار شبکه‌ای انعطاف‌پذیر از نانوذرات خاک رس و سفتی ناشی از پراکنش خوشه‌هایی از تاکتویدها با جهت‌گیری اتفاقی در ماتریس باشد. EVA دارای ۱۸ و ۲۸ درصد وینیل استات نیز دارای همین رفتار هستند. ولی، در باره EVA دارای ۱۸ درصد وینیل استات، مشاهده می‌شود، با افزودن ۵ درصد وزنی کلویزیت 30B، استحکام کششی در مقایسه با EVA فاقد نانو خاک رس افزایش می‌یابد. این امر به وجود ساختار شبکه‌ای انعطاف‌پذیر از نانوذرات خاک رس و قابلیت این نانوکامپوزیت میان‌لایه‌ای یا

جدول ۳- خواص کششی EVA و نانوکامپوزیت‌های EVA حاوی ۳٪ وزنی نانوذرات خاک رس [۳۷].

نوع پرکننده	تنش در نقطه شکست (MPa)	کرنش در نقطه شکست (%)	مدول یانگ (MPa)
-	۲۸/۴±۰/۷	۱۴۰۶±۲۸	۱۲/۲±۱/۲
کلویزیت Na	۲۵/۹±۱/۰	۱۴۰۳±۲۷	۱۳/۵±۰/۴
کلویزیت 20A	۲۵/۸±۱/۳	۱۲۳۱±۴۶	۲۴/۹±۰/۹
کلویزیت 25A	۲۶/۲±۱/۲	۱۲۵۹±۲۵	۲۲/۰±۱/۰
کلویزیت 30B	۳۰/۷±۰/۹	۱۲۶۶±۲۴	۲۲/۰±۱/۱
Nanofil 757	۲۷/۶±۰/۴	۱۳۵۸±۱۸	۱۱/۶±۰/۸
Nanofil 15	۲۶/۷±۰/۴	۱۲۹۱±۴۵	۲۴/۰±۰/۵
Somasif ME100	۲۴/۵±۰/۷	۱۳۱۲±۳۶	۱۲/۴±۰/۳
Somasif MAE	۲۵/۱±۲/۲	۱۲۷۰±۵۱	۲۱/۱±۲/۶

خطی مطالعه شد. شکل ۱۰ نشان می‌دهد، مدول کشسانی میکروکامپوزیت تهیه شده از EVA با ۱۹ درصد وینیل استات و ۱۰ درصد نانوخاک رس فلورکتوریت که با آمینودو دکانویک اسید تبادل کاتیونی انجام داده است (EVA-ME100/ADA)، کمی بیش از پلیمرخالص است. ولی، نانوکامپوزیت ورقه‌ای شده EVA با همان درصد وینیل استات و نانوخاک رس فلورکتوریت که با اکتادسیل آمونیوم تبادل کاتیونی انجام داده است (EVA-ME100/ODA)، افزایش قابل ملاحظه‌ای در مقدار مدول کشسانی نشان می‌دهد که ناشی از پراکنش فاز غیرآلی است. بیشترین اختلاف در مقدار مدول کشسانی بین میکروکامپوزیت و نانوکامپوزیت یاد شده، در بیش از دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) کوپلیمر EVA ( $-28^\circ\text{C}$ ) مشاهده می‌شود. در واقع در جایی این مسئله دیده می‌شود که لایه‌های سیلیکاتی ورقه‌ای شده از تحرک بیشتر زنجیرهای پلیمری به دلیل افزایش دما جلوگیری می‌کنند. نتایج مشابهی نیز برای مدول اتلاف به دست آمده است. می‌توان مشاهده کرد، کوپلیمر EVA خالص دارای رفتاری شبه مایع است. درحالی که نانوکامپوزیت‌های آن رفتار شبه جامد از خود نشان می‌دهند [۱]. طبق یافته‌های Galgali و همکاران [۳۸]، چنین رفتار شبه‌جامدی ناشی از برهم‌کنش قوی بین لایه‌های نانوخاک رس ورقه‌ای شده با زنجیرهای پلیمری است.

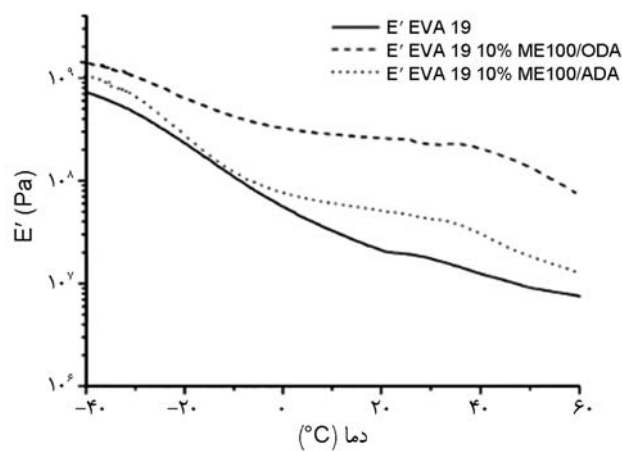
شکل ۱۱- الف و ب تغییرات مدول ذخیره و اتلاف نانوکامپوزیت‌های EVA40/Cloisite 30B را با بسامد نشان می‌دهد. دیده می‌شود، مدول ذخیره و اتلاف با افزایش بسامد، افزایش می‌یابند. موادی که همانند جامدات رفتار می‌کنند، دارای مدول ذخیره بیشتر و موادی که رفتار شبه‌مایع دارند، دارای مدول اتلاف بیشتری هستند (شکل ۱۱-ج). با افزایش مقدار نانوخاک رس، نانوکامپوزیت‌ها رفتاری شبه‌جامد بروز می‌دهند. افزون بر این، نقطه تلاقی مدول ذخیره و اتلاف به سمت بسامدهای کمتر انتقال پیدا می‌کند. ولی برای نانوکامپوزیت‌های دارای بیش از ۵ درصد وزنی نانوخاک رس، این نقطه تلاقی دیده نمی‌شود. به عبارت دیگر، مدول ذخیره که نشانگر مقدار کشسانی ماده است، با افزایش مقدار نانوخاک رس به مقدار قابل ملاحظه‌ای بیشتر می‌شود [۱۹].

#### بازدارندگی شعله

از موارد مصرف کوپلیمر EVA ساخت کابل‌های مخابراتی است. ویژگی مهمی که استفاده از این کوپلیمر را در این کاربرد مناسب می‌کند، بازدارندگی شعله خوب بدون اثر گذاشتن روی خواص مکانیکی این ماده است [۲۰]. ثابت شده است، پراکنش نانوخاک‌های

شکست کاهش یافته است. درحالی که برای نانوکامپوزیت‌هایی که میان‌لایه‌ای یا ورقه‌ای شده‌اند، مقدار مدول یانگ به‌طور چشم‌گیری افزایش می‌یابد. گزارش شده است، مدول یانگ نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوخاک رس اصلاح شده (کلویزیت 20A و Nanofil 15) تا دو برابر مدول EVA پر نشده، افزایش پیدا می‌کند. نانوکامپوزیت‌هایی که مقدار ورقه‌ای شدن کمتری دارند، افزایش کمتری در مقدار مدول یانگ را تجربه می‌کنند. در همه موارد، در خواص شکست تغییر چشم‌گیری مشاهده نمی‌شود که می‌تواند بیانگر مشابهت سازوکار شکست و عدم رخ دادن تغییر فاحشی در آن باشد. کاهش اندک دیده شده در مقایسه با EVA فاقد پرکننده نیز می‌تواند به افزایش مدول و شکننده‌تر شدن نانوکامپوزیت‌ها نسبت داده شود. بیشترین مدول یانگ برای نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوذرات خاک رس اصلاح شده (کلویزیت 20A، کلویزیت 30B و کلویزیت 25A) به دست آمده است که بیانگر زیاد بودن مقدار میان‌لایه‌ای شدن و ورقه‌ای شدن در نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از این نانوذرات است. همچنین مشاهده می‌شود، نانوکامپوزیت تهیه شده از کلویزیت 30B از مقدار تنش شکست زیادی برخوردار است. این مسئله به برهم‌کنش خوب بین گروه هیدروکسیل کاتیون‌های آمونیوم اصلاح کننده نانوخاک رس و گروه وینیل استات موجود در EVA نسبت داده شده است. گزارش شده که کلویزیت 30B نیز از بهترین پراکنش در میان سایر نانوذرات خاک رس درون ماتریس EVA برخوردار است [۳۷].

خواص کشسانی نانوکامپوزیت‌های EVA/Clay توسط Riva و همکاران [۲۰]، با استفاده از یک رئومتر صفحات موازی در دمای  $120^\circ\text{C}$ ، بسامد ۱ Hz و مقدار کرنش ۰/۰۵٪ در ناحیه گرانبه‌کشسان

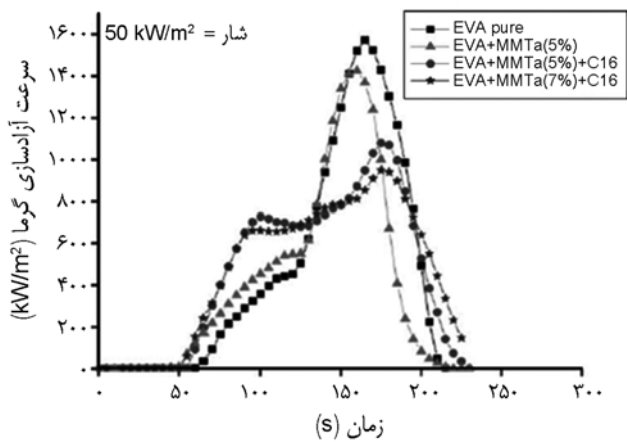


شکل ۱۰- منحنی‌های مدول ذخیره بر حسب دما برای میکروکامپوزیت EVA-ME100/ADA، نانوکامپوزیت ورقه‌ای شده EVA-ME100/ODA و EVA19 خالص [۲۰].

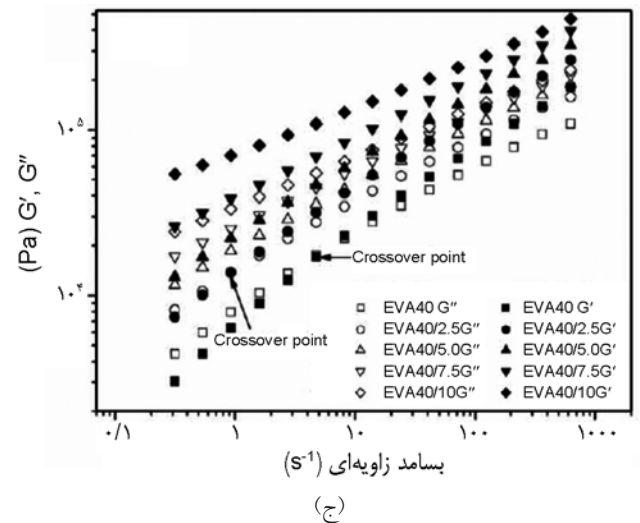
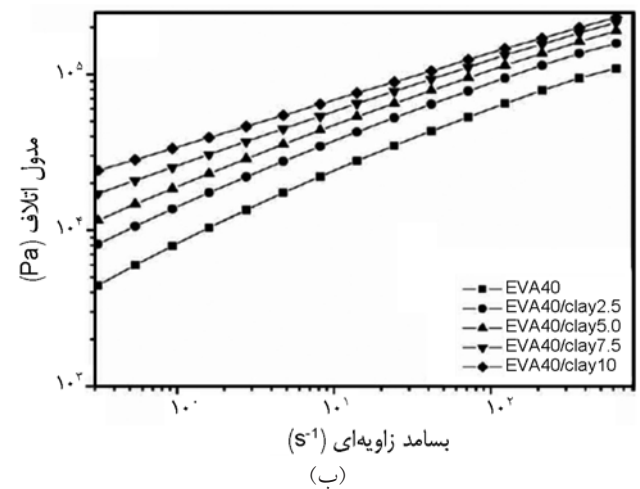
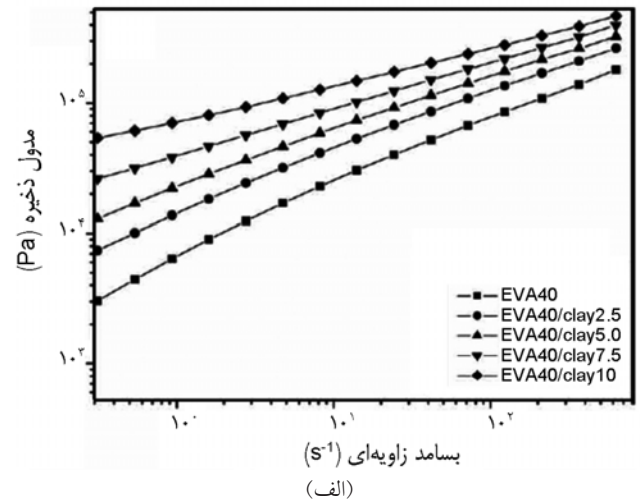
که برای بررسی خواص اشتعال‌پذیری نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شود، گرماسنجی مخروطی است و ویژگی استفاده شده برای ارزیابی بازدارندگی شعله با این فن، سرعت آزاد شدن گرما (HRR) است [۳۹، ۳۰].

طبق یافته‌های Tang و همکاران [۴۰]، سرعت آزاد شدن گرمای نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از EVA و نانوخاک رس مونت موریلونیت همراه با سازگارکننده هگزادسیل تری متیل آمونیم (EVA+MMTa+C16)، به مقدار ۴۰ درصد از پلیمرخالص و ۳۴ درصد از میکروکامپوزیت تهیه شده از EVA و نانوخاک رس مونت موریلونیت طبیعی بدون سازگارکننده (EVA+MMTa) کمتر است. همان‌طور که در شکل ۱۲ آمده است، میکروکامپوزیت EVA+MMTa بسیار شبیه به پلیمرخالص عمل می‌کند. علت آن را می‌توان به عدم وجود برهم‌کنش کافی بین مونت‌موریلونیت طبیعی و EVA مرتبط دانست.

پیک HRR مربوط به نانوکامپوزیت‌های EVA+MMTa+C16 بسیار کوتاه‌تر از پلیمرخالص است. طبق یافته‌های Costache و همکاران [۳۹]، این کاهش سرعت آزاد شدن گرما در نانوکامپوزیت‌های دارای نانوخاک رس مونت موریلونیت، به دلیل تشکیل سدی است که موجب جلوگیری از انتقال جرم می‌شود. این سد، با ایجاد عایق گرمایی سبب می‌شود تا پلیمر از منبع شعله در امان بماند و از سوختن آن جلوگیری شود. این موضوع با یافته‌های Gilman و همکاران [۴۱] مطابقت دارد. همچنین مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانوخاک رس از ۵ به ۷ درصد، شدت پیک HRR نانوکامپوزیت EVA+MMTa+C16 کاهش می‌یابد. این مسئله را به افزایش مقدار زغال تشکیل شده با افزایش مقدار نانوذرات



شکل ۱۲- منحنی سرعت آزاد شدن گرما بر حسب زمان برای نانوکامپوزیت‌ها و میکروکامپوزیت EVA/MMT و EVA خالص [۴۰].



شکل ۱۱- (الف) مدول ذخیره، (ب) مدول اتلاف، (ج) مدول ذخیره و اتلاف EVA40 و نانوکامپوزیت‌های EVA40/Cloisite برحسب بسامد زاویه‌ای در دمای ۱۳۰°C [۱۹].

رس اصلاح شده، حتی در درصدهای کم، اشتعال‌پذیری نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از EVA را کاهش می‌دهد. تنها فنی

افزودن نانوذرات خاک رس، خواص مکانیکی، پایداری گرمایی، رئولوژیکی و بازدارندگی شعله کوپلیمر اتیلن وینیل استات بهبود می‌یابد. با افزایش درصد کومونومر وینیل استات، برهم‌کنش بین نانوخاک رس و ماتریس پلیمر، قوی‌تر، پراکنش بهتر و در نتیجه آن خواص بهتری حاصل می‌شود. همچنین، اصلاح نانوخاک رس اثر مثبتی بر پراکنش آن در ماتریس پلیمری بر جای می‌گذارد. بهبودهای حاصل شده در خواص این نانوکامپوزیت‌ها موجب افزایش کاربرد آنها در صنایع مختلف مانند صنعت بسته‌بندی شده است. با توجه به تناقضات موجود در زمینه اثر نوع اصلاح‌کننده به کار رفته در نانوذرات خاک رس، روی شکل‌شناسی و خواص نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از کوپلیمر اتیلن وینیل استات، نیاز است تا مطالعات بیشتر و دقیق‌تری در این باره انجام شود.

## مراجع

- Gupta R.K., Pasanovic-Zujo V., and Bhattacharya S.N., Shear and Extensional Rheology of EVA/Layered Silicate-Nanocomposites, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **128**, 116-125, 2005.
- La Mantia F.P. and Dintcheva N.T., EVA Copolymer-Based Nanocomposites: Rheological Behavior under Shear and Isothermal and Non-isothermal Elongational Flow, *Polym. Test.*, **25**, 701-708, 2006.
- Pavlidou S. and Papaspyrides C.D., A Review on Polymer-Layered Silicate Nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 1119-1198, 2008.
- Bhattacharya S.N., Gupta R.K., and Kamal M.R., *Polymeric Nanocomposites: Theory and Practice*, Hanser, Munich, 6-12, 354-355, 2008.
- Zanetti M., Camino G., Thomann R., and Mulhaupt R., Synthesis and Thermal Behavior of Layered Silicate-EVA Nanocomposites, *Polymer*, **42**, 4501-4507, 2001.
- Cui L., Xiaoyan M., and Paul D.R., Morphology and Properties of Nanocomposites Formed from Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers and Organoclays, *Polymer*, **48**, 6325-6339, 2007.
- De Paiva L.B., Morales A.R., Francisco R., and Diaz V., Organoclays: Properties, Preparation and Applications, *Appl. Clay Sci.*, **42**, 8-24, 2008.
- Buchmeiser M.R. and Baughman T.W., *Metathesis Polymerization*, Springer, New York, 10, 2005.
- Brydson J.A., *Plastics Materials*, Butterworth-Heinemann, UK, 275-279, 1999.
- Chaudhary D.S., Prasad R., Gupta R.K., and Bhattacharya S.N., Clay Intercalation and Influence on Crystallinity of EVA-Based Clay Nanocomposites, *Thermochim. Acta*, **433**, 187-195, 2005.
- Bragg W.L., The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **17**, 43-57, 1913.
- Paul D.R. and Robeson L.M., Polymer Nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, **49**, 3187-3204, 2008.
- Muralidharan M.N., Kumar S.A., and Thomas S., Morphology and Transport Characteristics of Poly(Ethylene-co-Vinyl Acetate)/Clay Nanocomposites, *J. Membrane Sci.*, **315**, 147-154, 2008.
- Marini J., Branciforti M.C., and Lotti C., Effect of Matrix Viscosity on the Extent of Exfoliation in EVA/Organoclay Nanocomposites, *Polym. Adv. Technol.*, **21**, 408-417, 2010.
- Prasad R., Gupta R.K., Cser F., and Bhattacharya S.N., Extensibility of EVA Based Nanocomposites, *J. Polym. Eng.*, **25**, 305-330, 2005.
- Pasanovic-Zujo V., Gupta R.K., and Bhattacharya S.N., Effect of Vinyl Acetate Content and Silicate Loading on EVA Nanocomposites under Shear and Extensional Flow, *Rheol. Acta*,

- 43, 99-108, 2004.
17. Zhang W., Chen D., Zhao Q., and Fang Y., Effects of Different Kinds of Clay and Different Vinyl Acetate Content on the Morphology and Properties of EVA/Clay Nanocomposites, *Polymer*, **44**, 7953-7961, 2003.
18. Chaudhary D.S., Prasad R., Gupta R.K., and Bhattacharya S.N., Morphological Influence on Mechanical Characterization of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer-Clay Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 889-897, 2005.
19. Lee H.M., Park B.J., Choi H.J., Gupta R.K., and Bhattacharya S.N., Preparation and Rheological Characteristics of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer/Organoclay Nanocomposites, *Macromol. Sci. Part B: Phys.*, **46**, 261-273, 2007.
20. Riva A., Zanetti M., Braglia M., Camino G., and Falqui L., Thermal Degradation and Rheological Behaviour of EVA/Montmorillonite Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stabil.*, **77**, 299-304, 2002.
21. Zhang Q., Ma X., Wang Y., and Kou K., Morphology and Interfacial Action of Nanocomposites Formed from Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers and Organoclays, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 11898-11905, 2009.
22. Mittal V., *Advances in Polyolefin Nanocomposites*, Taylor and Francis, USA, 68-69, 2011.
23. Fornes T.D., Yoon P.J., Hunter D.L., Keskkula H., and Paul D.R., Effect of Organoclay Structure on Nylon 6 Nanocomposite Morphology and Properties, *Polymer*, **43**, 5915-5933, 2002.
24. Hotta S. and Paul D.R., Nanocomposites Formed from Linear Low Density Polyethylene and Organoclays, *Polymer*, **45**, 7639-7654, 2004.
25. Li X. and Ha C.S., Nanostructure of EVA/Organoclay Nanocomposites: Effects of Kinds of Organoclays and Grafting of Maleic Anhydride onto EVA, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1901-1909, 2003.
26. Filippi S., Paci M., Baldanzi F., Rossi D., and Polacco G., XRD Study of Intercalation in Statically Annealed Composites of Ethylene Copolymers and Organically Modified Montmorillonites, 1. Two-Tailed Organoclays, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **44**, 123-130, 2013.
27. Pistor V., Lizot A., Fiorio R., and Zattera A.J., Influence of Physical Interaction between Organoclay and Poly(Ethylene-co-Vinyl Acetate) Matrix and Effect of Clay Content on Rheological Melt State, *Polymer*, **51**, 5165-5171, 2010.
28. Costache M.C., Jiang D.D., and Wilkie C.A., Thermal Degradation of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Nanocomposites, *Polymer*, **46**, 6947-6958, 2005.
29. Lim S.T., Hyun Y.H., and Choi H.J., Synthetic Biodegradable Aliphatic Polyester/Montmorillonite Nanocomposites, *Chem. Mater.*, **14**, 1839-1844, 2002.
30. Duquesne S., Jama C., Le Bras M., Delobel R., Recourt P., and Gloaguen J.M., Elaboration of EVA-Nanoclay Systems-Characterization, Thermal Behaviour and Fire Performance, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1141-1148, 2003.
31. Carreau P.J., Rheological Equations from Molecular Network Theories, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 99-127, 1972.
32. Chhabra R.P. and Richardson J.F., *Non-Newtonian Flow and Applied Rheology: Engineering Applications*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 27-28, 2008.
33. Weissenberg K., A Continuum Theory of Rheological Phenomena, *Nature*, **159**, 310-311, 1947.
34. Phan-Thien N., *Understanding Viscoelasticity: An Introduction to Rheology*, Springer, Berlin, 31, 2013.
35. Krishnamoorti R., Ren J., and Silva A.S., Shear Response of Layered Silicate Nanocomposites, *J. Chem. Phys.*, **114**, 49-68, 2001.
36. Ferry J.D., Mechanical Properties of Substances of High Molecular Weight III. Viscosities of the System Polystyrene-Xylene, *J. Am. Chem. Soc.*, **6**, 1330-1336, 1942.
37. Peeterbroeck S., Alexandre M., Jerome R., and Dubois Ph., Poly(Ethylene-co-Vinyl Acetate)/Clay Nanocomposites: Effect of Clay Nature and Organic Modifiers on Morphology, Mechanical and Thermal Properties, *Polym. Degrad. Stabil.*, **90**, 288-294, 2005.
38. Galgali G., Ramesh C., and Lele A., A Rheological Study on the Kinetics of Hybrid Formation in Polypropylene Nanocomposites, *Macromolecules*, **34**, 852-858, 2001.
39. Costache M.C., Heidecker M.J., Manias E., Camino G., Frache A., Beyer G., Gupta R.K., and Wilkie C.A., The Influence of Carbon Nanotubes, Organically Modified Montmorillonites and Layered Double Hydroxides on the Thermal Degradation and Fire Retardancy of Polyethylene, Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer and Polystyrene, *Polymer*, **48**, 6532-6545, 2007.
40. Tang Y., Hu Y., Wang S., Gui Z., Chen Z., and Fan W., Preparation and Flammability of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer/Montmorillonite Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stabil.*, **78**, 555-559, 2002.



41. Gilman J.W., Harris R.H. (Jr.), Shields J.R., Kashiwagi T., and Morgan A.B., A Study of the Flammability Reduction Mechanism of Polystyrene-Layered Silicate Nanocomposite:

Layered Silicate Reinforced Carbonaceous Char, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 263–271, 2006.