

Nanocomposites of Ethylene-Octene Copolymers and Clay Nanoplatelets: Part -1 A Review on Morphology, Crystallization and Thermal Properties

Masoud Tayefi, Mohammad Razavi-Nouri*, and Alireza Sabet
Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 9 September 2014, Accepted: 2 November 2014

Abstract

Among the commodity polymers, polyethylene has widespread applications. This polymer is used in transportation, wire and cable, food packaging, and building industries. The copolymers of ethylene-octene, compared to high density polyethylene, are more branched on the main polymer chains therefore, their crystallinity and melting points are lower and thus they can be processed much easier. Nowadays, there are great interests in using polymer-clay nanocomposites because of their excellent properties such as thermal stability, tensile strength and barrier resistance in comparison with those of unfilled polymers or polymers reinforced with the same amount of micro-sized fillers. Nanoclays are modified by organic modifiers such as alkylammonium ions in order to enhance their compatibility with polymers. These modified inorganic nano-sized fillers may act as nucleating agents and change the crystallinity of polymeric materials and affect the thermal stability and flame retardancy of the polymers but the degree of their influence depends on the morphology developed. In this article, our aim is to present some information on the above-mentioned nanocomposites by reviewing the recently published papers in this area.

Keywords

ethylene-octene copolymer,
nanocomposite,
nanoclay,
morphology,
thermal properties

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

نانوکامپوزیت‌های کوپلیمرهای اتیلن - اکتن و نانوخاک رس: ۱ - مروری بر شکل‌شناسی، تبلور و خواص گرمایی

بسیار ش

فصلنامه علمی - ترویجی

سال پنجم، شماره ۲،

صفحه ۱۵-۴، ۱۳۹۴

ISSN: 2252-0449

مسعود طایفی، محمد رضوی نوری*، علیرضا ثابت

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

دریافت: ۱۳۹۳/۶/۱۸، پذیرش: ۱۳۹۳/۸/۱۱

به سبب بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی مانند پایداری گرمایی، استحکام کششی و سدگری، در نانوکامپوزیت‌های پلیمر و نانوخاک رس، نسبت به پلیمر خالص، تمایل زیادی برای استفاده از آنها وجود دارد. در چند دهه گذشته، کارایی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده برپایه پلی‌اتیلن و نانوخاک رس در صنایع حمل و نقل، سیم و کابل، بسته‌بندی مواد غذایی و ساختمان منجر به استفاده گسترده از آنها شده است. البته ماهیت آبدوست نانوصفحات خاک رس، موجب شده تا برای واردکردن نانوخاک رس به این کوپلیمر فاقد گروه آبدوست و ایجاد خواص برتر، نیاز به اصلاح و استفاده از سازگار کننده وجود داشته باشد. کوپلیمر اتیلن-اکتن به دلیل داشتن شاخه در ساختار خود، نسبت به پلی‌اتیلن پرچگال از تبلور کمتر و در نتیجه از دمای ذوب کمتر و فرایندپذیری بهتری برخوردار است. افزودن نانوصفحات خاک رس به دلیل ایجاد هسته‌گذاری ناهمگن، تبلور کوپلیمر اتیلن-اکتن را تحت تاثیر قرار می‌دهد. همچنین، انجام فرایند یاد شده بر پایداری گرمایی و شعله‌پذیری این کوپلیمر موثر بوده و بسته به نوع شکل ایجاد شده، مقدار این تغییرات متفاوت است. در این مقاله، مهم‌ترین پژوهش‌های انجام شده طی سال‌های اخیر در باره نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن کم‌چگال خطی، به‌ویژه کوپلیمر اتیلن-اکتن با نانوصفحات خاک رس، مرور شده و شکل‌شناسی، روش‌های مختلف تهیه، خواص گرمایی و تبلور این نانوکامپوزیت‌ها بررسی شده است.

چکیده



مسعود طایفی



محمد رضوی نوری



علیرضا ثابت

واژگان کلیدی

کوپلیمر اتیلن-اکتن،
نانوکامپوزیت،
نانوخاک رس،
شکل‌شناسی،
خواص گرمایی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m.razavi@ippi.ac.ir

مقدمه

در سال ۱۹۹۳ شرکت شیمیایی داو (Dow) نوع جدیدی از پلی اتیلن کم چگال را با نام تجاری Engage به بازار ارائه کرد. این ماده کویلیمری از اتیلن و اکتن است که با کاتالیزورهای جدید همگن و تک موضعی متالوسنی تهیه شده است. این نوع کاتالیزور سبب یکنواختی طول شاخه‌ها، توزیع اتفاقی کومونومر در امتداد زنجیر اصلی، توزیع منحصر به فرد کومونومر در زنجیرهای مختلف و توزیع وزن مولکولی باریک می‌شود [۱]. با این فناوری، محدوده وسیعی از ساختارهای حالت جامد از ساختار به شدت بلورین (شکل‌شناسی لایه‌ای) تا ساختار با تبلور کم (شکل‌شناسی دانه‌ای) به دست می‌آید. پژوهشگران دیگری نیز این کویلیمر را با استفاده از سایر کاتالیزورها، چون کاتالیزورهای همگن بر پایه وانادیم [۲]، زیگلر-ناتا [۳] و متالوسن فعال شده با بور [۴] تهیه کردند.

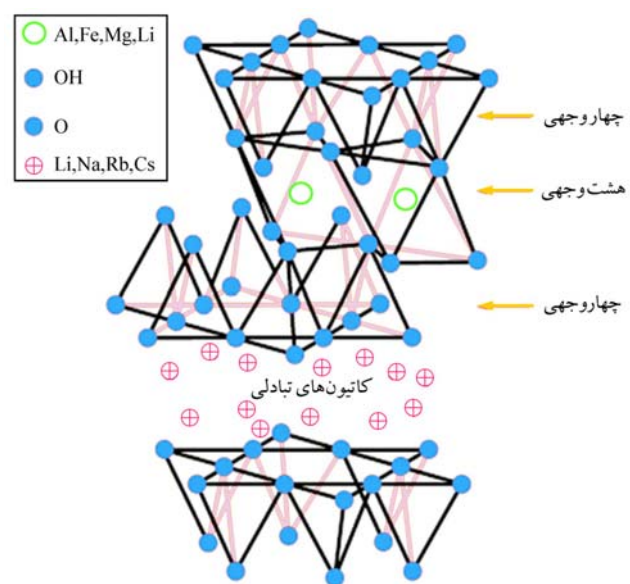
تحقیق و توسعه درباره نانوکامپوزیت‌های پلیمری به دلیل استفاده عملی گسترده از آنها در بخش‌هایی مانند اجزای خودرو و مواد اولیه بسته‌بندی، به موضوع مهمی تبدیل شده است [۵]. در این میان، به دلیل بهبود قابل توجه تعدادی از خواص فیزیکی نسبت به پلیمر خالص، تمایل به استفاده از نانوکامپوزیت‌های پلیمر و نانوخاک رس لایه‌ای اصلاح شده با مواد آلی وجود دارد. این خواص شامل نفوذناپذیری، مقاومت در برابر شعله، پایداری گرمایی-محیطی و گرمایی، جذب حلال و مقدار زیست‌تخریب‌پذیری است. به‌طور معمول این بهبودها در مقایسه با سامانه‌های پر شده مرسوم، با مقدار کمتری (برابر ۵٪ جرمی یا کمتر) از نانوخاک رس به دست می‌آیند [۶].

افزایش پایداری گرمایی مواد با کاهش ضریب انبساط گرمایی، جمع‌شدگی قطعه قالب‌گیری شده و سرعت تغییر ابعاد، سبب بهبود پایداری و دقت ابعادی می‌شود [۵]. نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی نانوصفحات خاک رس، مواد ترکیبی آلی- معدنی هستند که در آنها صفحات خاک رس حداقل دارای یک بعد کمتر از ۱۰۰ nm هستند [۷]. نانوصفحات خاک رس مصرفی برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری، به طور معمول از مواد معدنی گروه‌های اسمکتیت (smectite) مانند مونت‌موریلونیت (MMT) انتخاب می‌شوند که به خانواده بزرگ ۱:۲ فیلوسیلیکات‌ها تعلق دارند. شکل ۱ ساختار ۱:۲ فیلوسیلیکات‌ها را نشان می‌دهد. شبکه بلوری این مواد شامل لایه‌های نازک یک نانومتری است که از دو صفحه بیرونی چهاروجهی سیلیکا و صفحه هشت‌وجهی مرکزی آلومینیم (یا هیدروکسید منیزیم) تشکیل شده است. جانشینی درون لایه‌ها (به عنوان مثال جایگزینی Al^{3+} با Mg^{2+} یا Fe^{2+}) بار منفی ایجاد می‌کند.

این بار منفی، با کاتیون‌های قلیایی مستقر بین صفحات خاک رس خنثی می‌شود. ظرفیت تبادل کاتیون به شکل تعداد کاتیون‌هایی که می‌توانند با سایر کاتیون‌ها به نسبت جرم نانوخاک رس جابه‌جا شوند (meq/100g)، تعریف می‌شود. این کمیت معیاری از مقدار جانشینی است که می‌تواند برای لایه‌های سیلیکاتی روی دهد. توده‌ای شدن صفحات یادشده و نیروی یونی بین توده‌ها، منجر به ایجاد فواصل معینی به نام فاصله بین‌لایه‌ای می‌شود [۸].

سه حالت برای نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی نانوخاک رس محتمل است. این سه حالت عبارتند از: فاز جدا شده، میان‌لایه‌ای شده و ورقه‌ای شده [۹]. فاز جدا شده به کامپوزیت‌هایی اشاره دارد که پلیمر و پرکننده غیرآلی موجود در آن امتزاج‌ناپذیرند. ساختار میان‌لایه‌ای شده زمانی به وجود می‌آید که زنجیرهای پلیمر در عمق لایه‌های نانوخاک رس نفوذ کنند، درحالی‌که هنوز ساختار منظم حفظ شده است. حالت ورقه‌ای شده نیز هنگامی رخ می‌دهد که صفحات منفردی از مونت‌موریلونیت (تقریباً ۱ nm) درون ماتریس پلیمری به طور اتفاقی توزیع و کاملاً پراکنده شوند [۸]. این ساختارها می‌توانند با آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) شناسایی شوند. آزمون XRD ساده‌ترین راه برای تعیین فاصله بین‌لایه‌های نانوخاک رس است [۶]. فاصله صفحات نانوخاک رس از آزمون پراش پرتو ایکس به کمک معادله براگ [۱۰] به دست می‌آید:

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



شکل ۱- ساختار ۱:۲ فیلوسیلیکات‌ها [۸].

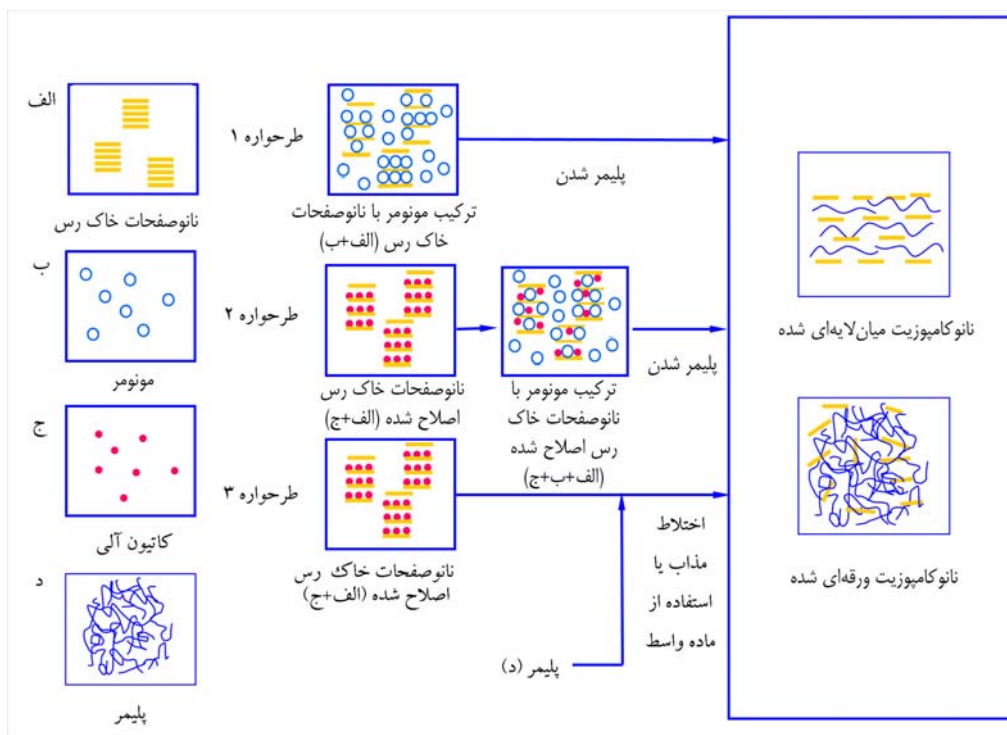
آماده شده مشابه پلیمر خالص، در شرایط واکنش به پلیمر تبدیل شده و طی آن لایه های نانوخاک رس به طور درجا به نانوصفحات ورقه ای شده تبدیل می شوند [۱۱]. روش دوم استفاده از ماده واسط است. اصطلاح ماده واسط به حلال، عامل شیمیایی، گاز و امثال آن اشاره دارد. با استفاده از ماده واسط، نانوصفحات خاک رس بازآرایی می شوند [۱۱]. روش دیگر آمیخته سازی مذاب است که روش برتر برای تهیه نانوکامپوزیت های پلیمر- نانوصفحات خاک رس دارای ماتریس پلیمری گرماترم به حساب می آید [۱۲]. از این روش به طور گسترده در صنعت استفاده می شود [۸]. در روش مذاب معمولاً پلیمر با استفاده از اکسترودر، مخلوط کن داخلی یا مخلوط کن انرژی جنبشی ذوب شده و با نانوخاک رس مخلوط می شود. روش یاد شده به دو دسته ایستایی و دینامیکی تقسیم می شود. معمولاً، فراورده های ایستایی در دماهایی حداقل 50°C بیش از دمای انتقال شیشه ای (T_g) یا ذوب (T_m)، در نبود عمل اختلاط و تحت خلا انجام می گیرند. بنابراین، اغلب به چنین فراورده هایی تنش زدایی مذاب (melt annealing) نیز می گویند [۱۲].

طی فرایند تنش زدایی، زنجیرهای پلیمری از توده مذاب به میان لایه های مونت موریلونیت نفوذ می کنند. آمیخته سازی مذاب دینامیکی، در دمایی بیش از نقطه نرم شوندگی پلیمر، تحت برش انجام می شود. از برتری های روش مذاب نسبت به سایر روش ها

که λ طول موج پرتو ایکس (برای منبع $\text{CuK}\alpha$ برابر 0.154 nm)، θ زاویه پراش و d فاصله میان صفحه ای است. n عدد صحیحی است که مرتبه قله پراش را نشان می دهد و معمولاً یک در نظر گرفته می شود.

البته، در تفسیر نتایج XRD باید مراقب بود، چرا که این روش فقط می تواند اطلاعات کمی از لایه های نانوخاک رس توده شده و میان لایه ای شده در فواصل معین را نمایان سازد. درحالی که XRD کیفیت پراکنش نانوخاک های رس در سراسر پلیمر را برای سامانه های ورقه ای شده نشان نمی دهد. بنابراین برای تعیین ساختار نانوکامپوزیت، استفاده از آزمون TEM به عنوان یک روش مکمل، ضروری است. زیرا این روش، به طور مستقیم اطلاعات قابل رویتی از شکل، آرایش مولکولی، توزیع فضایی فازهای مختلف و ساختار ناقص را درون ناحیه انتخاب شده از نمونه فراهم می کند [۸].

برای هر ماده فراورده شده، توزیع فازها به وسیله مشخصات مواد اولیه، روش فراورده به کار رفته و شرایط فراورده معین می شود. این موضوع بر کارایی ماده تهیه شده نهایی نیز اثرگذار است [۵]. به عنوان اولین روش می توان از پلیمر شدن درجا نام برد. در این روش، ابتدا مونومر با نانوصفحات خاک رس مخلوط می شود تا فاصله بین لایه ای در نانوصفحات خاک رس زیاد شده و به مونومر امکان نفوذ در فواصل درون لایه ای داده شود. مخلوط



شکل ۲- نمایی از تهیه نانوکامپوزیت به روش های مختلف و شکل به دست آمده از آنها [۵].

برش بر نانوکامپوزیت در چنین انرژی مکانیکی زیاد، به جای لایه‌ای کردن صفحات نانوخاک رس، ماتریس پلیمری را از راه شکست پیوندهای کربن-کربن تخریب خواهد کرد [۱۳]. ورقه‌ای شدن لایه‌های نانوخاک رس نمی‌تواند به تنهایی به وسیله کار مکانیکی انجام شود [۱۴]. استوفلر و همکاران [۱۴] به طور تجربی دریافتند، این فاصله بحرانی برای LLDPE تقریباً 25 \AA است. آنها در ضمن بیان کردند، این مقدار با مقدار نظری گزارش شده توسط بوسمینا [۱۳] مطابقت خوبی دارد.

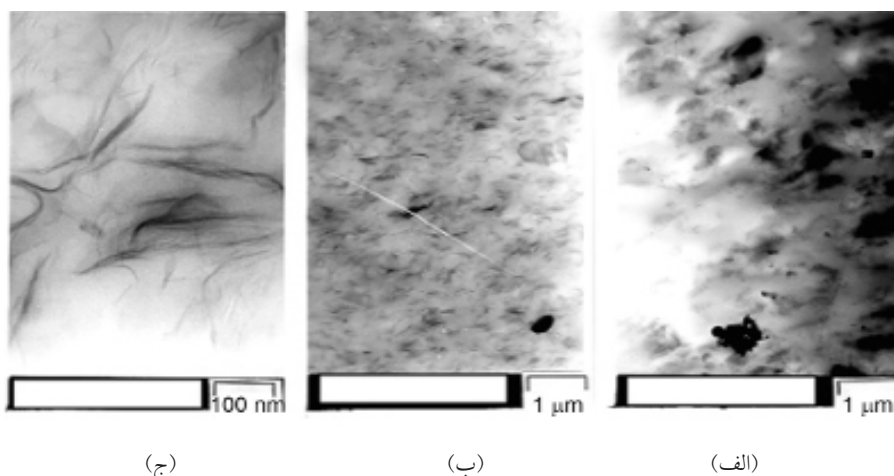
شکل ۳ تصاویر TEM از سه وضعیت ورقه‌ای شدن نانوخاک رس درون ماده پلی(اتیلن-کو-۱-اکتن) به دست آمده از اختلاط مذاب را در دو سرعت ۱۰ (با دو زمان ۳ و ۱۲ min) و ۶۰ rpm نشان می‌دهد. گزارش شده است، دستیابی به بهترین مقدار ورقه‌ای شدن نانوخاک رس به مقدار متوسطی از گرانش پلیمر احتیاج دارد. این موضوع با توازن میان اعمال تنش مکانیکی که به مقدار زیاد گرانش و فرایند نفوذ که به گرانش کمی از ماتریس پلیمری نیازمند است، دیکته می‌شود. بوسمینا [۱۳] توصیه کرده است، برای دستیابی به مقدار زیاد ورقه‌ای شدن، نانوخاک رس میان‌لایه‌ای شده و ماتریس پلیمری باید در حالت مذاب تحت سرعت برش متوسطی قرار گیرند. این موضوع موجب انبساط فاصله بین‌لایه‌ای و در نتیجه تسهیل نفوذ زنجیرهای پلیمری به فضای محصور بین‌لایه‌ای شده و سپس برش اعمالی زیاد سبب افزایش ورقه‌ای شدن صفحات خاک رس می‌شود.

آن است که در این روش از حلال استفاده نمی‌شود [۸]. شکل ۲ نمایی از تهیه نانوکامپوزیت به روش‌های مختلف و شکل به دست آمده از آنها را نشان می‌دهد. گزارش‌هایی برای تهیه نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن-اکتن با روش پلیمرشدن درجا، روش واسط و اختلاط مذاب موجود است که در ادامه به بررسی نتایج آنها پرداخته می‌شود.

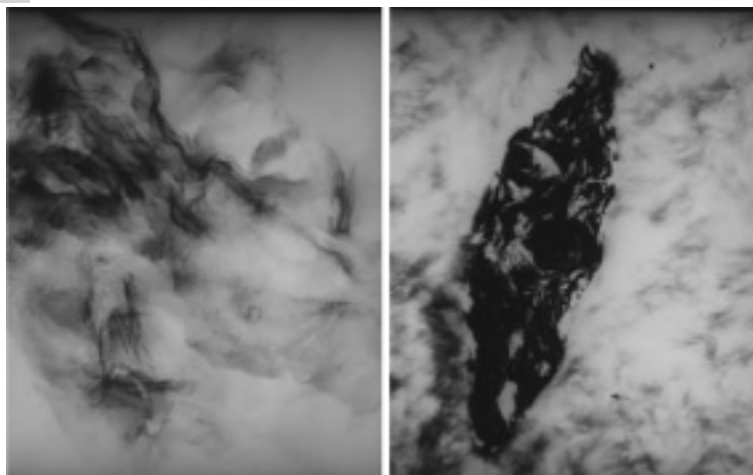
اثر شرایط فراروش بر میان‌لایه‌ای و ورقه‌ای شدن

میان‌لایه‌ای شدن و ورقه‌ای شدن به وسیله تقابل عوامل آنتالپی و آنتروپی کنترل می‌شود، ولی سرعت برش و شرایط فراروش نیز در این باره نقش مهمی ایفا می‌کنند. برهم‌کنش پلیمر با نانوخاک رس اصلاح شده با مواد آلی و نیز اعمال نیروی برشی به افزایش فاصله لایه‌های نانوخاک رس کمک می‌کند [۷].

بوسمینا (Bousmina) [۱۳] به منظور درک بهتر فیزیک حاکم بر دو فرایند میان‌لایه‌ای شدن و ورقه‌ای شدن و آزمودن شرایطی که سبب افزایش مقدار ورقه‌ای شدن نانوخاک رس در پلیمر می‌شود، سوالی را مطرح کرد: آیا برای ورقه‌ای شدن تنش برشی زیاد یا کم لازم است؟ وی پس از انجام آزمایش‌هایی روی نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوصفحات خاک رس و کویلیمر پلی‌اتیلن-اکتن بیان کرد که در سامانه‌های بدون برهم‌کنش، فاصله‌ای بحرانی وجود دارد. زمانی که فاصله بین‌لایه‌ای کمتر از فاصله بحرانی باشد، انرژی‌های برهم‌کنش بین صفحات نانوخاک رس بیش از انرژی پیوندی کربن-کربن است. در نتیجه اعمال

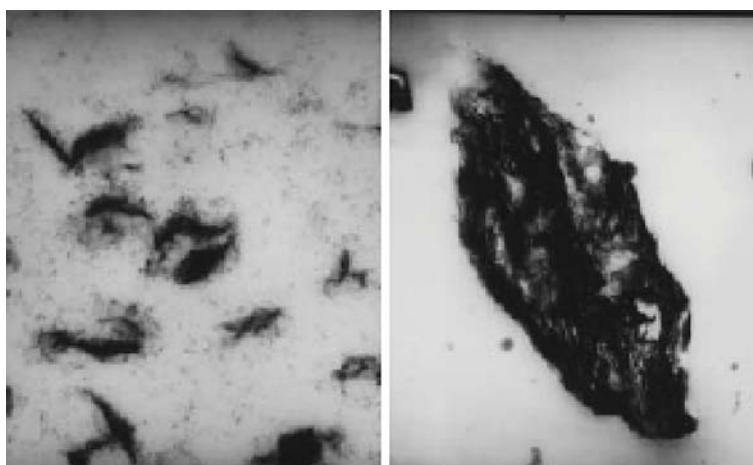


شکل ۳- تصاویر TEM از سه وضعیت ورقه‌ای شدن نانوخاک رس در نانوکامپوزیت پلی(اتیلن-کو-۱-اکتن) (۸۰٪ جرمی) حاوی اتیلن-اکتن مالئیک‌دار شده (۱۵٪ جرمی) و نانوخاک رس (۵٪ جرمی) با اختلاط اجزا: (الف) به طور سریع در مخلوط‌کن داخلی با سرعت چرخش ۶۰ rpm در حالت مذاب (150°C)، (ب) در شرایط یکسان پس از ۳ min برش در ۱۰ rpm و (ج) پس از ۱۲ min اختلاط ملایم در ۱۰ rpm هر دو پیش از افزایش سرعت چرخش به ۶۰ rpm [۱۳].



(ب)

(الف)



(د)

(ج)

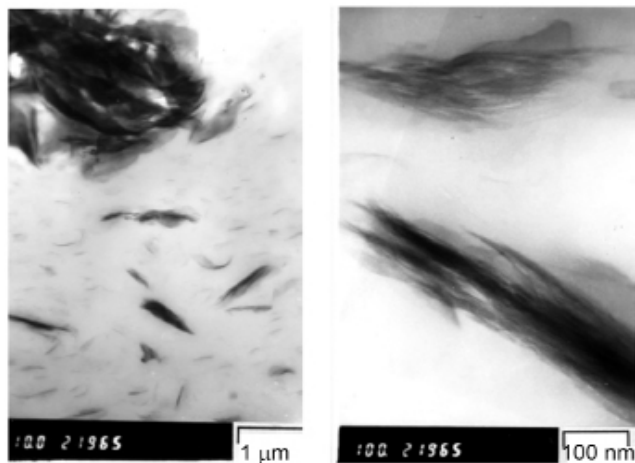
شکل ۴- تصاویر TEM نانوکامپوزیت های پلی اتیلن پرچگال و نانوصفحات خاک رس اصلاح شده با DMSB تهیه شده با: (الف) اختلاط مذاب و (ب) پلیمر شدن درجا و نانوکامپوزیت های پلی (اتیلن-۱-اکتن) شامل ۱۰٪ مولی از ۱-اکتن و نانوصفحات خاک رس اصلاح شده با DMSB تهیه شده با (ج) اختلاط مذاب و (د) پلیمر شدن درجا [۱۶].

درجای پلی اتیلن پرچگال بهتر است. شکل های ۴-الف و ب به ترتیب تصاویر TEM نانوکامپوزیت های پلی اتیلن پرچگال و نانوصفحات خاک رس اصلاح شده با دی متیل استریل بنزیل آمونیوم (DMSB) تهیه شده با اختلاط مذاب و پلیمر شدن درجا را نشان می دهند.

تصاویر TEM نانوکامپوزیت های پلی (اتیلن-اکتن) شامل ۱۰٪ مولی از ۱-اکتن و نانوصفحات خاک رس اصلاح شده با DMSB تهیه شده با اختلاط مذاب و پلیمر شدن درجا نیز در شکل ۴-ج و د نشان داده شده است. در واقع، با استفاده از تصاویر TEM اثبات شده که الحاق ۱-اکتن، سازگاری بین پلی اتیلن و نانوخاک رس اصلاح شده را بهبود می دهد [۱۶].

برای تهیه نانوکامپوزیت به روش پلیمر شدن درجا نیز گزارش شده که فعالیت کاتالیزورهای متالوسنی در مجاورت ۰/۰۵ g نانوخاک رس بیشتر از سامانه خالص است. این موضوع می تواند به این دلیل باشد که ذرات نانوخاک رس به عنوان جداکننده مراکز فعال، می توانند از غیرفعال سازی دومولکولی بین زیرکونوسن های هم جوار در محلول ممانعت کنند. بنابراین، اثر مثبتی بر فعالیت کاتالیزور دارند [۱۵].

هاینمن (Heinemann) و همکاران [۱۶] گزارش دادند، کوپلیمر شدن اتیلن-۱-اکتن در مجاورت نانوخاک رس، موجب پراکنش محدود نانوخاک رس می شود. اما نانوکامپوزیت تولید شده با پلیمر شدن درجا از اختلاط مذاب آن و همین طور از پلیمر شدن



شکل ۵- تصاویر TEM از نانوکامپوزیت POE (۸۰٪ جرمی) حاوی POE-g-MAH (۱۵٪ جرمی) و C30B (۵٪ جرمی) [۲۰].

این پدیده را به اعمال سرعت اختلاط زیاد، که به پلیمر فرصت نفوذ به درون فضای میان لایه‌های C30B و ورقه‌های رس را نمی‌دهد، ارتباط داده است [۱۳]. فنگ و همکاران [۲۰] کلوزیت 15A (C15A) را با POE و مقدار کمی از سازگار کننده POE-g-MAH در حالت مذاب مخلوط کردند. آنها لایه‌های رس شدن نانوخاک رس موجود در ترکیب حاوی ۵٪ جرمی C15A را گزارش دادند. این پژوهشگران پی بردند، با افزایش مقدار POE-g-MAH، ورقه‌های رس شدن لایه‌های نانوخاک رس نیز قابل مشاهده است. این مسئله، به برهم‌کنش و پیوند شیمیایی قوی بین گروه‌های هیدروکسیل OMMT و گروه‌های MAH نسبت داده شده است.

چانگ و همکاران [۲۱] از کوپلیمر پلی[اتیلن-کو-(متیل آکریلات)-کو-(گلیسیدیل متاکیرات)] (E-MA-GMA) به عنوان سازگار کننده در فرایند اختلاط مذاب نانوکامپوزیت‌های POE (دارای ۱۸٪ جرمی اکتین) حاوی نانوخاک رس کلوزیت 20A (C20A) استفاده کردند. این پژوهشگران گزارش کردند، فاصله میان لایه‌های نانوخاک رس از ۲/۵۲ به ۴/۱۸ nm در نانوکامپوزیت یاد شده افزایش یافته است. این موضوع نشان می‌دهد، کوپلیمر E-MA-GMA قابلیت ایفای نقش سازگار کننده را دارد و نفوذ زنجیرهای POE درون لایه‌های OMMT را سهولت می‌بخشد. ولی مشاهده شده است، افزودن بیش از ۵٪ E-MA-GMA به این سامانه، فاصله میان لایه‌های نانوخاک رس را به مقدار بیشتری افزایش نمی‌دهد. بررسی‌ها نشان داده است، پلی‌اولفین‌های غیرقطبی بدون کمک سازگار کننده به آسانی نمی‌توانند به درون ذرات نانوخاک رس نفوذ کنند. زیرا سطوح ذرات نانوخاک رس، حتی آنها که با گروه‌های غیرقطبی آلکیلی بلند اصلاح شده‌اند، قطبی

اثر اصلاح کننده نانوصفحات خاک رس بر میان لایه‌ای و ورقه‌ای شدن

میتی (Maiti) و همکاران [۱۷] گزارش دادند، نانوذرات خاک رس اصلاح نشده (Na⁺-MMT) در کوپلیمر اتیلن-اکتن (POE) (دارای ۲۵٪ جرمی اکتین) ایجاد تجمع می‌کنند، در حالی که نانوخاک رس اصلاح شده با اکتادسیل آمین (ODA) تقریباً ورقه‌ای می‌شود. با توجه به نتایج یاد شده واضح است، برهم‌کنش پلیمر و پرکننده برای مونت‌موریلونیت اصلاح شده با مواد آلی (OMMT) بهتر است و برای ایجاد نانوکامپوزیت، ساختار لایه‌ای نانوصفحات خاک رس، تقریباً ورقه‌ای شده است. لاتا (Latta) و همکاران [۱۸]، نانوکامپوزیت‌های کوپلیمر اتیلن-اکتن با ۱، ۲/۵، ۵ و ۷/۵٪ جرمی از نانوخاک رس اصلاح شده با آمونیوم چهارتایی دی‌متیل‌دی‌اکتادسیل آمین را به روش واسط تهیه کردند. آنها گزارش دادند، فواصل میان لایه‌ای برای نانوکامپوزیت‌های دارای ۲/۵٪ جرمی یا بیشتر از نانوخاک رس از ۱/۲۶ به ۱/۳۵ nm افزایش می‌یابد. این مسئله، لایه‌ای شدن OMMT را به وسیله زنجیرهای پلیمر تایید می‌کند.

اثر سازگار کننده بر میان لایه‌ای و ورقه‌ای شدن

لویت (Luyt) و همکاران [۱۹] از موم پارافین اکسید شده به عنوان سازگار کننده در کامپوزیت‌های LLDPE و OMMT استفاده کرده و گزارش کردند، از آنجا که طول زنجیرهای موم کوتاه است و با اصلاح کننده موجود در نانوخاک رس نیز برهم‌کنش می‌کند، این ماده می‌تواند در میان لایه‌های نانوخاک رس نفوذ کند. ولی موم، تنها می‌تواند حالت لایه‌ای شدن را ایجاد کند و ورقه‌ای شدن به وسیله آن انجام نمی‌گیرد. این موضوع را می‌توان به کوتاه بودن طول زنجیرهای موم به کار رفته نسبت داد [۱۹].

فنگ (Feng) و همکاران [۲۰] با مطالعه نانوکامپوزیت POE (دارای ۲۸٪ جرمی اکتین) حاوی ۵٪ جرمی از کلوزیت 30B (C30B) گزارش کردند، فواصل لایه‌های نانوخاک رس کاهش یافته است. این حالت پس از اضافه کردن کوپلیمر اتیلن-اکتن مالئیک‌دار (POE-g-MAH) به سامانه نیز ادامه می‌یابد. تصاویر TEM نانوکامپوزیت POE حاوی ۱۵٪ جرمی POE-g-MAH و ۵٪ جرمی C30B در شکل ۵ نشان داده شده است. این پدیده به تبدیل ساختار آرایش دولایه‌ای زنجیرهای آلکیل آمونیوم به آرایش تک لایه‌ای نسبت داده شده است [۲۰]. بوسمینا [۱۳] نیز مانند فنگ و همکاران [۲۰]، عدم باز شدن صفحات و حتی توده‌ای شدن آنها را در نانوکامپوزیت POE حاوی C30B سازگار شده با POE-g-MAH مشاهده کرد. البته وی

پراکنش خاک رس در POE محدود می شود. ولی، ماهیت قطبی مالئیک انیدرید در POE-g-MAH به ایجاد برهم کنش مطلوب بین ماتریس پلیمر و ذرات نانوخاک رس کمک می کند [۲۳]. در کار دیگری چانگ و همکاران [۲۴] از گلیسیدیل متاکریلات (GMA) به همراه پراکسید به عنوان سازگار کننده، در فرایند اختلاط مذاب نانوکامپوزیت های POE حاوی C20A استفاده کردند. آنها گزارش دادند، فاصله لایه های C20A از ۲/۵۲ nm به ۴/۱۸ nm افزایش یافته است. این رویداد، به طور ضمنی بیان می کند، سازگاری زنجیرهای POE با نانوخاک رس با افزودن GMA به زنجیرهای پلیمری افزایش یافته است [۲۴].

تبلور نانوکامپوزیت های POE حاوی نانوخاک رس

نتایج XRD نشان می دهد، با افزودن ۵٪ جرمی نانوخاک رس به POE، ضخامت لایه های بلوری در این کولپلمر کاهش یافته، ولی مقدار تبلور آن افزایش می یابد [۲۵]. ضخامت لایه بلور با معادله شرر (Scherrer) [۲۶] محاسبه می شود:

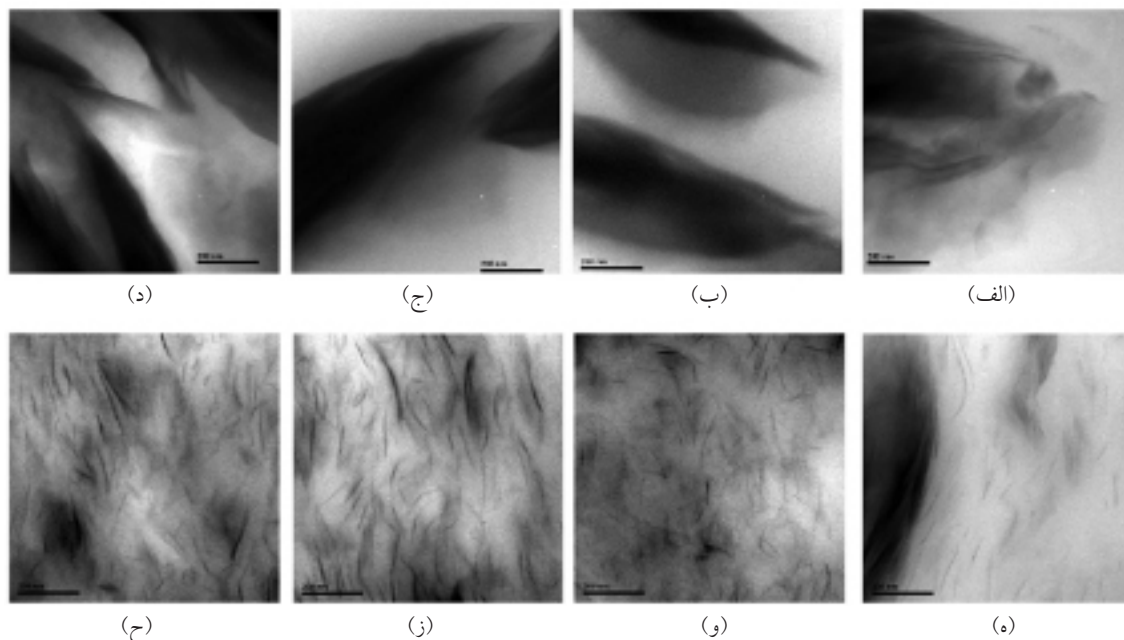
$$\tau = \frac{\kappa \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

که در آن τ ضخامت بلور، κ ضریب شکلی (مقدار واقعی = ۰/۹)، λ

باقی می ماند. نقش سازگار کننده دارای گروه های قطبی در تهیه نانوکامپوزیت های بر پایه پلی اولفین حاوی نانوذرات خاک رس، ایجاد پیوند هیدروژنی قوی بین گروه های قطبی سازگار کننده و اتم های اکسیژن موجود در این نانوذرات است که سبب افزایش فضای بین لایه ای در نانوخاک رس شده و برهم کنش بین لایه های آن را کاهش می دهد [۲۰-۲۲].

اثر اصلاح ماتریس بر میان لایه ای و ورقه ای شدن

در شکل ۶-الف تا د، تصاویر TEM برای کامپوزیت های POE (دارای ۴۵٪ جرمی اکتن) حاوی نانوخاک رس اصلاح شده با آلکیل متیل دی متوکسی آمونیوم نمایش داده شده که در آنها لایه های OMMT به شکل توده های چند لایه آرایش یافته، دیده می شوند. به عبارت بهتر، لایه ای شدن یا ورقه ای شدن لایه های نانوخاک رس در POE رخ نداده، بنابراین میکروکامپوزیت تشکیل شده است. ولی شکل های ۶-ه تا ج، که تصاویر TEM مربوط به نانوکامپوزیت های POE-g-MAH حاوی OMMT را نشان می دهند، پراکنش بهتر OMMT در POE-g-MAH به وضوح دیده شده و وجود تعداد زیادی از لایه های منفرد بی نظم نشان دهنده ساختاری مرکب از لایه ای شده و ورقه ای شده است. POE غیر قطبی طی اختلاط مذاب، فاقد برهم کنش مطلوب با OMMT است و در نتیجه



شکل ۶- تصاویر TEM از کامپوزیت های POE با OMMT با درصد جرمی: (الف) ۵، (ب) ۱۵، (ج) ۲۵ و (د) ۳۵ و کامپوزیت POE-g-MAH با درصد جرمی OMMT (ه) ۵، (و) ۱۵، (ز) ۲۵ و (ح) ۳۵ (خطوط تیره نشان دهنده OMMT و پس زمینه سفید بیانگر ماتریس پلیمری است) [۲۳].

خواص گرمایی نانوکامپوزیت های POE حاوی نانوخاک رس

گزارش شده است، نانوکامپوزیت های LLDPE حاوی OMMT اصلاح شده با آلکیل پریدینیوم، ۱- وینیل آلکیل ایمیدازولیوم، دی آلکیل ایمیدازولیوم و فسفنیم برمید، از پایداری گرمایی بیشتری نسبت به نانوکامپوزیت های تقویت شده با C20A برخوردارند [۱۴].

نتایج تجزیه گرماوزنسنجی (TGA) نشان می دهد، نانوکامپوزیت های POE-g-MAH حاوی OMMT اصلاح شده با آلکیل متیل دی متوکسی آمونیوم کلرید در مقایسه با نانوکامپوزیت های POE حاوی OMMT، از پایداری گرمایی بهتری برخوردارند. این پایداری گرمایی به دلیل پایداری بیشتر POE-g-MAH در برابر دما نیست، بلکه به دلیل پراکنش بهتر OMMT است [۲۳].

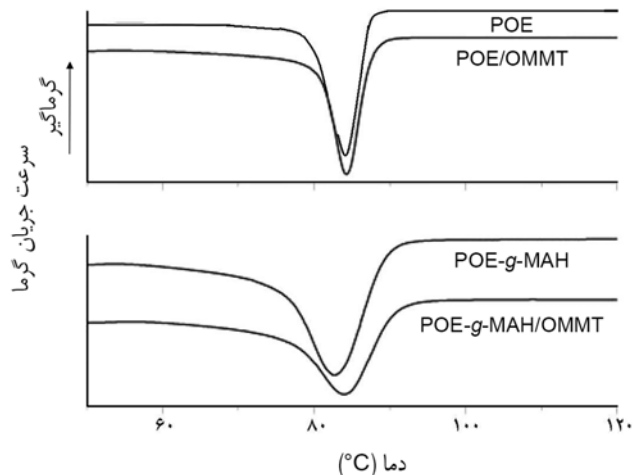
نانوکامپوزیت POE حاوی POE-g-MAH، فسفات آمونیوم-پنتاآریتريتول (APP-PER) (بازدارنده شعله دارای ۷۵٪ جرمی فسفات آمونیوم و ۲۵٪ جرمی پنتاآریتريتول) و نانوخاک رس اصلاح شده با ODA نسبت به POE حاوی POE-g-MAH و APP-PER به دلیل اثر ممانعت کنندگی حاصل از پراکنش بهتر OMMT، از پایداری گرمایی بهتری برخوردار است. این مسئله بیانگر آن است که OMMT پایداری گرمایی کامپوزیت ها را بهبود داده و تشکیل زغال را افزایش می دهد [۲۲].

مقاومت اکسایشی

نانوکامپوزیت POE حاوی OMMT اصلاح شده با دی متیل دی اکتادسیل آمین از مقاومت اکسایشی بیشتری در مقایسه با POE خالص برخوردار است. نمونه دارای ۵٪ جرمی OMMT، زمان القای اکسایشی (OIT) بیشتری دارد. استنباط می شود، بهبود OIT به دلیل میان لایه ای شدن لایه های نانوخاک رس به وسیله زنجیر پلیمر و پراکنش یکنواخت OMMT باشد [۱۸]. استوفلر و همکاران [۱۴] نیز میان لایه ای شدن و ورقه ای شدن صفحات OMMT را سبب بهبود پایداری گرمایی کامپوزیت های بر پایه LLDPE در اتمسفر اکسنده دانسته اند.

گرماسنجی مخروطی

منحنی سرعت آزادسازی گرما (HRR) برای POE-g-MAH، POE و نانوکامپوزیت های آنها با OMMT در شکل ۸ نشان داده شده است. دیده می شود، اشتعال پذیری POE-g-MAH نسبت به POE اندکی کاهش یافته و HRR بیشینه، از ۱۷۲۷ به ۱۶۵۰ kW/m² کاهش



شکل ۷- دمانگاشت DSC برای POE، POE-g-MAH و نانوکامپوزیت های آنها با OMMT [۲۷].

طول موج پرتو ایکس، β مقدار پهنا در نصف بیشینه شدت تابش و θ زاویه براگ است.

دمانگاشت DSC برای POE، POE-g-MAH و نانوکامپوزیت های POE حاوی نانوخاک رس اصلاح شده با هگزادسیل تری متیل آمونیوم برمید و POE-g-MAH حاوی OMMT در شکل ۷ آورده شده است. مشاهده می شود، دمای بیشینه تبلور (T_c) و درجه تبلور نسبی (X_c) برای POE-g-MAH کمتر از مقادیر آن برای POE است.

این موضوع به ممانعت پیوندهای انیدریدی آویزان از انجام تبلور اشاره دارد. زمانی که OMMT به POE اضافه می شود، T_c و X_c نانوکامپوزیت های POE حاوی OMMT به دلیل لایه ای شدن OMMT تقریباً بدون تغییر باقی می ماند. در حالی که T_c در نانوکامپوزیت های POE-g-MAH حاوی OMMT، به دلیل ورقه ای شدن OMMT در مقایسه با POE-g-MAH آشکارا افزایش یافته و X_c تقریباً ۱۲٪ کاهش پیدا می کند. این امر حاکی از آن است که اثر هسته گذاری ناهمگن OMMT برای POE-g-MAH بیش از مقدار آن برای POE است. به دلیل اینکه زنجیرهای POE-g-MAH به آسانی قابلیت اتصال فیزیکی به سطح ذرات OMMT را از راه گروه های MAH دارند، OMMT می تواند سبب تبلور مولکول های POE-g-MAH در T_c بیشتر شود.

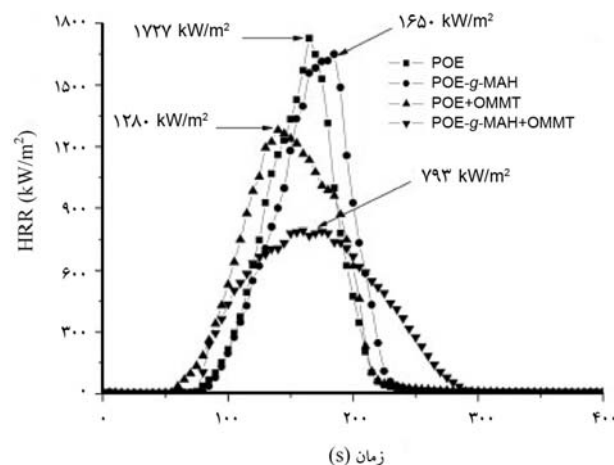
مطالعات سینتیک تبلور غیرهم دما نشان می دهد، توان آورامی نانوکامپوزیت POE-g-MAH حاوی OMMT نسبت به POE-g-MAH بیشتر است. این پدیده را می توان به اثر نانوخاک رس ورقه ای شده در هسته گذاری ناهمگن و رشد سه بعدی بلور نسبت داد [۲۷].

کامپوزیت POE حاوی POE-g-MAH و APP-PER (به مقدار ۲۵٪ وزنی) به دلیل تخریب زودتر APP-PER، کمتر از POE حاوی POE-g-MAH است. برای نانوکامپوزیت POE حاوی POE-g-MAH، APP-PER و OMMT، با افزایش مقدار OMMT، TTI مجددا کاهش می یابد که می تواند به پایداری گرمایی کمتر اکتادسیل آمین موجود در OMMT نسبت داده شود [۲۲].

نتیجه گیری

نانوکامپوزیت ها در مقایسه با کامپوزیت های مرسوم از مزایای مختلفی مانند افزایش قابل توجه خواص پایداری گرمایی، مقاومت شعله و نیز نفوذناپذیری بیشتر برخوردارند. این خواص برتر با مقدار نانوخاک رس کم (کمتر از ۵٪ جرمی) به دست می آید که از لحاظ جرمی، نانوکامپوزیت ها را سبک تر از کامپوزیت های مرسوم می کند.

هم اکنون، این مواد مهندسی به طور تجاری در دسترس اند و در کاربردهایی مانند وسایل حمل و نقل، الکترونیک، عایق های الکترونیکی، بسته بندی مواد غذایی و مواد ساختمانی استفاده می شوند. البته، به دلیل عدم قابلیت ایجاد برهم کنش مناسب بین POE و نانوخاک رس، وارد کردن MMT های اصلاح نشده یا OMMT های حاوی گروه های قطبی در ماتریس غیرقطبی همچون POE، نمی تواند خواص مناسبی را ایجاد کند. در حالی که استفاده از OMMT های اصلاح شده با گروه های آلی غیرقطبی، خواصی همچون پایداری گرمایی را به دلیل برهم کنش بهتر با این کوپلیمر، به مقدار زیادی افزایش می دهد. به دلیل ماهیت قطبی OMMT (حتی پس از اصلاح با گروه های آلی غیرقطبی) افزودن سازگارکننده های با شاخه های قطبی یا ایجاد شاخه های قطبی روی POE می تواند ورقه های شدن OMMT ها را بیشتر کرده و نسبت به نانوکامپوزیت POE خالص حاوی OMMT، خواص مزبور را به مقدار بیشتری بهبود دهد. در حالت ورقه ای شده، اثر صفحات نانوخاک رس بر هسته گذاری ناهمگن POE نسبت به حالت های لایه ای شده بیشتر است. این موضوع به دلیل ایجاد سطح مشترک بیشتر بین ماتریس و پرکننده است. در مواقعی که پراکنش و حالت قرارگیری صفحات نانوخاک رس در POE نسبت به یکدیگر به گونه ای باشد، که مسیرهای پریچ و خمی به وجود آید، پایداری گرمایی و مقاومت در برابر شعله افزایش می یابد.



شکل ۸- منحنی سرعت آزادسازی گرما (HRR) برای POE-g-MAH، POE و نانوکامپوزیت های آنها با OMMT [۲۷].

می یابد. در ضمن، زمان لازم تا فروزش (TTI) از ۷۷ s برای POE به ۸۵ s برای POE-g-MAH افزایش پیدا می کند. این مسئله احتمالاً به دلیل ایجاد اتصالات عرضی در POE به سبب وجود DCP است که طی فرایند اکستروژن واکنشی برای تهیه POE-g-MAH ایجاد می شود. زیرا اتصال عرضی، هنگام سوختن به سهولت تشکیل سامانه های مزدوج و حلقه های آروماتیک می دهد که منجر به افزایش تشکیل زغال در فاز متراکم شده و فرایند سوختن را دشوار می کند [۲۷].

با افزودن نانوخاک رس اصلاح شده با هگزادسیل تری متیل آمونیوم برمید [۲۷] و همچنین نانوخاک رس اصلاح شده با آلکیل متیل دی متوکسی آمونیوم کلرید [۲۳] زمان شروع احتراق در مقایسه با ماتریس آنها، کاهش می یابد. مدت زمان قرارگیری پیک HRR بالاتر از ماتریس پلیمری برای نمونه ورقه ای شده ۴۸ s و برای حالت میان لایه ای آن ۹۰ s است. این نتایج تایید می کند، POE-g-MAH حاوی OMMT ورقه ای شده نسبت به POE دارای OMMT لایه ای شده، اشتعال پذیری کمتری دارد. کاهش شدید اشتعال پذیری نانوکامپوزیت ورقه ای شده نسبت به نانوکامپوزیت میان لایه ای شده به دلیل این واقعیت است که لایه های نانوخاک رس با نسبت منظر زیاد، به طور همگن درون ماتریس پلیمری پراکنده شده و مسیر پریچ خمی ایجاد می کنند که به طور مناسب تری مواد زیرین را عایق کرده و سرعت اتلاف جرم محصولات فرار را به تاخیر می اندازد [۲۲، ۲۶]. کاهش پیک HRR و بهبود پایداری گرمایی در کامپوزیت POE حاوی POE-g-MAH، APP-PER و OMMT، به اثر هم افزایی APP-PER و نانوخاک رس اصلاح شده با ODA نسبت داده شده است. TTI

مراجع

- Androsch R., Melting and Crystallization of Poly(ethylene-co-octene) Measured by Modulated D.S.C. and Temperature-Resolved X-Ray Diffraction, *Polymer*, **40**, 2805–2812, 1999.
- Vanden Eynde S., Mathot V.B.F., Koch M.H.J., and Reynaers H., Thermal Behaviour and Morphology of Homogeneous Ethylene–1-Octene Copolymers with High Comonomer Contents, *Polymer*, **41**, 4889–4900, 2000.
- Neway B., Hedenqvist M.S., Mathot V.B.F., and Gedde U.W., Free Volume and Transport Properties of Heterogeneous Poly(ethylene-co-octene)s, *Polymer*, **42**, 5307–5319, 2001.
- Neway B., Westberg A., Mattozzi A., Hedenqvist M.S., Giacinti Baschetti M., Mathot V.B.F., and Gedde U.W., Free Volume and Transport Properties of Homogeneous Poly(ethylene-co-octene)s, *Polymer*, **45**, 3913–3922, 2004.
- Fujiyama M., Morphology Development in Polyolefin Nanocomposites, *Optimization of Polymer Nanocomposite Properties*, Wiley-VCH, Germany, 67–68, 2010.
- Ray S.S. and Bousmina M., Biodegradable Polymer/Layered Silicate Nanocomposites, *Polymer Nanocomposites*, Woodhead and Maney, Cambridge, UK, 59, 63, 2006.
- Mittal V., Compatibilization of Interfaces in Nanocomposites: Route towards Better Barrier Properties, *Barrier Properties of Polymer Clay Nanocomposites*, Nova Science, New York, 20–22, 2010.
- Bhattacharya S.N., Gupta R.K., and Kamal M.R., *Polymeric Nanocomposites Theory and Practice*, Carl Hanser, Munich, 6-9, 11–17, 273, and 301-302, 2008.
- Koo J.H., *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications*, McGraw-Hill, New York, 14, 2006.
- Bragg W.L., The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal, *Cambridge Philos. Soc.*, **17**, 43-57, 1922.
- Ke Y.C. and Stroeve P., *Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites*, Elsevier, Amsterdam, 101, 2005.
- Utracki L.A., *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*, Rapra Technology, Crewe, 143-149, 2004.
- Bousmina M., Study of Intercalation and Exfoliation Processes in Polymer Nanocomposites, *Macromolecules*, **39**, 4259–4263, 2006.
- Stoeffler K., Lafleur P.G., and Denault J., Effect of Intercalating Agents on Clay Dispersion and Thermal Properties in Polyethylene/Montmorillonite Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 1449–1466, 2008.
- Panupakorn P. and Jongsomjit B., Synthesis of Polyethylene/Clay Nanocomposite with Metallocene Catalyst, *Tiche International Conference*, 1–5, 2011.
- Heinemann J., Reichert P., Thomann R., and Mulhaupt R., Polyolefin Nanocomposites Formed by Melt Compounding and Transition Metal Catalyzed Ethene Homo- and Copolymerization in the Presence of Layered Silicates, *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 423–430, 1999.
- Maiti M., Sadhu S., and Bhowmick A.K., Ethylene–Octene Copolymer (Engage)–Clay Nanocomposites: Preparation and Characterization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 603–610, 2006.
- Latta G., Lineberry Q., Ozao R., Zhao H.Y., and Pan W.P., Thermal Properties of Ethylene Octene Copolymer (Engage)/Dimethyldioctadecyl Quaternary Ammonium Chloride-Modified Montmorillonite Clay Nanocomposites, *J. Mater. Sci.*, **43**, 2555–2561, 2008.
- Luyt A.S. and Geethamma V.G., Effect of Oxidized Paraffin Wax on the Thermal and Mechanical Properties of Linear Low Density Polyethylene–Layered Silicate Nanocomposites, *Polym. Test.*, **26**, 461–470, 2007.
- Feng W., Ait-kadi A., and Riedl B., Morphology and Linear Viscoelasticity of Poly[ethylene-co-(1-octene)]/Layered Silicate Nanocomposites, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 703–708, 2002.
- Chang Y., Lee D., and Bae S., Preparation of Polyethylene-Octene Elastomer/Clay Nanocomposite and Microcellular Foam Processed in Supercritical Carbon Dioxide, *Polym. Int.*, **55**, 184–189, 2006.
- Guo J., He M., Li Q., Yu J., and Qin S., Synergistic Effect of Organo-Montmorillonite on Intumescent Flame Retardant Ethylene-Octene Copolymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**, 2063–2069, 2013.
- Qin S., Li Q., Yu J., Wei L., Guo J., and Shao H., Thermal Properties and Flame-Retardancy of Ethylene-Octene Copolymer/Organ-Montmorillonite Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 1323–1329, 2013.
- Chang Y. and Lee Y., Preparation and Properties of Polyethylene-Octene Elastomer (POE)/Organoclay Nanocomposites, *Polym. Bull.*, **68**, 483–492, 2012.
- Bhattacharya A., Mondal S., and Bandyopadhyay A., Maleic

- Anhydride Grafted Atactic Polypropylene as Exciting New Compatibilizer for Poly(ethylene-co-octene)-Organically Modified Clay Nanocomposites: Investigations on Mechanical and Rheological Properties, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 14143–14153, 2013.
26. Scherrer P., *Determination of the Size and Internal Structure of Colloidal Particles Using X-Rays*, Göttinger Nachrichten Gesell, Germany, 98–100, 1918.
27. Lu H., Hu Y., Li M., and Song L., Clay Intercalation and Influence on Flammability and Crystallization Behaviors of POE-Based Nanocomposites, *Polym. Compos.*, **29**, 1358–1363, 2008.