

Polymerization
Quarterly, 2015
Volume 5, Number 3
Pages 18-28
ISSN: 2252-0449

Ethylene-Octene Copolymer/Nanoclay Nanocomposites: II. A Review on Mechanical Properties and Rheology

Masoud Tayefi, Mohammad Razavi-Nouri*, and Alireza Sabet
Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

Received: 9 September 2014, Accepted: 2 November 2014

Abstract

As it was stated in our previous article, ethylene-octene copolymers are much more branched than high density polyethylene therefore, they have lower crystallinity and consequently a lower melting point and better processability. In addition, due to the enhancement of the desired physical and mechanical properties of nanocomposites such as higher thermal stability and tensile properties and lower permeability in comparison with those of the pristine polymer, there is a great tendency to use this class of materials. Improvement in the physical and mechanical properties of nanocomposites mainly originates from the large aspect ratios of the organoclay platelets and the interaction between nano-sized fillers and polymers which can also make more efficient load transfer from the matrix to the filler. Moreover, the variation of viscosity with shear rate and angular frequency can provide invaluable information on the viscoelastic property of polymer melts as well as the processability of nanocomposites. In continuation to our previous article, our aim in this article is to give some complementary information about the mechanical properties and rheological behaviors of the above-mentioned nanocomposites by reviewing the recently published papers related in this field.

Keywords

ethylene-octene copolymer,
nanocomposite,
nanoclay,
mechanical properties,
rheology

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

نانوکامپوزیت‌های کوپلیمر اتیلن-اکتن و نانوصفحات خاک رس: ۲- مروری بر خواص مکانیکی و رئولوژی

بسپارش

فصلنامه علمی-ترویجی

سال پنجم، شماره ۳.

صفحه ۲۸-۱۸، ۱۳۹۴

ISSN: 2252-0449

مسعود طایفی، محمدرضوی نوری*، علیرضا ثابت

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

دریافت: ۱۳۹۳/۶/۱۸، پذیرش: ۱۳۹۳/۸/۱۱

همان‌گونه که در بخش اول این مقاله اشاره شد، به دلیل داشتن شاخه در ساختار، کوپلیمر اتیلن-اکتن، نسبت به پلی‌اتیلن پرچگال از تبلور کمتر و در نتیجه از دمای ذوب کمتر و فرایندپذیری بهتر برخوردار است. در ضمن، به دلیل بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی مانند پایداری گرمایی، استحکام کششی و مقاومت در برابر نفوذ، نسبت به پلیمر خالص، تمایل زیادی برای استفاده از نانوکامپوزیت‌های پلیمر و نانوصفحات خاک رس به‌وجود آمده است. بهبود در کارایی فیزیکی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها از نسبت منظر زیاد نانوصفحات خاک رس و برهم‌کنش قوی بین پلیمر و پرکننده ناشی می‌شود که می‌تواند کارایی انتقال بار بین نانوپرکننده و ماتریس پلیمری را افزایش دهد. تغییرات گرانبوی با سرعت برش یا بسامد زاویه‌ای نیز می‌تواند اطلاعات مفیدی را در باره خواص گرانبوی مذاب و فراورش نانوکامپوزیت‌ها در اختیار بگذارد. در این مقاله، به مهم‌ترین پژوهش‌های انجام شده طی سال‌های اخیر درباره خواص مکانیکی و رئولوژی نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن کم‌چگال، به‌ویژه کوپلیمر اتیلن-اکتن با نانوصفحات خاک رس پرداخته شده است.

چکیده



مسعود طایفی



محمد رضوی نوری



علیرضا ثابت

واژگان کلیدی

کوپلیمر اتیلن-اکتن،
نانوکامپوزیت،
نانوخاک رس،
خواص مکانیکی،
رئولوژی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m.razavi@ippi.ac.ir :

غیرآلی-آلی، پراکنش نانوذرات درون ماتریس پلیمری لازم است. برای سازگار کردن مونت موریلونیت با ماتریس پلیمری آلی، واکنش تبادل کاتیونی به منظور جابه‌جایی یون‌های سدیم، پتاسیم و کلسیم با یون‌های بلندزنجیر آلکیل آمونیوم، انجام می‌گیرد. به دلیل وارد شدن مولکول‌های بزرگ به درون لایه‌های نانوخاک رس، فاصله بین آنها افزایش می‌یابد. همچنین، واکنش مزبور موجب سازگار شدن نانوخاک رس با ماتریس آلی می‌شود. کانی‌های رسی از نانوصفحاتی با طول و عرض حدود $1-5 \mu\text{m}$ و ضخامت 1 nm تشکیل شده‌اند که منجر به نسبت منظر زیاد آنها می‌شود [۱].

عقیده بر این است، تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی نانوخاک رس با پراکنش همگنی از نانوپرکننده در ماتریس، مرحله بسیار مهمی در ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری کارآمد است. دلیل آن است که درصد جرمی کم نانوذرات پراکنده شده به‌طور صحیح درون ماتریس پلیمری، می‌تواند سطح تماس بیشتری برای برهم‌کنش پلیمر و پرکننده ایجاد کند. اما به دلیل وجود برهم‌کنش‌های واندروالسی قوی و اندازه نانومتري ذرات، دستیابی به پراکنش همگن دشوار است. به علاوه، افزودن نانوپرکننده به ماتریس پلیمری، سبب افزایش مقدار گرانیوی کامپوزیت می‌شود [۲].

پژوهش‌های گوناگون نشان داده است، زمانی که نانوپرکننده‌ها به‌طور صحیح در ماتریس پلیمری پراکنده نشوند، خواص پلیمر بهبود پیدا نمی‌کند و حتی ممکن است بدتر شود [۲]. خواص مکانیکی می‌تواند شامل مدول یانگ (یا سختی)، تنش تسلیم، کرنش و تنش نهایی، چقرمگی شکست و مقاومت ضربه باشد. بهبود در کارایی مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها، به علت وجود ذرات در مقیاس نانو و برهم‌کنش قوی بین پلیمر و پرکننده ایجاد می‌شود.

این برهم‌کنش می‌تواند کارایی انتقال بار بین نانوپرکننده و ماتریس پلیمری را افزایش دهد. در ضمن، نوع اصلاح کننده پرکننده، مقدار پراکنش ذرات در ماتریس را کنترل می‌کند. از این‌رو، این مسئله نقش مهمی را در تعیین کارایی مکانیکی نانوکامپوزیت نهایی ایفا می‌کند.

زمانی که پراکنش یکنواخت در مقیاس نانو حاصل شود، سختی نانوکامپوزیت نسبت به ماتریس خالص بسیار افزایش می‌یابد. اما، خواص مکانیکی غیرخطی مانند استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی یا استحکام ضربه‌ای، معمولاً پس از گذشتن از مقدار بحرانی ذرات تقویت کننده، کاهش می‌یابند. این موضوع

امروزه کامپوزیت‌های لاستیکی به دلیل وزن مخصوص کم، انعطاف‌پذیری در طراحی و فرایندپذیری به‌طور گسترده استفاده می‌شوند. ولی این کامپوزیت‌ها نسبت به فلزات و سرامیک‌ها، از لحاظ خواص مکانیکی به دلیل استحکام و مدول کشسانی کم، از جذابیت کمتری برخوردارند. چند دهه است که افزودن ذرات پرکننده غیرآلی با ابعاد میکرو یا نانو برای تقویت مواد پلیمری در صنایع کامپوزیت روشی استاندارد به حساب می‌آید. واژه پرکننده در فناوری لاستیک اغلب همراه کننده است و به ماده‌ای اشاره دارد که در درجه اول برای کاهش هزینه لاستیک‌های گران‌قیمت به کار می‌رود. اما پرکننده‌های جدید امروزی یک یا تعدادی از خواص فیزیکی یا مکانیکی ماده را همچون خواص نوری، ویژگی‌های سطحی، پایداری گرمایی، دوام و رئولوژی را بهبود می‌دهند. خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت‌ها، به‌طور عمده تحت تسلط ماهیت پرکننده است. این موضوع درحالی است که ماتریس پلیمری مشخصه‌های محیطی کامپوزیت را معین می‌کند. برای یک کاربرد دلخواه، می‌توان با انتخاب مناسب پرکننده و ماتریس پلیمری، خواص کلی کامپوزیت را تغییر داد. انتخاب درست نوع پرکننده و غلظت آن در ترکیب، کارایی کلی کامپوزیت را افزایش می‌دهد [۱].

در سال‌های اخیر، نانوخاک‌های رس به دلیل ابعاد و دامنه گسترده خواص آنها، در جامعه علمی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. علاقه ویژه به استفاده از کامپوزیت‌های تقویت شده با نانوخاک رس در کاربردهای ساختمانی وجود دارد. زیرا نتایج تجربی نشان داده است، با افزودن مقدار کمی نانوخاک رس، بهبود چشمگیری در رفتار مکانیکی پلیمر به‌دست می‌آید. در طراحی مواد با خواص دلخواه، درک روابط ساختار با خواص در نانوکامپوزیت‌های پلیمر حاوی نانوخاک رس از اهمیت زیادی برخوردار است. در واقع، بهبود خواص نانوکامپوزیت پلیمر حاوی نانوخاک رس از ماهیت پرکننده‌های غیرآلی لایه‌ای، مقدار پراکنش در ماتریس پلیمری و برهم‌کنش‌های مشخص بین پلیمر و نانوخاک رس سرچشمه می‌گیرد.

معمول‌ترین انواع نانو تقویت‌کننده‌ها، سیلیکاهای طبیعی لایه‌ای شده همچون مونت موریلونیت (MMT)، هکتوریت (hectorite) و ساپونیت (saponite) هستند. نانوخاک‌های رس سنتزی همچون میکای سنتزی و هکتوریت سنتزی نیز استفاده می‌شوند. از میان این مواد، مونت موریلونیت بیش از سایر آنها مطالعه شده و پرمصرف‌ترین این مواد به‌شمار می‌آید. برای تشکیل کامپوزیت

مدول

اثر اصلاح نانوخاک رس بر مدول

Hotta و همکاران [۶] اثر تعداد انتهاهای آلکیل متصل به نیتروژن OMMT را بر ورقه‌ای شدن و بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن کم‌چگال خطی (LLDPE) حاوی نانوخاک رس تهیه شده به روش مذاب، بررسی کردند. این پژوهشگران گزارش دادند، نانوکامپوزیت‌های بر پایه LLDPE حاوی OMMT دارای دو انتهای آلکیل، مانند نانوخاک رس اصلاح شده با دی‌متیل بیس (تالوی هیدروژن دار شده) آمونیوم $(M_2(HT)_2)$ در پراکنش و بهبود خواص مکانیکی، بهتر از نانوکامپوزیت‌های بر پایه OMMT دارای یک انتهای آلکیل مانند نانوخاک رس اصلاح شده با تری‌متیل تالوی هیدروژن دار شده آمونیوم $(M_3(HT)_1)$ عمل می‌کنند. در ضمن، LLDPE در مقایسه با سطح نانوخاک رس (برخلاف نمونه نایلون ۶) تمایل بیشتری به زنجیرهای آلکیل دارد. بنابراین، می‌توان استنباط کرد که افزایش تعداد انتهاهای آلکیلی باعث پراکنش بهتر OMMT و اصلاح بهتر خواص مکانیکی در پلی‌اتیلن می‌شود. اگرچه، خلاف این موضوع برای نایلون ۶ گزارش شده است [۶].

Maiti و همکاران [۷]، نانوکامپوزیت‌های بر پایه POE (دارای ۲۵٪ جرمی اکتن) حاوی MMT اصلاح شده با اکتادسیل آمین (ODA) را که به روش واسط تهیه شده بودند، آزمودند. این نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با POE خالص یا نانوکامپوزیت حاوی MMT بدون اصلاح کننده (Na^+-MMT) ، از مقدار مدول بیشتری برخوردار بودند. آنها این مسئله را به پراکنش مطلوب نانو پرکننده و برهم‌کنش خوب آن با لاستیک، نسبت دادند. در شکل ۱-الف تغییرات مدول ذخیره با دما نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد، در ناحیه شیشه‌ای، مدول ذخیره برای

را می‌توان به این نحو توجیه کرد، مدول یانگ در کرنش‌های کم ارزیابی می‌شود، در حالی‌که سایر خواص پس از شکست معین می‌شوند، یعنی زمانی که انتقال بار بین ماتریس و پرکننده حائز اهمیت است [۳].

گزارش‌هایی برای تهیه نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن-اکتن (POE) با روش پلیمرشدن درجا، روش واسط و اختلاط مذاب موجود است که در ادامه به بررسی نتایج آنها پرداخته می‌شود.

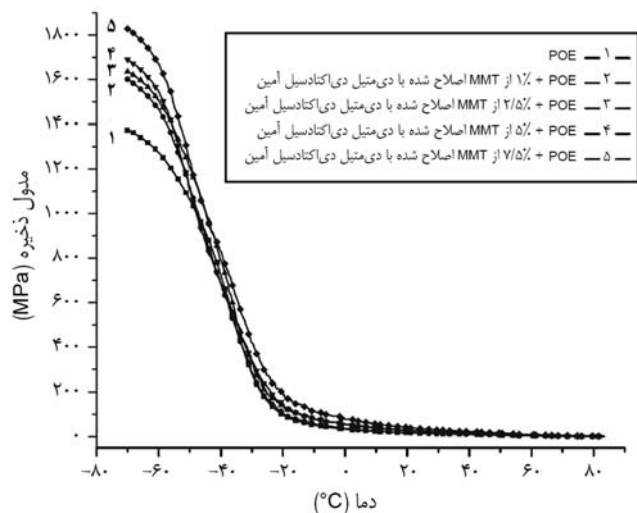
بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های POE حاوی نانوخاک رس

در جدول ۱ خواص مکانیکی پلی‌اتیلن، کوپلیمر اتیلن-۱-اکتن و نانوکامپوزیت‌های آنها با نانوذرات خاک رس که با پلیمرشدن درجا و اختلاط مذاب تهیه شده‌اند، نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، برای نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن (PE) حاوی نانوخاک رس که به روش پلیمرشدن درجا تهیه شده است، بهبود خواصی همچون مدول یانگ، تنش در شکست و ازدیاد طول تا پارگی نسبت به پلیمر خالص یا نانوکامپوزیت تهیه شده با اختلاط مذاب دیده نمی‌شود. اما نانوکامپوزیت‌های کوپلیمر اتیلن-۱-اکتن تولیدی با پلیمرشدن درجا نسبت به مخلوط‌های نانوخاک رس و کوپلیمر یاد شده که به روش مذاب تهیه شده‌اند، از استحکام و سفتی بیشتری برخوردارند [۴]. در پلیمرشدن درجای پلی‌اتیلن-اکتن، ذرات نانوخاک رس ابتدا با زنجیرهای پلی‌اتیلن در حال رشد، پوشانده می‌شوند. بنابراین، استحکام مکانیکی نانوکامپوزیت به دلیل بهبود سازگاری بین پلیمر و پرکننده، افزایش می‌یابد [۵].

جدول ۱- خواص مکانیکی پلی‌اتیلن، کوپلیمر اتیلن-۱-اکتن و نانوکامپوزیت‌های مربوط تهیه شده با پلیمرشدن درجا و اختلاط مذاب [۴].

نوع پلی‌اتیلن	تعداد کربن شاخه به ازای ۱۰۰۰ اتم کربن*	مقدار اکتن* (mol%)	مدول یانگ (MPa)	تنش در شکست (MPa)	ازدیاد طول تا پارگی (%)
PE پلیمرشدن درجا	۰	۰	۴۴۰	۱۷	۱۸۰
PE خالص	۰	۰	۴۲۰	۲۳	۴۱۰
PE اختلاط مذاب	۰	۰	۷۰۰	۳۳	۴۹۰
POE پلیمرشدن درجا	۳۷	۹/۶	۱۷	۲۷	۷۷۰
POE خالص	۳۹	۱۰/۲	۷	۸	۷۳۰
POE اختلاط مذاب	۳۸	۹/۹	۷	۱۷	۸۷۰

* با استفاده از HNMR و CNMR به دست آمده‌اند.



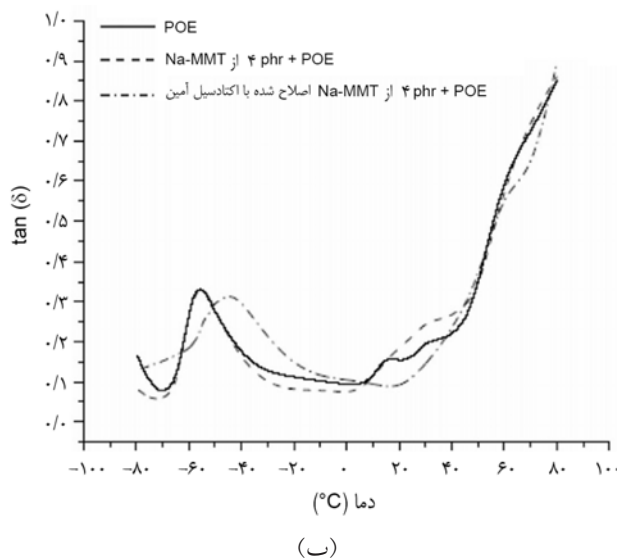
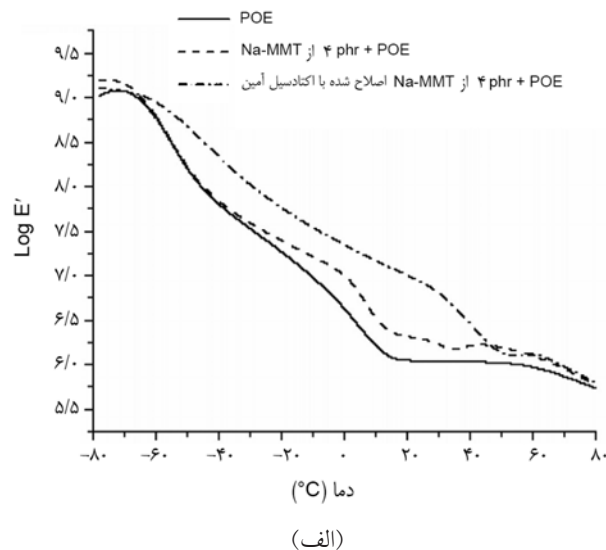
شکل ۲- تغییرات مدول ذخیره با دما برای نانوکامپوزیت POE حاوی مقادیر مختلف نانوخاک رس اصلاح شده با دی متیل دی اکتادسیل آمین [۸].

شکل ۲ نشان داده شده است. مشاهده می شود، مدول ذخیره نانوکامپوزیت های POE حاوی نانوخاک رس اصلاح شده با دی متیل دی اکتادسیل در زیر دمای انتقال شیشه ای بیش از مقدار آن برای POE خالص بوده و با افزایش مقدار نانوخاک رس نیز بیشتر می شود. آنها این موضوع را به کاهش تحرک زنجیرها با افزایش مقدار نانوخاک رس، مربوط دانستند. در تضاد با گزارش Maiti و همکاران [۷] و Latta و همکاران [۸] بیان کردند، برای مدول ذخیره در بیش از دمای انتقال شیشه ای تغییری مشاهده نمی شود. این تفاوت شاید به دلیل استفاده از دو نوع اصلاح کننده مختلف برای نانوخاک رس مصرفی در این دو گزارش باشد.

شکل ۱- ب تغییرات $\tan \delta$ با دما برای POE و نانوکامپوزیت آن با ۴ phr از نانوخاک رس اصلاح نشده و اصلاح شده با ODA نشان می دهد. مشاهده می شود، قله $\tan \delta$ برای نانوکامپوزیتی که نانوخاک رس اصلاح شده دارد، اندکی کاهش یافته است. همچنین قله پهن تر شده و دمای انتقال شیشه ای در مقایسه با لاستیک خالص یا نانوکامپوزیت حاوی نانوخاک رس فاقد اصلاح کننده (Na⁺-MMT)، به دماهای بیشتر منتقل شده است. این مشاهدات در نانوکامپوزیت POE حاوی نانوخاک رس اصلاح شده، برهم کنش بهتر این پرکننده و پلیمر را در این نانوکامپوزیت نشان می دهد [۷].

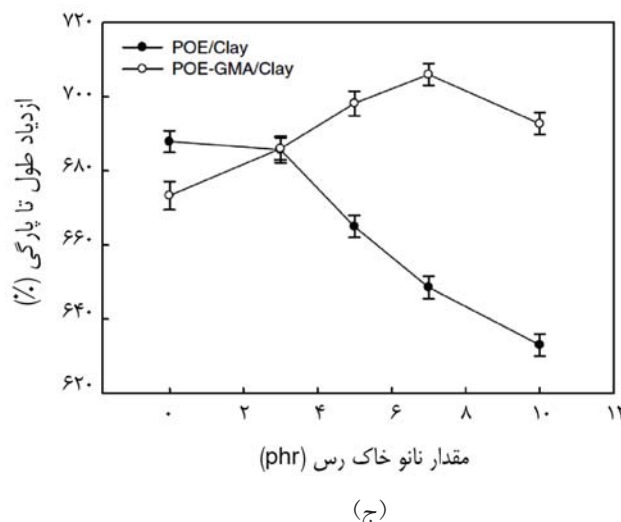
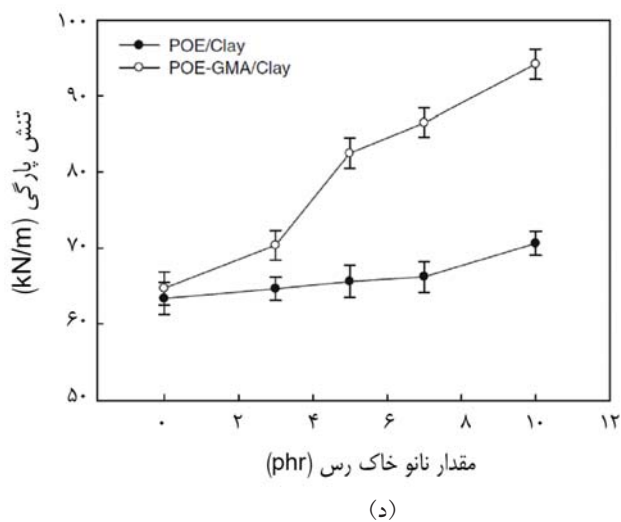
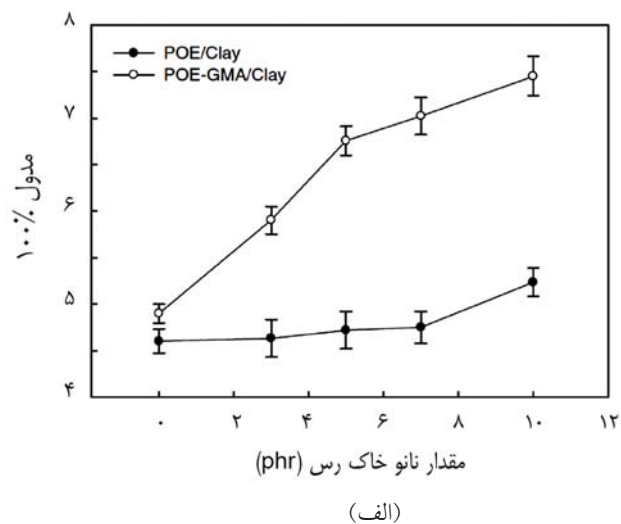
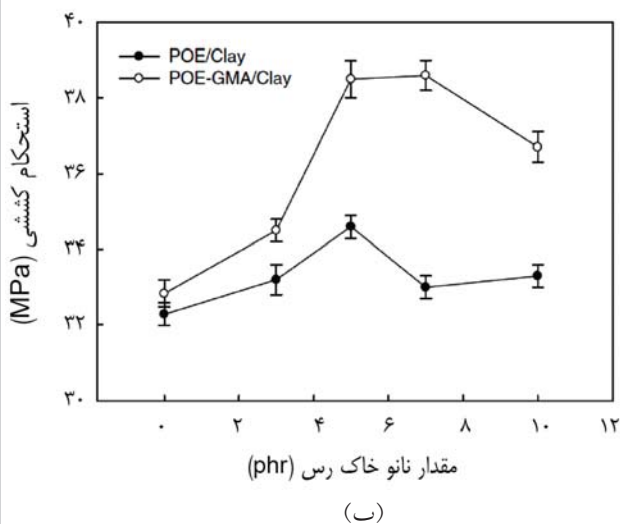
اثر اصلاح ماتریس بر مدول

شکل ۳- الف، مدول کششی نانوکامپوزیت های POE و POE



شکل ۱- تغییرات: (الف) مدول ذخیره با دما و (ب) $\tan \delta$ با دما برای نانوکامپوزیت POE حاوی مقادیر مختلف نانوخاک رس اصلاح نشده و اصلاح شده با اکتادسیل آمین [۷].

نانوکامپوزیت های دارای ۴٪ جرمی نانوخاک رس اصلاح نشده و اصلاح شده با ODA در مقایسه با پلیمر خالص افزایش یافته است. مدول ذخیره در ناحیه لاستیکی نانوکامپوزیت دارای ۴٪ جرمی از نانوخاک رس اصلاح شده از بقیه درصد های اصلاح شده و ۴٪ جرمی اصلاح نشده، بیشتر است. این امر، به واسطه برهم کنش بهتر بین OMMT و ماتریس لاستیکی امکان پذیر شده است [۷]. Latta و همکاران [۸] نیز نانوکامپوزیت POE حاوی نانوخاک رس اصلاح شده با دی متیل دی اکتادسیل را با استفاده از روش واسط تهیه کردند. تغییرات مدول ذخیره با دما برای نانوکامپوزیت های POE حاوی مقادیر مختلف OMMT در



شکل ۳- تغییرات: (الف) مدول کششی، (ب) استحکام کششی، (ج) ازدیاد طول تا پارگی و (د) تنش پارگی نانوکامپوزیت های POE و POE-GMA حاوی C20A با مقدار نانوخاک رس [۹].

حالت ورقه‌ای شدن رخ ندهد، با میان لایه‌ای شدن زنجیرهای POE درون لایه‌های نانوخاک رس، سفتی نانوکامپوزیت می‌تواند افزایش یابد. در ضمن، نمونه POE اصلاح شده با GMA کاهش در مقدار بیشینه قله $\tan\delta$ و نیز افزایشی در T_g نشان می‌دهد. درحالی‌که چنین تغییراتی برای مخلوط‌های اصلاح نشده POE و C20A مشاهده نمی‌شود. این مسئله بیانگر محدود شدن تحرک مولکولی زنجیرهای POE، به دلیل افزایش برهم‌کنش‌های بین سطحی ماتریس POE-GMA و C20A است [۹].

اثرازدودن سازگار کننده بر مدول

Bhattacharya و همکاران [۱۰] برای تهیه نانوکامپوزیت POE حاوی نانوخاک رس اصلاح شده با متیل دی‌هیدروکسی اتیل

اصلاح شده با گلیسیدیل متاکریلات (POE-GMA) حاوی C20A را به عنوان تابعی از مقدار نانوخاک رس نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، POE-GMA در مقایسه با POE فاقد اصلاح کننده، از مدول کمی بیشتر برخوردار است. این تفاوت در مقدار مدول را می‌توان تا حدودی به وجود مقدار کمی هوموپلیمر پلی (گلیسیدیل متاکریلات) در ماتریس POE مربوط دانست که طی فرایند پیوندزنی آن در حین اختلاط مذاب تشکیل می‌شود. مدول نانوکامپوزیت POE حاوی مقادیر مختلفی از C20A (تا مقدار ۵ phr از نانوخاک رس) با وجود GMA نسبت به نبود آن، به شدت افزایش یافته است. این موضوع به سبب افزایش مقدار میان‌لایه‌ای شدن پلیمر درون لایه‌های نانوخاک رس در اثر اصلاح پلیمر با GMA است. می‌توان نتیجه گرفت، حتی اگر

میکروکامپوزیت تحت آزمون کشش را نشان می دهند. همان گونه که مشاهده می شود، صفحات نزدیک به فصل مشترک پلیمر و C20A با زنجیرهای پلیمر، کشیده شده و حرکت از راه لغزش به دورترین صفحات خاک رس انتقال می یابد. این مسئله باعث می شود، نسبت منظر کلی میکروذرات نانوخاک رس افزایش پیدا کند. اعتقاد بر این است، افزایش بسیار زیاد در خاصیت چکش خواری میکروکامپوزیت LLDPE حاوی C20A به دو عامل مربوط است:

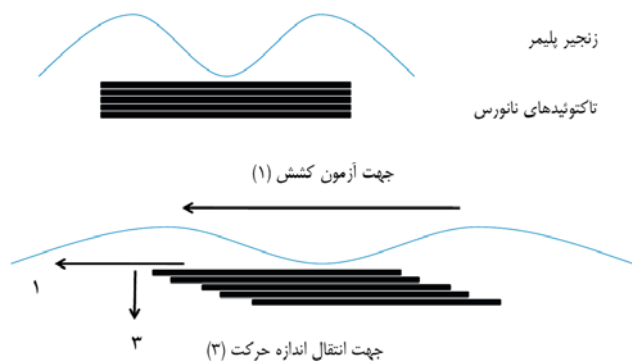
الف- اتلاف انرژی با سازمان دهی مجدد میکروذرات نانوخاک رس و

ب- اتلاف انرژی به وسیله شکست اتصال در فصل مشترک پلیمر و C20A که تعدادی ریزترک ایجاد می کند، ولی به دلیل چقرمگی شکست زیاد LLDPE این ریزترک ها در ماتریس پلیمری امکان رشد ندارند [۱۳].

اثر اصلاح نانوخاک رس بر استحکام کششی و ازدیاد طول

با افزودن نانوخاک رس اصلاح شده با ODA به POE به روش واسط، در مقایسه با پلیمر خالص یا نانوکامپوزیت POE حاوی Na^+ -MMT، بهبود قابل ملاحظه ای در استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی ایجاد می شود. استحکام کششی با افزودن این نانوذرات خاک رس اصلاح شده به ماتریس POE افزایش می یابد و در 4 phr به مقدار بهینه خود می رسد.

در حقیقت، استحکام کششی نیز به برهم کنش پلیمر و پرکننده



شکل ۴- الف) میکروذرات خاک رس در میکروکامپوزیت کشیده نشده و ب) سازوکار پیشنهادی برای تغییر شکل میکروذرات خاک رس در آزمون کشش در میکروکامپوزیت POE حاوی نانوخاک رس. صفحات نزدیک به فصل مشترک پلیمر و خاک رس، در حرکت با زنجیرهای پلیمر کشیده می شوند و حرکت از راه لغزش به دورترین صفحات خاک رس انتقال یافته، در نتیجه نسبت منظر کلی میکروذرات نانوخاک رس افزایش می یابد [۱۳].

تالوی هیدروژن دار شده و پلی پروپیلن بی آرایش پیوند یافته با مالئیک انیدرید (aPP-g-MAH) به عنوان سازگار کننده گزارش دادند، به دلیل ورقه ای شدن جزئی OMMT در مقادیر زیادی از aPP-g-MAH (به عبارت بهتر ۳٪ تا ۵٪ جرمی)، ۳۰/۵٪ افزایش در مدول نانوکامپوزیت POE حاوی نانوخاک رس مشاهده می شود. Chang و همکاران [۱۱] گزارش کردند، مدول نانوکامپوزیت POE (دارای ۱۸٪ جرمی اکتن) حاوی C20A و کوبلیمر اتیلن-کو-متیل آکریلات-کو-گلیسیدیل متاکریلات (E-MA-GMA) که به عنوان سازگارکننده استفاده شده است، نسبت به نانوکامپوزیت POE حاوی C20A ولی بدون سازگار کننده، افزایش یافته است. این خواص بیشتر در نمونه حاوی سازگار کننده، به پراکنش بهتر نانولایه های C20A در مخلوط مربوط است. در واقع سازگار کننده باعث می شود تا مقدار میان لایه ای شدن افزایش یابد. این مسئله به برهم کنش بین سطحی قوی تر بین پلیمر و نانوصفحات خاک رس برمی گردد [۱۱]. دیده شده است، برای ماتریس POE حاوی OMMT و POE پیوند یافته با مالئیک انیدرید (POE-g-MAH) که برای سازگار کردن اجزا به مخلوط اضافه شده است، نانوکامپوزیت دارای ساختار کاملاً ورقه ای، در مقایسه با نانوکامپوزیت دارای ساختار نسبتاً ورقه ای، از مدول کششی کمتری برخوردار است. این نتیجه به انعطاف لایه های OMMT که سبب خم شدن آنها تحت شرایط مکانیکی می شود، ارتباط داده شده است. بیان شده است، توده های دارای ۱۰ تا ۲۰ لایه، کمتر خم می شوند و از این رو ماتریس پلیمری را بهتر تقویت می کنند [۱۲].

استحکام کششی و ازدیاد طول

برای نمونه های تهیه شده با اکسترودر دوپیچی، روش غالب تغییر شکل در میکروکامپوزیت پلی اتیلن پرچگال (HDPE) حاوی C20A، تشکیل فضای خالی از راه شکست اتصال در فصل مشترک پلیمر و نانوخاک رس است که سبب تشکیل و رشد ترک می شود. روش غالب تغییر شکل در میکروکامپوزیت های ساخته شده از پلی اتیلن کم چگال (LDPE) و LLDPE (از جمله POE) حاوی C20A، ایجاد نوار برشی است که این مسئله شامل تغییر شکل میکروذرات نانوخاک رس است. سازوکار پیشنهادی برای تغییر شکل میکروذرات خاک رس (تحت آزمون کشش) در میکروکامپوزیت POE و این تقویت کننده، در شکل ۴ نشان داده شده است. شکل ۴- الف) میکروذرات خاک رس در میکروکامپوزیت کشیده نشده و ۴- ب) میکروذرات خاک رس در

کننده زیاد (به عبارت بهتر ۳٪ تا ۵٪ جرمی) ۹۲٪ افزایش در استحکام کششی، ۵۵٪ افزایش در ازدیاد طول و ۱۵۵٪ افزایش در انرژی شکست (مساحت زیر منحنی تنش- کرنش)، گزارش شده است [۱۰]. نانوکامپوزیت POE حاوی POE-g-MAH و فسفات آمونیوم-پنتااریتریتول (APP-PER) (بازدارنده شعله دارای ۷۵٪ جرمی فسفات آمونیوم و ۲۵٪ پنتااریتریتول) نسبت به POE حاوی سازگارکننده POE-g-MAH، از مقدار تنش در ازدیاد طول ۵۰٪ بیشتری برخوردار است. با افزودن OMMT این افزایش ادامه پیدا می‌کند. دلیل آن اثر هم‌افزایی بین APP-PER و OMMT است [۱۴]. در نانوکامپوزیت‌های برپایه LLDPE پیوند یافته با مالئیک‌انیدرید (LLDPE-g-MAH) و نانوخاک رس، فضاهای خالی بیشتری نسبت به نانوکامپوزیت‌های LLDPE دارای نانوخاک رس، تشکیل می‌شود. این موضوع به وجود فصل مشترک بیشتر بین پلیمر و نانوخاک رس وقتی که چسبندگی بهتر در فصل مشترک به وجود می‌آید، نسبت داده شده است [۱۳]. Chang و همکاران [۱۱] نیز گزارش دادند، نانوکامپوزیت POE حاوی C20A و E-MA-GMA نسبت به نانوکامپوزیت فاقد سازگار کننده، از ازدیاد طول و استحکام کششی بیشتری برخوردار است [۱۱].

استحکام پارگی

شکل ۳-د تغییرات تنش پارگی را برای نانوکامپوزیت‌های POE و POE-GMA حاوی C20A با مقدار نانوخاک رس نشان می‌دهد. در مجاورت GMA استحکام پارگی، با افزودن C20A تا مقدار ۵ phr نسبت به زمانی که GMA وجود ندارد، افزایش قابل ملاحظه‌ای پیدا می‌کند. گزارش شده است، پراکنش یکنواخت نانوصفحات خاک رس در ماتریس لاستیکی مانع فیزیکی در برابر رشد ترک بوده و این مسئله سبب می‌شود، مقاومت در برابر پارگی افزایش یابد [۹]. کامپوزیت POE دارای POE-g-MAH و فسفات آمونیوم-پنتااریتریتول (APP-PER) نسبت به POE حاوی POE-g-MAH، از مقدار استحکام پارگی بیشتری برخوردار است. با افزودن OMMT این افزایش ادامه پیدا می‌کند که دلیل آن را اثر هم‌افزایی APP-PER و OMMT دانسته‌اند [۱۴].

بررسی رئولوژی نانوکامپوزیت‌های POE حاوی نانوخاک رس

Drozdov و همکاران [۱۵]، آزمون برش نوسانی کم‌دامنه (small-amplitude oscillatory shear) را در چند دما روی کوپلیمر اتیلن-اکتن تقویت شده با مقادیر مختلف OMMT انجام دادند.

بستگی دارد. افزایش استحکام کششی در اثر افزودن نانوصفحات خاک رس اصلاح شده با ODA به دلیل برهم‌کنش غیرقطبی- غیرقطبی و سازگاری بهتر بین زنجیر آلکیل طولانی آمین و ماتریس پلیمری است. درحالی‌که در نانوکامپوزیت حاوی نانوخاک رس اصلاح نشده، برهم‌کنش زیادی با ماتریس لاستیکی وجود ندارد و بنابراین استحکام کششی تغییری نمی‌کند [۷].

اثر اصلاح ماتریس بر استحکام کششی و ازدیاد طول

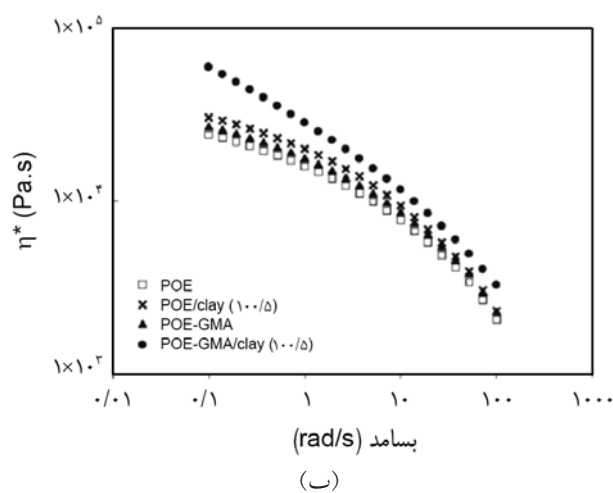
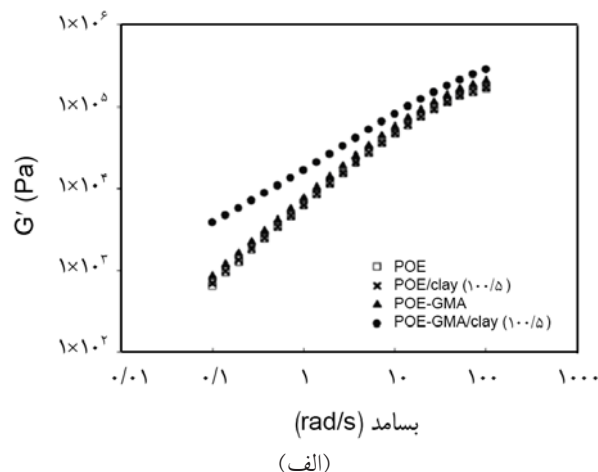
در شکل ۳- ب و ج به ترتیب استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی برای نانوکامپوزیت‌های POE حاوی C20A و POE-GMA با مقدار نانوخاک رس نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، POE-GMA در مقایسه با POE فاقد اصلاح کننده، اندکی دارای استحکام کششی بیشتر و ازدیاد طول تا پارگی کمتر است. در مجاورت GMA، افزودن OMMT تا ۵ phr باعث شده است تا استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی، در مقایسه با زمانی که اصلاح کننده وجود ندارد، به شدت افزایش یابد. این مشاهدات بیانگر آن است که میان‌لایه‌ای شدن زنجیرهای POE درون لایه‌های نانوخاک رس، حتی اگر ورقه‌ای شدن به طور کامل رخ ندهد، می‌تواند چقرمگی و استحکام نانوکامپوزیت را بهبود بخشد [۹].

اثر وارد سازی سازگار کننده بر استحکام کششی و ازدیاد طول

Bhattacharya و همکاران [۱۰] گزارش دادند، در نبود سازگار کننده (aPP-g-MAH) یا مقدار کمی از آن (۱٪ جرمی)، نانوکامپوزیت تهیه شده از POE (با مقدار اکتن زیاد) دارای OMMT اصلاح شده با متیل دی‌هیدروکسی اتیل تالوی هیدروژن‌دار شده، تنها بهبود اندکی در خواص مکانیکی نشان می‌دهد. این مسئله به تجمع غالب لایه‌های OMMT درون ماتریس نسبت داده شده است. استحکام کششی محصول اکستروود شده POE خالص، ۱۳ MPa و مقدار آن برای نانوکامپوزیت‌های POE حاوی ۱٪ تا ۵٪ جرمی از OMMT در حدود ۱۵ MPa گزارش شده است که آن را می‌توان به عدم جهت‌گیری انبوهه ضخیم‌تر OMMT مربوط دانست. در ضمن مشاهده شده است، با افزودن ۱٪ جرمی aPP-g-MAH به نانوکامپوزیت، استحکام افزایش پیدا نمی‌کند. ولی، برای حالتی که از ۳٪ تا ۵٪ جرمی سازگار کننده استفاده می‌شود، مقدار استحکام کششی به دلیل جهت‌گیری صفحات نازک‌تر OMMT در امتداد جریان، به حدود ۳۰ MPa افزایش پیدا می‌کند. به دلیل ورقه‌ای شدن OMMT در مقدار سازگار

است. شیب کمتر ناحیه پایانی و مدول ذخیره بیشتر، رفتار شبه جامد نانوکامپوزیت را نشان می دهد که از ایجاد شبکه ای از پرکننده درون ماتریس پلیمری ناشی می شود. شکل ۵-ب تغییرات گرانروی مختلط (η^*) با بسامد را در حالت مذاب برای POE خالص، اصلاح شده با GMA و کامپوزیت های این دو با ۵ phr از C20A نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود، مقدار گرانروی برای کامپوزیت های برپایه POE خالص و اصلاح شده با GMA افزایش یافته است. ولی مقدار این افزایش، در نانوکامپوزیت های برپایه POE اصلاح شده بسیار بیشتر است. در ضمن، رفتار رقیق شدن برشی برای نانوکامپوزیت POE اصلاح شده با GMA حاوی C20A افزایش پیدا می کند. این موضوع به جهت گیری نانوذرات C20A، که به خوبی در ماتریس پلیمری پراکنده شده اند (در اثر برش)، نسبت داده می شود [۹].

در ارزیابی رئولوژی نانوکامپوزیت تهیه شده از LLDPE با OMMT اصلاح شده با ماده دارای دو انتهای آلکیلی ($(M_2(HT)_2$) گزارش شده است، مقدار گرانروی و کشش مذاب (استحکام مذاب)، با افزایش مقدار نانوخاک رس و سازگار کننده LLDPE-g-MAH افزایش می یابند [۶]. افزایش گرانروی مختلط با افزایش نانوخاک رس I.44 P و پلی اتیلن مالئیک دار در نانوکامپوزیت های برپایه POE تهیه شده به روش اختلاط مذاب با آزمون برش نوسانی به اثبات رسیده است. این افزایش در مقدار گرانروی مختلط گواهی بر وجود مخلوطی از نانوخاک رس لایه ای شده و ورقه شده در ماتریس پلیمری است. تنها برای ۰/۱٪ نانوخاک رس استثنایی وجود دارد و گرانروی مختلط کاهش می یابد. این کاهش، به جهت گیری صفحات نانومتری نانوخاک رس در جهت جریان و در نتیجه تسهیل آن نسبت داده شده است. در مجاورت I.44 P و پلی اتیلن مالئیک دار در POE، کشسانی سامانه در کمتر از بسامد تقاطع بیشتر است. یعنی با مقدار بیشتر I.44 P و پلی اتیلن مالئیک دار، ظرفیت مدول ذخیره نانوکامپوزیت افزایش یافته است. این مسئله سبب می شود تا نانوکامپوزیت قابلیت مقاومت در برابر کرنش های بیشتر را بیابد. اثر مقدار زیاد پلی اتیلن مالئیک دار بر بسامد تقاطع مدول اتلافی و کشسانی، به افزایش انرژی کشسان، رفتار شبه جامد و ژل شدن احتمالی در ماتریس گره خورده، نسبت داده شده است. انحراف از رفتار ناحیه پایانی در نانوکامپوزیت ها، حداقل در محدوده قابل دسترس بسامد آزمون برجسته است. انرژی فعال سازی جریان، با افزایش غلظت نانوخاک رس روند کاهشی دارد. در مقدار نانوخاک رس ثابت، این کمیت با افزایش غلظت پلی اتیلن مالئیک دار افزایش پیدا می کند. مقدار انرژی فعال سازی کمتر در مقدار نانوخاک رس



شکل ۵- تغییرات: (الف) مدول ذخیره (G') و (ب) گرانروی مختلط (η^*) با بسامد در حالت مذاب برای POE خالص، اصلاح شده با GMA و کامپوزیت های حاوی ۵ phr C20A [۹].

آنها گزارش کردند، افزایش مقدار پرکننده در تمام دماهای بررسی شده موجب تبدیل رفتار شبه سیال مذاب نانوکامپوزیت به پاسخ شبه جامد می شود. آنچه به ذهن می رسد آن است که برهم کنش بین صفحات نانوخاک رس (نه ناهمگنی محلی توزیع آنها) سازوکار اصلی ایجاد این پدیده است. دیده شد با افزایش دما، انتقال به رفتار شبه جامد بیشتر خود را نشان می دهد [۱۵].

شکل ۵-الف تغییرات مدول ذخیره (G') را برای POE خالص، اصلاح شده با GMA و کامپوزیت های این دو با ۵ phr از C20A را در حالت مذاب نشان می دهد. تغییرات مدول ذخیره برای POE دارای C20A در مقایسه با پلیمر خالص، اندک است. ولی، مدول ذخیره برای POE اصلاح شده با GMA دارای C20A و، با افزایش مقدار نانوخاک رس، به ویژه در بسامدهای زاویه ای کم، افزایش می یابد. این افزایش با کاهش در شیب ناحیه پایانی همراه

بیشتر بدین معنی است که ماده کشسان تر شده است یا به عبارت دیگر به طور فزاینده ای شبه جامد عمل می کند. این پدیده، نقش هم افزایی ایجاد شده با پلی ایتیلن مالئیک دار و نانوخاک رس اصلاح شده با ماده آلی را بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت به نمایش می گذارد [۱۶]. در POE حاوی OMMT سازگار شده با aPP-g-MAH نیز فرایندپذیری بهتر شامل یکنواخت تر شدن محصول اکستروژن، کاهش تورم ماده پس از دای و انرژی فعال سازی جریان، به دلیل جهت گیری صفحات OMMT در امتداد جریان، دیده شده است [۱۰].

بیشتر است. این خواص برتر در مقدار نانوخاک رس کم به دست می آید که امکان سبک تر شدن نانوکامپوزیت ها را در مقایسه با کامپوزیت های مرسوم فراهم می کند. به دلیل نداشتن قابلیت ایجاد برهم کنش مناسب بین POE و نانوخاک رس، افزودن MMT های اصلاح نشده یا OMMT های حاوی گروه های قطبی در ماتریس های غیرقطبی همچون POE، نمی تواند سبب ایجاد خواص مطلوبی شود. در حالی که استفاده از OMMT های اصلاح شده با گروه های آلی غیرقطبی، خواصی همچون مدول و استحکام کششی و پایداری گرمایی را به دلیل برهم کنش بهتر بین پلیمر و OMMT، به مقدار زیادی افزایش می دهد. گرانیروی و کشش مذاب (استحکام مذاب)، هر دو با افزایش مقدار نانوخاک رس افزایش می یابد و رفتار شبه سیال نانوکامپوزیت به شبه جامد تبدیل می شود. در ضمن، استفاده از POE های اصلاح شده با گروه های قطبی به عنوان ماتریس یا سازگارکننده ها، می تواند خواص یاد شده را در این نانوکامپوزیت ها بیشتر تحت تاثیر قرار دهد.

نتیجه گیری

نانوکامپوزیت ها در مقایسه با کامپوزیت های مرسوم از مزایای مختلف، مانند افزایش قابل توجه خواص مکانیکی، پایداری گرمایی و مقاومت شعله برخوردار بوده و نفوذناپذیری آنها نیز

مراجع

- Kim J.K., Pal K., and Sridhar V., Role of Different Nanoparticles in Elastomeric Nanocomposites, *Recent Advances in Elastomeric Nanocomposites*, Mittal V., Kim J.K., and Pal K. (Eds.), Springer-Verlag, Heidelberg, 3–9, 2011.
- Song M. and Jin J., Rheological Behavior of Polymer Nanocomposites, *Optimization of Polymer Nanocomposite Properties*, Wiley-VCH, Weinheim, 93–94, 2010.
- Ibid, Aït Hocine N., Mechanical Property Enhancement of Polymer Nanocomposites, 123–124.
- 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.
- Panupakorn P. and Jongsomjit B., Synthesis of Polyethylene/Clay Nanocomposite with Metallocene Catalyst, *Tiche Int. Conf.*, **2011**, 1–5, 2011.
- Hotta S. and Paul D.R., Nanocomposites Formed from Linear Low Density Polyethylene and Organoclays, *Polymer*, **45**, 7639–7654, 2004.
- 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.
- 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.
- 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.
- Bousmina M., Study of Intercalation and Exfoliation Pro-

- cesses in Polymer Nanocomposites, *Macromolecules*, **39**, 4259–4263, 2006.
13. Stoeffler K., Lafleur P.G., Perrin-Sarazin F., Bureau M.N., and Denault J., Micro-Mechanisms of Deformation in Polyethylene/Clay Micro- and Nanocomposites, *Composites Part A*, **42**, 916–927, 2011.
 14. 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.
 15. Drozdov A.D., Jensen E.A., and Christiansen J. de C., Thermo-viscoelastic Response of Nanocomposite Melts, *Int. J. Eng. Sci.*, **46**, 87–104, 2008.
 16. Devendra R. and Hatzikiriakos S.G., Rheology of Metallo-cene Polyethylene-Based Nanocomposites: Influence of Graft Modification, *J. Rheol.*, **50**, 415–434, 2006.