

Polymerization
Quarterly, 2021
Volume 11, Number 3
Pages 3-13
ISSN: 2252-0449

A Review on the Performance of Functionalized Waxes as Compatibilizer and Co-compatibilizer in Polymer Composites

Mohammad Hadi Karimi^{1*}, Seyed Mohammad Mahdi Mortazavi¹,
Saeid Ahmadjo², Hamed Azizi³, and Mohammad Reza Roostami¹

1. Department of Polymerization Engineering, Faculty of Engineering, 2. Department of Catalyst, Faculty of Engineering, and 3. Department of Plastic, Faculty of Processing; Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 2 September 2020, Accepted: 31 January 2021

Abstract

Demand for the use of polymers in different industries with different properties is increasing. However, pure polymer does not have the ability to create a wide range of desired features. To solve this problem, various additives are used, many of which are minerals. The polar nature of these additives has made them impossible to use in non-polar polymers, such as polyolefins, due to the incompatibility and poor interface adhesion. Various methods are used to increase compatibility, one of which is the use of compatibilizers. Functionalized waxes are among the materials that researchers have studied over the years. The backbone of functional waxes is miscible with a polymer, and the functional groups on the wax surface can interact with the groups present on the additive surface. Therefore, their use improves the dispersion and distribution of additive particles in the polymer. Also, due to their low molecular weight, these waxes can penetrate the pores and capillaries on the additive surface and act as a successful co-compatibilizer. In this study, first, the methods of increasing compatibility and the cases used for this purpose are briefly reviewed. Then, the performance of functionalized waxes as a compatibilizer and co-compatibilizer and their effect on the physical, mechanical, and thermal properties of the polymer composites are investigated in details.

Key Words

polymeric composite,
interface,
compatibilizer,
co-compatibilizer,
functionalized wax

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

مروری بر عملکرد موم‌های عامل دار، به عنوان سازگار کننده و کمک سازگار کننده در کامپوزیت‌های پلیمری

بسیارش

فصلنامه علمی

سال یازدهم، شماره ۳

صفحه ۱۳-۱۴۰۰

ISSN: 2252-0449

محمدهادی کریمی^{۱*}، سید محمد مهدی مرتضوی^۱، سعید احمدجو^۲، حامد عزیزی^۳، محمدرضا رستمی^۱
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۷۹۵؛
۱- پژوهشکده مهندسی، گروه مهندسی پلیمریاسیون، ۲- پژوهشکده مهندسی، گروه کاتالیست، ۳- پژوهشکده فرایند، گروه پلاستیک

دریافت: ۱۳۹۹/۶/۱۲، پذیرش: ۱۳۹۹/۱۱/۱۲

تقاضا برای به کارگیری پلیمرها در صنایع مختلف با خواص متفاوت، روز به روز در حال افزایش است. این در حالی است که پلیمر خالص، قابلیت ایجاد طیف گسترده‌ای از خواص مدنظر را ندارد. برای رفع این مشکل، از افزودنی‌های مختلف استفاده می‌شود که مقدار زیادی از آن‌ها را مواد معدنی تشکیل می‌دهند. ماهیت قطبی این مواد باعث شده است تا استفاده از آن‌ها در پلیمرهای غیرقطبی، مانند پلی‌اولفین‌ها، به دلیل ناسازگاری و چسبندگی ضعیف در سطح مشترک دو فاز، با ضعف عملکرد مواجه شود. روش‌های مختلفی برای افزایش سازگاری استفاده می‌شوند که یکی از آن‌ها استفاده از سازگارکننده‌ها یا عوامل فعال سطحی است. موم‌های عامل‌دار شده از جمله موادی هستند که پژوهشگران طی سالیان گذشته درباره آن‌ها مطالعه کرده‌اند. ساختار اصلی موم‌های عامل‌دار شده پایه پلیمری، امتزاج‌پذیر بوده و گروه‌های عاملی فعال موجود در سطح موم می‌توانند با گروه‌های موجود در سطح مواد افزودنی برهم‌کنش داشته باشند. از این رو، استفاده از آن‌ها باعث بهبود پراکنش و توزیع ذرات افزودنی در پلیمر می‌شود. همچنین، این موم‌ها به دلیل داشتن وزن مولکولی کم قابلیت نفوذ در حفره‌ها و رگه‌های موجود در سطح افزودنی‌ها را دارند. در این صورت، به عنوان یک کمک سازگارکننده موفق در کنار سازگارکننده اصلی عمل می‌کنند. در این مطالعه، ابتدا روش‌های افزایش سازگاری و موارد استفاده شده بدین منظور به طور مختصر مرور می‌شوند. سپس به طور مفصل، عملکرد موم‌های عامل‌دار شده به عنوان سازگارکننده یا کمک سازگارکننده و اثر آن‌ها بر خواص فیزیکی، مکانیکی و گرمایی کامپوزیت‌های پلیمری بررسی می‌شود.

چکیده



محمدهادی کریمی



سید محمد مهدی مرتضوی



سعید احمدجو



حامد عزیزی



محمدرضا رستمی

واژگان کلیدی

کامپوزیت‌های پلیمری،
سطح مشترک،
سازگار کننده،
کمک سازگار کننده،
موم عامل دار

پلیمرها به دلیل محدودیت‌های ذاتی مانند پایداری گرمایی کم یا خواص مکانیکی ضعیف، به ندرت به صورت خالص استفاده می‌شوند. از این رو، آن‌ها را با افزودن پرکننده‌ها و افزودنی‌های معدنی مانند دوده، خاک رس، تالک، کلسیم کربنات و پودر چوب فراورش می‌کنند که نتیجه آن کامپوزیت‌هایی با خواص اصلاح‌شده هستند. کامپوزیت‌های آلی-معدنی ترکیبی از خواص افزودنی معدنی (مانند سختی و پایداری گرمایی) و پلیمر آلی (مانند انعطاف‌پذیری، قابلیت شکل‌دهی و فرایندپذیری آسان) را دارا هستند. هر یک از افزودنی‌های معدنی برای ایجاد یا بهبود خواص مشخصی در پلیمرها استفاده می‌شوند. به عنوان مثال، از خاک رس برای کاهش خاصیت عبورپذیری گاز، از کلسیم کربنات برای کاهش قیمت محصول، از انواع رنگ‌دانه‌ها برای بهبود خواص ظاهری، از تالک برای افزایش مقاومت در برابر شعله و برخی افزودنی‌های دیگر که برای حفظ خواص پلیمرها در برابر عوامل محیطی استفاده می‌شوند. بیشتر اوقات محصولات به صورت چندفازی به کار می‌روند. به عبارتی، محصول نهایی متشکل از پایه پلیمری و چند ماده افزودنی، برای دستیابی به خواص مدنظر به طور هم‌زمان است. همان‌طور که گفته شد، مزایای زیادی در استفاده از افزودنی‌ها وجود دارد. اما نکته درخور توجه اینجاست که مصرف زیاد آن‌ها می‌تواند محصول نهایی را با اشکالاتی از جمله، از بین رفتن شفافیت، افزایش وزن و حجم و همچنین شکنندگی مواجه کند [۱،۲]. از پارامترهای اساسی و مهم برای رسیدن به خواص مطلوب، سازگاری بین پلیمر و افزودنی است، به طوری که باید چسبندگی مناسبی در سطح مشترک افزودنی و پلیمر ایجاد شود. در غیر این صورت، سطح مشترک بین دو فاز به نقطه ضعفی در محصول نهایی تبدیل می‌شود [۳]. پلی‌اولفین‌ها، گرماترم‌هایی با خاصیت آب‌گریزی هستند که سهم بزرگی از این کامپوزیت‌ها را تشکیل می‌دهند. این در حالی است که پرکننده‌ها و افزودنی‌های معدنی اغلب آب‌دوست هستند. این ماهیت متفاوت به ناسازگاری و کاهش قدرت چسبندگی در سطح مشترک منجر می‌شود [۴،۵]. این ناسازگاری یک مشکل اساسی است، چرا که عملکرد محصول نهایی دچار نقص می‌شود. از این رو، استفاده از روش‌های متعدد مانند اصلاح سطح افزودنی با استیل‌دار کردن [۶]، افزودن گروه‌های سیلانی [۷] یا استفاده از سازگارکننده‌ها و عوامل اتصال‌دهنده، برای افزایش چسبندگی و کاهش تنش بین سطحی میان پایه پلیمر و افزودنی ضروری است. در این میان، استفاده از سازگارکننده‌هایی مانند کوپلیمرهای بی‌نندی، روش آسان، مؤثر و

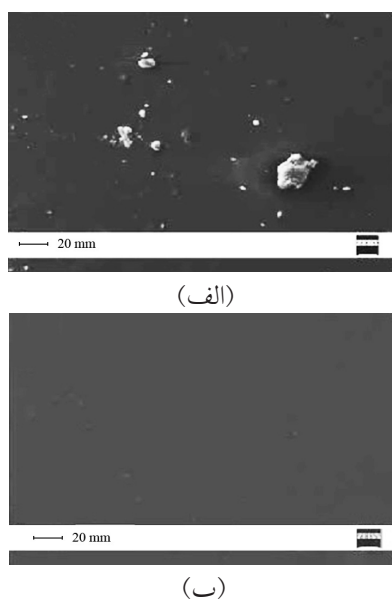
از موم‌های عامل‌دار شده می‌توان به موم‌های پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن و یارافین اکسید شده، مالئیک‌دار شده، سیلان‌دار یا



فصلنامه علمی، سال یازدهم، شماره ۳، پائیز ۱۴۰۰

این رو، روش‌های متعددی برای تخریب آن‌ها استفاده می‌شوند. یکی از این روش‌ها، افزودن نانوذرات تیتانیم اکسید به پایه پلیمری است. این نانوذرات، به دلیل داشتن خاصیت نورکاتالیزی، هنگامی که در برابر تابش فرابنفش قرار گیرند، فعال شده و در نتیجه باعث تخریب پلیمر می‌شوند. Fa و همکاران [۲۲] اثر وجود موم پلی اتیلن اکسید شده را در نانوکامپوزیت LDPE/TiO₂ بررسی کردند. نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی پویشی نشان داد، در حالت عادی، به علت ناسازگاری نانوذرات تیتانیم اکسید با پایه پلی اتیلنی، آن‌ها در نقاط مختلفی از پایه تجمع یافته و پراکنش مناسبی نداشته‌اند. در عوض آن‌ها مشاهده کردند، با افزودن موم اکسید شده با درصدی برابر با درصد مصرف نانوذرات، پراکنش آن‌ها بسیار بهبود یافت. در نتیجه، تخریب نوری نانوکامپوزیت در برابر تابش فرابنفش، افزایش درخور توجهی نسبت به نمونه اولیه داشته است. این نتایج ناشی از عملکرد مطلوب موم به عنوان سازگار کننده است. تصاویر آزمون میکروسکوپ الکترونی در شکل ۳ آورده شده است. در میان نانوکامپوزیت‌های آلی-معدنی، نانوکامپوزیت پلیمر-خاک رس، به دلیل پتانسیل زیاد آن در دست‌یابی به خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب، مورد توجه قرار گرفته است [۲۳-۲۵]. نانوکامپوزیت‌های پلیمر-خاک رس شامل دو شکل شناسی هستند:

- ۱- میان‌لایه‌ای شدن: این حالت زمانی اتفاق می‌افتد که زنجیرهای پلیمری بین صفحات سیلیکاتی مرتب شوند.
- ۲- ورقه‌ای شدن: این ساختار زمانی تشکیل می‌شود که لایه‌ها



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نانوکامپوزیت: (الف) پلی اتیلن-تیتانیم اکسید و (ب) پلی اتیلن-موم پلی اتیلن اکسید شده-تیتانیم اکسید [۲۲].

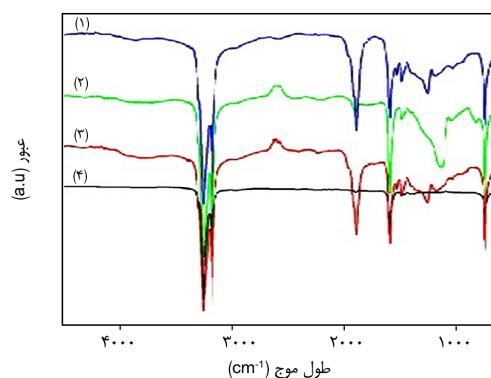
حاوی گروه‌های آمیدی و آکریلی اشاره کرد. شرکت‌های بزرگی در جهان مانند شرکت‌های BASF و Clariant در حال تولید این موم‌ها با وزن مولکولی کنترل شده، گروه‌های عاملی مختلف و درجه اسیدینگی متفاوت با قابلیت کاربرد در صنایع و مصارف متفاوت هستند. این محصولات، به دلیل وجود گروه‌های عاملی قطبی، افزون بر سازگاری با انواع پلی‌اولفین‌ها، می‌توانند برهم‌کنش‌های مطلوبی نیز با افزودنی‌هایی با ساختار قطبی، ایجاد کنند [۱۲]. این دسته از مواد هم‌زمان با ایجاد سازگاری بین اجزای کامپوزیت، باعث تغییراتی در پایداری گرمایی، دمای ذوب، میزان بلورش، شکل‌شناسی و خواص مکانیکی محصول نهایی می‌شوند. در ادامه به‌طور مفصل به اثرهای ناشی از وجود موم‌ها بر خواص یادشده در کامپوزیت‌ها اشاره می‌شود.

برهم‌کنش گروه‌های عاملی موم و افزودنی

Motaung و همکاران [۲۱] اثر وجود موم پارافین اکسید شده را به عنوان سازگار کننده در نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن-سیلیکا بررسی کردند. آن‌ها طبق نتایج آزمون تبدیل فوریه زیرقرمز مشاهده کردند، با ترکیب پارافین اکسید شده و پلی‌اتیلن، برهم‌کنشی رخ نمی‌دهد، چرا که طیف جدیدی ایجاد نشده بود (شکل ۲). اما با افزودن ۲ قسمت نانوسیلیکا به ازای هر ۱۰۰ قسمت از پلی‌اتیلن، شدت پیک مربوط به نوار (C=O) در طول موج ۱۷۳۳ cm⁻¹، کاهش یافت. این پژوهشگران علت آن را تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه‌های OH موجود در سطح نانوسیلیکا با گروه کربونیل در پارافین اکسید شده دانستند.

اثر موم‌های عامل‌دار بر پراکنش ذرات افزودنی

از مشکلات اصلی پلیمرها، عدم تجزیه آن‌ها در محیط زیست بوده که نتیجه آن افزایش روزافزون زباله‌های پلاستیکی است. از

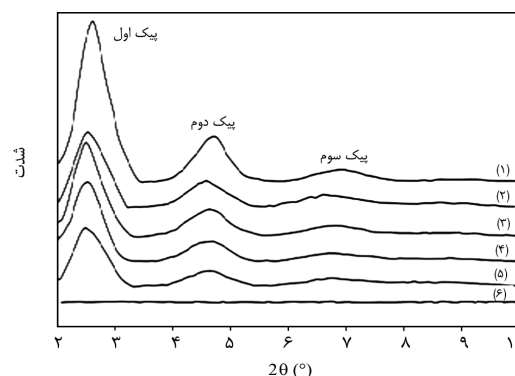


شکل ۲- نمودار طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیرقرمز: (۱) پارافین اکسید شده، (۲) نانوسیلیکا (۸۵/۱۵) پارافین اکسید شده-LDPE، (۳) (۸۵/۱۵) پارافین اکسید شده-LDPE و (۴) LDPE [۲۱].

شد. از این رو آن‌ها نتیجه گرفتند، موم عامل دار شده موجب افزایش فاصله بین صفحات نانوذره شده، ولی از طرفی باعث باز شدن کامل صفحات از هم و ایجاد ساختار ورقه‌ای نشده است. همچنین مشاهده کردند، با افزایش درصد مصرف موم، فاصله میان صفحات افزایش و شدت پیک کاهش می‌یابد. اما از مقداری به بعد، افزایش درصد آن بی‌اثر می‌شود.

اثر موم‌های عامل‌دار بر پایداری گرمایی

Durmus و همکاران [۱۷] رفتار نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن-نانوذرات خاک رس را با موم پلی‌اتیلنی اکسید شده به عنوان سازگار کننده بررسی کردند. آن‌ها در این مطالعه، از سه نوع موم اکسید شده با وزن‌های مولکولی و درجه‌های اسیدی متفاوت استفاده کردند. موم‌های به کار رفته OxPE1، OxPE2 و OxPE3 بودند که به ترتیب دارای بیشترین وزن مولکولی و کمترین درجه اسیدی هستند. ترکیب درصد نمونه‌ها در جدول ۱ درج شده است. نتایج آزمون تجزیه گرمایی برای بررسی پایداری گرمایی در شکل ۵ گزارش شده است. طبق شکل ۵، نمونه LL-5 کمترین پایداری گرمایی را میان سایر نمونه‌ها داشت. علت آن ناشی از تخریب نمک‌های آلکیل آمونیومی بود که خاک رس به وسیله آن اصلاح شده است. این نمک‌ها در دماهای کمتر تخریب شده و قابلیت آن را دارند که به عنوان کاتالیزگر در تخریب پلیمر عمل کنند. پس از آن نمونه LL-comp کمترین پایداری را نشان داد. این نمونه موم پلی‌اتیلنی با وزن مولکولی کم است و سریع‌تر از درشت مولکول‌های پلیمر تخریب می‌شود. هنگامی که موم اکسید شده و نانوذرات خاک رس به صورت هم‌زمان به پایه پلیمری افزوده شدند، پایداری گرمایی به دو دلیل افزایش یافت. دلیل اول، ناشی از وجود نانوذرات معدنی با پایداری گرمایی زیاد در بستر پلیمر آلی است. دلیل دوم،



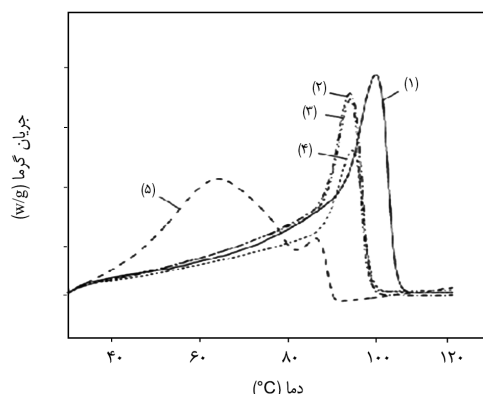
شکل ۴- الگوهای پراش پرتو ایکس موم پلی پروپیلن اکسید شده و نانوذرات خاک رس با نسبت‌های موم به نانوذرات: (۱) ۱:۱، (۲) ۱:۳، (۳) ۱:۵، (۴) ۱:۷، (۵) ۱:۱۰ و (۶) موم پلی پروپیلن اکسید شده خالص [۲۷].

به مقدار زیادی از هم جدا شده و به خوبی در پایه پلیمری پراکنده شوند. به دلیل ناسازگاری صفحات خاک رس و پایه پلیمر غیرقطبی، معمولاً از برخی نمک‌های آلی برای اصلاح سطح خاک رس و افزایش سازگاری آن با پلیمر غیرقطبی، استفاده می‌شود. این نمک‌ها حداقل حاوی یک زنجیر آلی بلند هستند که بتوانند فضای بین صفحات را به اندازه کافی غیرقطبی کنند تا زنجیرهای پلیمری قابلیت ورود میان صفحات را داشته باشند [۲۶]. با این حال، باز هم پراکنش کامل آن در پلیمر کاری دشوار است. بدین دلیل، از سازگار کننده‌ها برای بهبود پراکنش آن استفاده می‌شود.

سلیمی و همکاران [۲۷] از موم پلی پروپیلن اکسید شده برای پراکنش بهتر نانوذرات خاک رس استفاده کردند که نتایج آزمون پراش پرتو ایکس در شکل ۴ آورده شده است. طبق نتایج آزمون مشاهده شد، در مجاورت موم پلی پروپیلن اکسید شده، قله نمودارهای حاصل به زوایای کمتری منتقل و از شدت آن‌ها کاسته

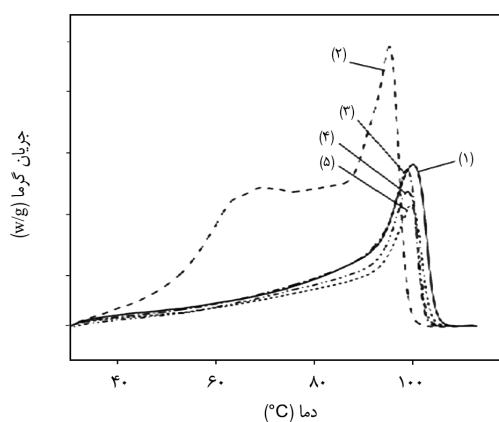
جدول ۱- ترکیب درصد نانوکامپوزیت‌های تهیه شده [۱۷].

نمونه	LLDPE	OxPE1	OxPE2	OxPE3	نانو خاک رس
LLDPE	۱۰۰	-	-	-	-
LL-5	۹۵	-	-	-	۵
LL-comp	۸۵	-	۱۵	-	-
OxPE1-5	۸۵	۱۵	-	-	۵
OxPE2-5	۸۵	-	۱۵	-	۵
OxPE3-5	۸۵	-	-	۱۵	۵

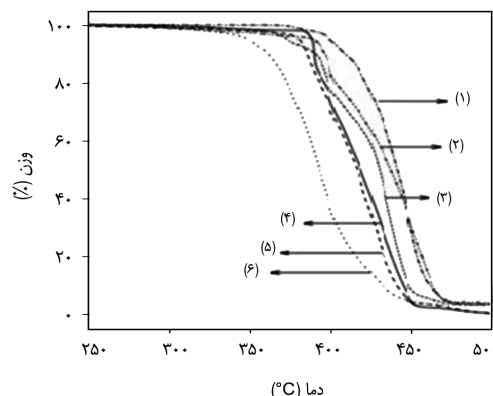


شکل ۶- نمودار آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی: (۱) LDPE و LDPE-الیاف چوب-موم اکسید شده با نسبت های (۲) ۱۰:۱۰:۸۰، (۳) ۱۰:۲۰:۷۰ و (۴) ۱۰:۳۰:۶۰ و (۵) موم اکسید شده [۱۸].

وجود پارافین اکسید شده، دمای ذوب پلی اتیلن را کاهش داده، ولی اثر چندانی بر روند کاهش دمای ذوب نداشته است. طبق نتایج حاصل، به دلیل مشابهت آنتالپی مذاب موم با پلی اتیلن، آنتالپی ذوب آلیاژ پلی اتیلن-موم تغییر چندانی نداشته است. اما از طرفی، ترکیب موم مالئیک دار شده با پلی اتیلن، میزان بلورش پلی اتیلن را کاهش می دهد که علت آن را سازگاری مطلوب بین موم و پایه پلیمری دانسته اند. این سازگاری مناسب باعث شده است تا موم مالئیک دار شده در فاز بی شکل، پلی اتیلن بلوری تشکیل ندهد. همچنین، آن ها در کامپوزیت های پلی اتیلن-الیاف چوب-موم عامل دار، در هر دو موم اکسید شده و مالئیک دار شده رفتاری مشابه مشاهده کردند. دمای ذوب کامپوزیت با افزایش درصد موم کاهش یافته که این موضوع ناشی از تغییر در رفتار بلورش پلی اتیلن در



شکل ۷- نمودار آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی: (۱) LDPE، (۲) موم مالئیک دار شده و LDPE-الیاف چوب-موم مالئیک دار شده با نسبت های (۳) ۱۰:۱۰:۸۰، (۴) ۱۰:۲۰:۷۰ و (۵) ۱۰:۳۰:۶۰ [۱۸].



شکل ۵- نمودارهای کاهش وزن نمونه ها با دما در هوا: (۱) LDPE، (۲) OxPE1-5، (۳) OxPE2-5، (۴) OxPE3-5، (۵) LL-comp و LL-5 [۱۷].

کاهش تخریب گرما اکسایشی است، به طوری که با وجود موم عامل دار شده، پراکنش صفحات خاک رس در پلیمر افزایش می یابد. در نتیجه، گذردهی اکسیژن از نانوکامپوزیت، که جزء اصلی تخریب گرما اکسایشی بوده، با کاهش چشمگیری مواجه شده است. افزون بر این در شکل ۵ مشاهده می شود، تخریب گرمایی نمونه ای که در آن از OxPE1 استفاده شده، در دماهای بیشتری اتفاق افتاده است. همان طور که گفته شد، OxPE1 دارای درجه اسیدینگی کمتری نسبت به دو موم دیگر است. درجه اسیدینگی کمتر بدان معناست که گروه های اکسیژن دار کمتری در ساختار موم وجود دارد. بدین ترتیب، تخریب گرما اکسایشی کمتری در دماهای بیشتر اتفاق افتاده است. همچنین، موم یاد شده نسبت به دو موم دیگر وزن مولکولی بیشتری دارد که نتیجه آن افزایش مقاومت گرمایی بوده است.

اثر موم های عامل دار شده بر دمای ذوب و میزان تبلور

Yang و همکاران [۱۸] در مطالعه ای، خواص مکانیکی و گرمایی کامپوزیت چوب-پلاستیک با پایه پلی اتیلن را بررسی کردند. آن ها از پارافین اکسید شده و مالئیک دار شده به عنوان سازگار کننده، برای افزایش چسبندگی الیاف چوب به پایه پلیمری استفاده کردند. نتایج آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی در شکل های ۶ و ۷ و جدول ۲ نشان داده شده است. آن ها دو پیک گرما گیر برای موم اکسید شده و مالئیک دار شده خالص، مشاهده کردند و علت آن را توزیع وزن مولکولی پهن در پارافین دانستند. همچنین آن ها دریافتند، با مصرف درصدهای کمی از موم اکسید شده (۵٪ wt) در کامپوزیت، نمودار تک قله ای به دست می آید که به معنای امتزاج پذیری کامل موم با پلی اتیلن است. اما با افزایش مقدار آن به ۱۰٪، نمودار دو قله ای و امتزاج پذیری کمتر شد.

جدول ۲- نتایج آزمون گرماسنجی پوششی تفاضلی [۱۸].

نمونه	مقدار (%/w/w)	دمای ذوب (°C)	آنتالپی ذوب (J/g)	
			مشاهده شده	محاسبه شده
LDPE	۱۰۰/۰	۱۱۰/۳	۵۳/۶	-
موم اکسید شده-LDPE	۹۵/۵	۱۰۳/۵	۵۲/۳	۵۳/۸
	۹۰/۱۰	۱۰۳/۸	۵۲/۶	۵۴
	۰/۱۰۰	۷۵/۲ و ۹۶/۵	۵۷/۳	-
موم مالئیک دار شده-LDPE	۹۵/۵	۱۰۹	۴۹/۶	۵۷
	۹۰/۱۰	۱۰۹/۲	۵۲/۸	۶۰/۳
	۰/۱۰۰	۷۳ و ۱۰۵/۳	۱۲۰/۹	-
موم اکسید شده-الیاف چوب-LDPE	۸۵/۱۰/۵	۱۰۴/۵	۵۰/۴	۴۸/۴
	۸۰/۱۰/۱۰	۱۰۴/۴	۴۹	۴۸/۶
	۷۵/۲۰/۵	۱۰۴	۴۱/۱	۴۳/۱
	۷۰/۲۰/۱۰	۱۰۴/۵	۳۲/۹	۴۳/۲
	۶۵/۳۰/۵	۱۰۴/۹	۲۵/۹	۳۷/۷
موم مالئیک دار شده-الیاف چوب-LDPE	۸۵/۱۰/۵	۱۰۹	۵۵/۵	۵۱/۶
	۸۰/۱۰/۱۰	۱۰۹	۴۵/۹	۵۵
	۷۵/۲۰/۵	۱۰۹/۹	۴۳/۴	۴۶/۲
	۷۰/۲۰/۱۰	۱۰۹/۴	۳۹/۳	۴۹/۶
	۶۵/۳۰/۵	۱۱۰/۵	۳۶/۳	۴۰

استفاده از گروه‌های عاملی آکریلیک اسید، موم پلی‌اتیلن را بر سطح کربنات کلسیم پوشش دادند. سپس، اثر آن را بر عوامل و خواص مختلف از جمله گرانیروی مذاب برپایه پلی‌اتیلن فراسنگین (UHMWPE) بررسی کردند (شکل ۸).

طبق نتایج خلاصه شده در جدول ۳، با افزایش درصد مصرف کلسیم کربنات اصلاح شده، گرانیروی مذاب کاهش یافته است. به گفته Wu و همکاران، علت این مشاهده ناشی از برهم‌کنش موم پلی‌اتیلن موجود در سطح ذرات افزودنی با پایه پلیمری، به واسطه داشتن ساختار مشابه است. موم موجود در سطح ذرات با کاهش چگالی و گره‌خوردگی پلی‌اتیلن فراسنگین و نیز با جای‌گیری میان زنجیرهای پلی‌اتیلن و کاهش اصطکاک بین زنجیرها، سبب کاهش

مجاورت موم و نیز وزن مولکولی کم آن است. با افزایش درصد موم و الیاف چوب، اختلاف آنتالپی ذوب نیز محاسبه شد. مشاهده شد، در آزمون گرماسنجی پوششی تفاضلی، اختلاف آنتالپی ذوب روند افزایشی داشته است که علت آن را ناشی از عوامل زیر دانسته‌اند:

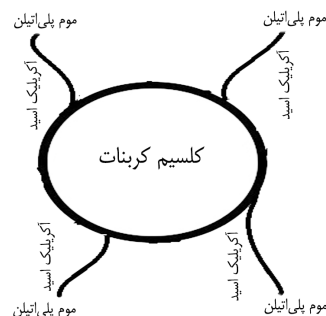
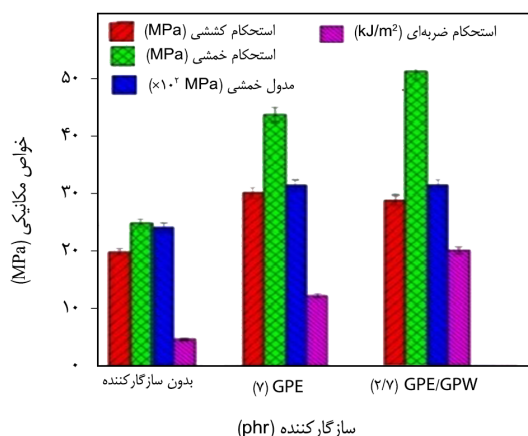
- ۱- تبلور موم اطراف الیاف،
- ۲- هم‌بلورش (cocrystallization) موم با پلی‌اتیلن و
- ۳- بلورش موم در فاز بی‌شکل پلیمر.

اثر موم‌های عامل دار شده بر گرانیروی مذاب

گرانیروی مذاب از عوامل مهم و اثرگذار در فراورشی پلیمرهاست که با رئومتر گشتاوری بررسی می‌شود. Wu و همکاران [۲۸] با

جدول ۳- گشتاور کامپوزیت پلی‌اتیلن فراسنگین با درصدهای مختلف افزودنی [۲۸].

مقدار افزودنی (%wt)						مقدار گشتاور (N.m)
۲۵	۲۰	۱۵	۱۰	۵	۰	
۲۴/۸	۲۶/۵	۲۹/۳	۳۴/۶	۳۶/۷	۴۰/۷	بیشترین مقدار
۶/۸	۷/۲	۷/۷	۷/۹	۸/۰	۸/۱	گشتاور پایدار



شکل ۸- کلسیم کربنات پوشش یافته با موم پلی اتیلن با گروه‌های عاملی آکریلی [۲۸].

گرانروی مذاب شده است.

شکل ۱۰- اثر پلی اتیلن مالئیک‌دار شده (GPE) و موم پلی اتیلن مالئیک‌دار شده (GPW) بر خواص مکانیکی کامپوزیت چوب-پلاستیک [۲۹].

تهیه شده با پلی اتیلن و موم پلی اتیلن عامل‌دار شده، برای بررسی اثر موم پلی اتیلن مالئیک‌دار شده، به عنوان کمک‌سازگارکننده، در شکل ۱۰ آمده است. طبق این شکل، در هر ۴ نمودار مشاهده می‌شود که در نبود سازگارکننده، خواص مکانیکی به شدت کم بوده که با افزودن سازگارکننده، افزایش درخور توجهی در آن‌ها به وجود آمده است.

همچنین نتایج حاصل نشان دادند، بیشترین استحکام و مدول خمشی و کششی و همچنین استحکام ضربه‌ای، زمانی حاصل می‌شود که به ازای ۱۰۰ قسمت پلی اتیلن، ۷ قسمت پلی اتیلن مالئیک‌دار شده و ۲ قسمت از موم پلی اتیلن مالئیک‌دار شده استفاده شده است.

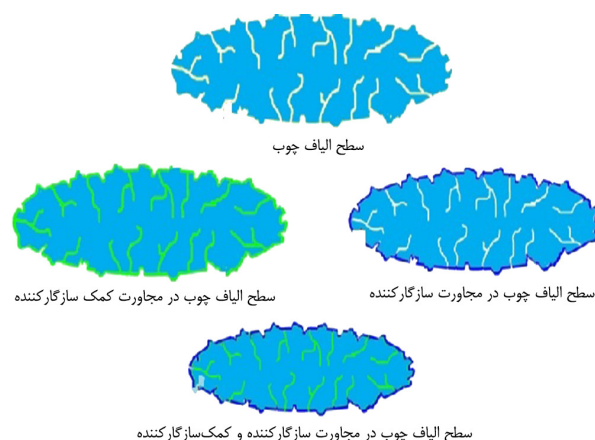
استفاده از موم‌های عامل‌دار شده به عنوان جاذب رنگ

حذف رنگ از پساب‌های صنعتی یکی از مشکلات رایج و دغدغه‌های اصلی صنایع درگیر با این معضل است. برای برطرف کردن این مشکل، پژوهش‌های مختلفی انجام گرفته که یکی از آن‌ها استفاده از نانوذرات مغناطیسی است.

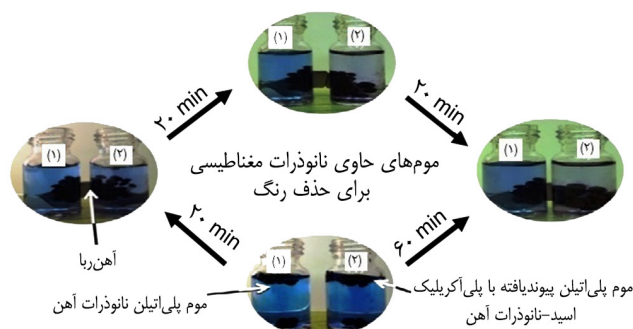
Mohamady Ghobashy [۳۰] در مطالعه خود با استفاده از تابش گاما، آکریلیک اسید را به عنوان گروه عاملی به زنجیرهای موم پلی اتیلن پیوند زده و با افزودن ۳۰٪ نانوذرات آهن، نانوکامپوزیت تهیه کرده است. در این پژوهش، اثر گروه‌های عاملی ایجاد شده بر عملکرد نانوکامپوزیت اصلاح شده (PE wax-g-PAAC/Fe₃O₄) در کنار نانوکامپوزیت اصلاح نشده (PE wax/Fe₃O₄) در حذف رنگ از پساب، بررسی شده است. Ghobashy مشاهده کرد، به دلیل آب‌گریزی موم پلی اتیلن، مقدار جذب آب در نانوکامپوزیت

استفاده از موم‌های عامل‌دار به عنوان کمک‌سازگارکننده

در سطح الیاف و پرکننده‌های طبیعی، مانند الیاف چوب که از آن‌ها در کامپوزیت‌های پلاستیک-چوب استفاده می‌شود، حفره‌ها و رگه‌های زیادی وجود دارد. این حفره‌ها و رگه‌ها بدون اینکه اصلاح سطح شوند، در دسترس پلیمر هستند و می‌توانند بر عملکرد کامپوزیت اثرگذار باشند. Hong و همکاران [۲۹] در مطالعه خود، درباره کامپوزیت چوب-پلاستیک، افزون بر پلی اتیلن مالئیک‌دار شده به عنوان سازگارکننده اصلی، از موم پلی اتیلن مالئیک‌دار شده نیز به عنوان کمک‌سازگارکننده استفاده کردند. آن‌ها دریافتند، موم عامل‌دار شده به علت داشتن وزن مولکولی کم در حفره‌ها و رگه‌های موجود در سطح الیاف چوب نفوذ کرده و میزان سازگاری الیاف چوب با پلیمر را بهبود بخشیده است (شکل ۹). خواص مکانیکی کامپوزیت‌های



شکل ۹- نمایی از سطح الیاف چوب با وجود سازگارکننده و کمک‌سازگارکننده [۲۹].

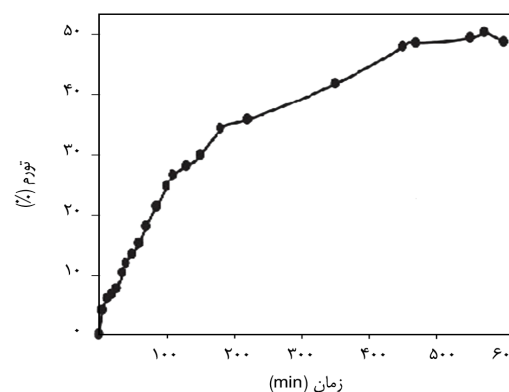


شکل ۱۲- نمایی از حذف رنگ به وسیله نانوکامپوزیت‌ها پس از گذشت ۶۰ min از پساب حاوی نانوکامپوزیت: (۱) اصلاح شده و (۲) اصلاح نشده [۳۰].

سازگارکننده‌های مختلفی برای حل این مشکل مطالعه شده‌اند. موم‌های عامل‌دار شده یکی از این سازگارکننده‌های استفاده شده هستند. این موم‌ها اثر بسیار مناسبی در پراکنش و توزیع ذرات افزودنی در پلیمر و در نتیجه افزایش مدول دارند. به دلیل وزن مولکولی کم، می‌توانند به حفره‌ها و رگه‌های موجود در سطح افزودنی نفوذ کنند. همچنین، به عنوان کمک‌سازگارکننده، چسبندگی سطح مشترک را افزایش داده یا اینکه با نفوذ در فاز بی‌شکل پایه پلیمری بلوری شده و درصد بلورش کامپوزیت را افزایش دهند. هم‌زمان با کاهش اصطکاک بین زنجیرها، گرانشی مذاب کاهش می‌یابد و باعث بهبود فراورده پلیمر می‌شود. اما از طرفی، همین ویژگی باعث کاهش پایداری گرمایی و دمای ذوب کامپوزیت می‌شود. هر قدر وزن مولکولی موم کمتر و تعداد گروه‌های عاملی مانند کربونیل در آن بیشتر باشد، پایداری گرمایی آن کمتر است. چرا که در این حالت، افزون بر کاهش پایداری گرمایی به خاطر وزن مولکولی کم، امکان تخریب گرماکسایشی نیز افزایش می‌یابد. همچنین، با عامل‌دار کردن موم‌های اولفینی و ایجاد خاصیت آب‌دوستی در آن‌ها، می‌توان در زمینه‌های مختلف همچون تصفیه پساب، به عنوان بستری مناسب برای نانوکامپوزیت‌های مختلف استفاده کرد.

مراجع

1. Bee S.L., Abdullah M.A.A., Bee S.T., Sin L.T., and Rahmat A.R., Polymer Nanocomposites Based on Silylated-Montmorillonite: A Review, *Prog. Polym. Sci.*, **85**, 57-82, 2018.
2. Zou H., Wu S., and Shen J., Polymer/Silica Nanocomposites:



شکل ۱۱- نمایی از جذب آب نانوکامپوزیت اصلاح شده (PE wax-g-PAAC/Fe₃O₄) با گذشت زمان [۳۰].

(PE wax/Fe₃O₄) برابر با صفر است. اما در نانوکامپوزیت اصلاح شده به واسطه وجود گروه‌های آکریلی که ماهیت آب‌دوستی دارند، مقدار جذب آب پس از گذشت ۶۵۰ min به ۵۲٪ افزایش یافت (شکل ۱۱).

در شکل ۱۲ تصویری از عملکرد نانوکامپوزیت‌ها در حذف رنگ از پساب آورده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، نانوکامپوزیت اصلاح شده قابلیت زیادی در حذف رنگ از پساب در شرایط یکسان داشته و مقدار زیادی از رنگ به وسیله آن جذب شده است.

نتیجه‌گیری

مطابق مطالعات انجام‌گرفته درباره کامپوزیت‌های آلی-معدنی، خواص فیزیکی، مکانیکی و گرمایی آن‌ها وابسته به میزان سازگاری فاز آلی و معدنی است. در حالی که در گرمانرم‌هایی مانند پلی‌اولفین‌ها، اغلب پایه پلیمری با افزودنی معدنی سازگار نبوده و چسبندگی مناسبی در سطح مشترک آن‌ها وجود ندارد. از این رو،

Preparation, Characterization, Properties, and Applications, *Chem. Rev.*, **108**, 3893-3957, 2008.

3. Nhlapo L.P., Thermal and Mechanical Properties of LDPE/Sisal Fiber Composites Compatibilized with Paraffin Waxes Declaration, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 2658-2667, 2010.

4. Ahmedelbadawi M., Elamin M., Xi S., and Abdelrahim Z., Preparation and Characterization of Wood-Plastic Composite by Utilizing a Hybrid Compatibilizer System, *Ind. Crop. Prod.*, **154**, 112659, 2020.
5. Zafeiropoulos N.E., Williams D.R., Baillie C.A., and Matthews F.L., Engineering and Characterisation of the Interface in Flax Fibre/Polypropylene Composite Materials. Part I. Development and Investigation of Surface Treatments, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **33**, 1083-1093, 2002.
6. Tserki V., Zafeiropoulos N.E., Simon F., and Panayiotou C., A Study of the Effect of Acetylation and Propionylation Surface Treatments on Natural Fibres, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **36**, 1110-1118, 2005.
7. Penaloza D.P. (Jr.) and Seery T.A.P., Silylated Functionalized Montmorillonite Clay for Nanocomposite Preparation, *Nanostruct. Multiphase Mater.*, 2018. <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2018.26>
8. Li X., Tabil L.G., and Panigrahi S., Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review, *J. Polym. Environ.*, **15**, 25-33, 2007.
9. Bhattacharya A. and Misra B.N., Grafting: A Versatile Means to Modify Polymers: Techniques, Factors and Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 767-814, 2004.
10. Bettini S.H.P. and Agnelli J.A.M., Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene by Reactive Extrusion, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2706-2717, 2002.
11. Hailat M., Xiao H.X., and Frisch K.C., Studies on the Modification of Thermoplastic Polyolefins (TPOs)—Part I. Effect of Various Modifiers on the Adhesion of a Two-Component (2K) Polyurethane Coating to the Modified TPOs, *J. Elastom. Plast.*, **32**, 194-210, 2000.
12. Salimi A., Mirabedini M., Atai M., and Mohseni M., Studies of the Mechanical Properties and Practical Coating Adhesion on PP Modified by Oxidized Wax, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **24**, 1113-1129, 2010.
13. Chiu F.C., Yen H.Z., and Lee C.E., Characterization of PP/HDPE Blend-Based Nanocomposites Using Different Maleated Polyolefins as Compatibilizers, *Polym. Test.*, **29**, 397-406, 2010.
14. Riistolainen N., Vainio U., Paavola S., Torkkeli M., Serimaa R., and Seppälä J., Polypropylene/Organoclay Nanocomposites Compatibilized with Hydroxyl-Functional Polypropylenes, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **43**, 1892-1903, 2005.
15. Wang Z.M., Nakajima H., Manias E., and Chung T.C., Exfoliated PP/Clay Nanocomposites Using Ammonium-Terminated PP as the Organic Modification for Montmorillonite, *Macromolecules*, **36**, 8919-8922, 2003.
16. Kotek J., Kelnar I., Studenovsky M., and Baldrian J., Chlorosulfonated Polypropylene: Preparation and Its Application as a Coupling Agent in Polypropylene-Clay Nanocomposites, *Polymer*, **46**, 4876-4881, 2005.
17. Durmus A., Woo M., Kasgoz A., Macosko C.W., and Tsapatsis M., Intercalated Linear Low Density Polyethylene (LLDPE)/Clay Nanocomposites Prepared with Oxidized Polyethylene as a New Type Compatibilizer: Structural, Mechanical and Barrier Properties, *Eur. Polym. J.*, **43**, 3737-3749, 2007.
18. Yang Z., Peng H., Wang W., and Liu T., Thermal and Mechanical Properties of LDPE/Sisal Fiber Composites Compatibilized with Functionalized Paraffin Waxes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 2658-2667, 2010.
19. Krupa I. and Luyt A.S., Physical Properties of Blends of LLDPE and an Oxidized Paraffin Wax, *Polymer*, **42**, 7285-7289, 2001.
20. Geethamma V.G. and Luyt A.S., Oxidized Wax as Compatibilizer in Linear Low-Density Polyethylene-Clay Nanocomposites: X-ray Diffraction and Dynamic Mechanical Analysis, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 1886-1894, 2008.
21. Motaung T.E. and Luyt A.S., Effect of Maleic Anhydride Grafting and the Presence of Oxidized Wax on the Thermal and Mechanical Behaviour of LDPE/Silica Nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. A*, **527**, 761-768, 2010.
22. Fa W., Yang C., Gong C., Peng T., and Zan L., Enhanced Photodegradation Efficiency of Polyethylene-TiO₂ Nanocomposite Film with Oxidized Polyethylene Wax, *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 378-384, 2010.
23. Zhang J. and Wilkie C.A., Preparation and Flammability Properties of Polyethylene-Clay Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.*, **80**, 163-169, 2003.
24. Ki H.W., Min H.C., Chong M.K., Xu M., In J., Min C., Sun W., and Hyun H., Morphology and Physical Properties of Polyethylene/Silicate Nanocomposite Prepared by Melt Intercalation, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **40**, 1454-1463, 2002.
25. Raji M., Mekhzoum M.E.M., Rodrigue D., Qaiss A.E.K., and Bouhfid R., Effect of Silane Functionalization on Properties of Polypropylene/Clay Nanocomposites, *Compos. Part B*, **146**, 106-115, 2018.
26. 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.
27. Salimi A., Mirabedini S.M., Atai M., and Mohseni M., Oxidized Polypropylene Wax in Polypropylene Nanocomposites: A Comparative Study on Clay Intercalation, *Iran. Polym. J.*, **20**, 377-387, 2011.
28. Zexiong W., Zhang Z., and Kancheng M., Preparation and Thermal Property of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Composites Filled by Calcium Carbonate modified with Long

- Chain, *J. Thermoplast. Compos.*, **33**, 464-476, 2018.
29. Hong H., Liao H., Zhang H., He H., Liu T., and Jia D., Significant Improvement in Performance of Recycled Polyethylene/Wood Flour Composites by Synergistic Compatibilization at Multi-Scale Interfaces, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **64**, 90-98, 2014.
30. Mohamady Ghobashy M., Functionalized of Wax-Magnetic Nanocomposite ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PE}$) Pellets by Radiation Grafting of PAAc for Safe Dye Removal, *Cogent Chem.*, **3**, 1-9, 2017.