

بررسی برهم کنش های بین نانوذرات رس و آمیزه پلی بوتیلن ترفتالات / پلی پروپیلن

آرمین حاجی بابا^۱، محمود معصومی^{۲*}، حسین نازک دست^۳

۱- دانشجوی دکتری مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی اصفهان

۲- استادیار مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی اصفهان

۳- استاد مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۱/۲۴ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۷/۲۱

پیام نگار: mmasoomi@cc.iut.ac.ir

چکیده

هدف از این تحقیق، بررسی برقراری برهم کنش بین نانوذرات رس با اصلاح کننده آبدوست و آمیزه بسیاری پلی بوتیلن ترفتالات / پلی پروپیلن است. از این رو نانوکامپوزیت های شامل ۱، ۳ و ۵ جزء نانورس در ۱۰۰ جزء بسیار، به روش اختلاط مذاب تهیه شدند. به منظور بررسی برقراری برهم کنش در این نانوکامپوزیت ها، از طیف سنجی فروسرخ، آنالیز پراش پرتو ایکس و آزمون های رئولوژیکی بهره گرفته شد. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس حاکی از ایجاد ساختار جایگذاری شده از نانوذرات رس در آمیزه پلی بوتیلن ترفتالات / پلی پروپیلن است. آزمون های رئولوژیکی به همراه مدل دِ کی^۱ نشان دادند که نانوکامپوزیت های شامل ۳ و ۵ جزء نانورس در ۱۰۰ جزء بسیار، به دلیل ایجاد شبکه فیزیکی نانوذرات رس، تنش تسلیم بروز می دهند. وجود تنش تسلیم در این نانوکامپوزیت ها حاکی از ایجاد برهم کنش های نانورس- نانورس و بسیار- نانورس است. بنابر نتایج مدل دِ کی، نانوکامپوزیت شامل ۵ قسمت وزنی نانورس نسبت به نانوکامپوزیت های دیگر، تنش تسلیم بیشتری بروز می دهد؛ به این ترتیب معلوم می شود که شدت برهم کنش ها در این نانوکامپوزیت بیشتر و قوی تر است. همچنین، طیف سنجی فروسرخ، وجود برهم کنش بین گروه هیدروکسیل موجود در اصلاح کننده نانورس و گروه های هیدروکسیل و کربوکسیل پلی بوتیلن ترفتالات را به اثبات رسانید.

کلیدواژه ها: رئولوژی، آمیزه پلی بوتیلن ترفتالات / پلی پروپیلن، نانورس، مدل دِ کی

۱. مقدمه

ناشی از بهای ارزان، چگالی کم و دمای واپسش گرمایی^۲ (HDT) بالای آن است [۱]. مقاومت در برابر کشش، چگالی کم، بی رنگی، سختی، مقاومت در برابر اسید، باز و حلال ها، از جمله خواص پلی پروپیلن به شمار می آیند. اما در ارتباط با خواص فیزیکی و

پلی پروپیلن یکی از مهمترین انواع ترموپلاستیک هایی است که در صنایع فرایندی مصرف می شود. افزایش روزافزون اهمیت این بسیار

* اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی (گروه پلیمر)

1. De Kee

2. Heat Distortion Temperature

که صفحات نانورس Cloisite 30B سبب ایجاد ساختار جایگذاری شده^۲ در پلی بوتیلن ترفتالات می‌شوند. آنها همچنین به کمک آزمون‌های رئولوژیکی نشان دادند که صفحات نانورس Cloisite 30B سبب ایجاد شبکه فیزیکی سه بعدی در پلی بوتیلن ترفتالات می‌شوند. در سال ۲۰۰۵، ژو^۳ و همکارانش [۳] با مطالعه روی رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیت پلی بوتیلن ترفتالات/ نانورس نشان دادند که کاربرد نانوذرات رس سبب کاهش ناحیه نیوتونی این نانوکامپوزیت می‌شود، به گونه‌ای که در ۸٪ وزنی از نانوذرات رس، ناحیه ویسکوالاستیک (ویسکوشان) خطی به دامنه کرنش‌های زیر ۱٪ منتقل می‌شود. در این تحقیق، معلوم شد که رفتار ویسکوالاستیک نانوکامپوزیت‌های شامل ۱٪ و ۲٪ وزنی از نانورس در بسامدهای پایین شبیه پلی بوتیلن ترفتالات تقویت نشده است؛ اما، با افزایش غلظت نانورس‌ها از ۴٪ به ۸٪ وزنی، رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌های حاصل، از حالت شبه مایع به شبه جامد تغییر پیدا می‌کند. این تغییر رفتار رئولوژیکی پیامد تشکیل شبکه فیزیکی سه بعدی از نانوذرات رس است. ایجاد ساختارهای جایگذاری شده و ورقه‌ای شده^۵، و نیز تشکیل شبکه فیزیکی سه بعدی از نانوذرات رس در بسپارها و آمیزه‌های بسپاری، سبب بهبود چشمگیر خواص مکانیکی، ایجاد مقاومت گرمایی بالا، کاهش عبورپذیری گازی و کاهش آتشگیری می‌شود [۱۶-۱۲]. از آنجا که خواص برجسته مکانیکی، عبورناپذیری گازی و پایداری گرمایی در اثر پخش یکنواخت نانوذرات رس در ماتریس بسپاری و ایجاد برهم‌کنش‌های فازی به جود می‌آید، در این تحقیق به صورت عمیق‌تر، ایجاد برهم‌کنش‌های بین آمیزه پلی بوتیلن ترفتالات/ پلی پروپیلن و نانوذرات رس مطالعه خواهد شد.

۲. تجربیات

۲.۱ مواد

در این پژوهش، از پلی بوتیلن ترفتالات با علامت تجاری PB-NL70، چگالی 1.33 g/cm^3 و دمای ذوب 225°C ساخت شرکت Eurotec® به عنوان فاز ماتریس، پلی پروپیلن جوربسپار با علامت تجاری V30S، چگالی 0.9 g/cm^3 ، شاخص جریان مذاب 16 g/10min و دمای واپیچش گرمایی 95°C ساخت پتروشیمی

شیمیایی این بسپار کاستی‌هایی هم وجود دارد که کاربرد آن را محدود می‌کنند. پلی بوتیلن ترفتالات جزء بسپارهای مهندسی نیمه بلورین طبقه‌بندی می‌شود که خواص مکانیکی نسبتاً خوبی بروز می‌دهد [۲]. از کاربردهای این ترموپلاستیک مهندسی که جزء خانواده پلی استرها رده‌بندی می‌شود، می‌توان به کاربرد آن در عایق‌کننده‌ها، تارهای نوری، صنایع الکتریکی و الکترونیکی اشاره کرد. از مزایای این بسپار می‌توان به مقاومت آن در برابر حلال‌ها، جمع‌شدگی^۱ پایین طی شکل‌دهی، ضربه‌پذیری بالا، مقاومت الکتریکی مطلوب و مقاومت گرمایی بالا تا 150°C اشاره کرد. البته، پلی بوتیلن ترفتالات در مقایسه با پلی‌استرهای دیگر نظیر پلی اتیلن ترفتالات استحکام و صلبیت کمتر و دمای انتقال شیشه‌ای کمتری هم دارد.

آمیزه‌سازی بسپارها یکی از روش‌های رایج و کاربردی به منظور رسیدن به موادی با خواص مطلوب است. آمیزه‌سازی پلی‌الفین‌ها با بسپارهای مهندسی، یکی از راه‌های بهبود خواص مکانیکی این بسپارها به‌شمار می‌آید [۱]. در این میان، افزودن پلی‌پروپیلن به پلی بوتیلن ترفتالات نیز سبب بهبود خواص مکانیکی این بسپار مهندسی می‌شود. همچنین، پلی‌پروپیلن از طریق سازوکار هسته‌گذاری نایکنواخت به شتاب تبلور پلی بوتیلن ترفتالات می‌انجامد که این موضوع سبب افزایش سفتی آمیزه نهایی خواهد شد [۴]. به‌علاوه، ماهیت آب‌گریز پلی‌پروپیلن باعث کاهش حساسیت به رطوبت پلی بوتیلن ترفتالات می‌شود [۴].

در سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت‌های بسپار- لایه‌های سیلیکاتی به دلیل خواص منحصر به فرد، توجه بخشهای صنعتی و آزمایشگاهی زیادی را به خود جلب کرده است [۷-۵]. اخیراً، دانشمندان زیادی روی خواص نانوکامپوزیت‌های حاوی نانورس به تحقیق و بررسی پرداخته‌اند [۱۰-۸]. نتایج تحقیقات این دانشمندان نشان می‌دهد که صفحات نانورس معمولاً با قرارگیری در فاز قطبی یا فصل‌مشترک و ایفای نقش سازگارسازی، سبب کاهش اندازه قطرات فاز پراکنده می‌شوند [۷]. در این گونه آمیزه‌های بسپاری، معمولاً فاز پیوسته قطبی و فاز پراکنده غیرقطبی است. لی^۲ و همکارانش [۱۱] در سال ۲۰۰۱ با مطالعه روی رفتار و خواص نانوکامپوزیت پلی بوتیلن ترفتالات تقویت‌شده با نانورس‌های مختلف نشان دادند

3. Intercalation
4. Zhou
5. Exfoliation

1. Shrinkage
2. Li

Marun، به عنوان فاز پراکنده و نانورس Cloisite 30B با ظرفیت تبادل یونی $90 \text{ g}/100\text{mequiv}$ ساخت شرکت Southern Clay آمریکا استفاده شده است. نانوذرات رس Cloisite 30B دارای اصلاح کننده متیل ۲- بیس هیدروکسی اتیل تالو آمونیم اند. ساختار این اصلاح کننده، حاوی دو گروه هیدروکسیل (OH) است. به منظور جلوگیری از تخریب حرارتی، از پودر Irganox 1010 به عنوان آنتی اکسیدان ساخت شرکت Ciba، استفاده شده است.

۲.۲ روش تهیه

به منظور تهیه نمونه مرجع، ابتدا پلی بوتیلن ترفتالات و پلی پروپیلن به صورت کاملاً خشک با یکدیگر مخلوط شدند. سپس مخلوط آنها (به نسبت وزنی $80/20$ PBT/PP) در مخلوط کن داخلی برابندر (مدل W50) در دمای 245°C و سرعت گردنده 60 rpm به مدت ۶ دقیقه تحت اختلاط مذاب قرار گرفتند. برای تهیه نانوکامپوزیت های حاوی ۱، ۳ و ۵ قسمت از نانوذرات رس در ۱۰۰ قسمت بسپار (phr)، پس از ۶ دقیقه اختلاط پلی بوتیلن ترفتالات و پلی پروپیلن، این نانوذرات به محفظه اختلاط اضافه شده و فرایند اختلاط مذاب تا دقیقه ۱۵ ادامه می یابد. همچنین، به منظور تهیه نانوکامپوزیت های پلی بوتیلن ترفتالات/ نانورس و پلی پروپیلن/ نانورس، جزء بسپاری و نانوذرات رس در دمای 245°C و سرعت گردنده 60 rpm به مدت ۱۰ دقیقه تحت اختلاط مذاب قرار گرفتند. باید گفت که ابتدا تمام اجزا به مدت ۲۴ ساعت در آن تحت دمای 80°C قرار گرفتند (برای حذف رطوبت). رمزگذاری و فرمولبندی نمونه های مختلف در جدول (۱) درج شده اند.

جدول ۱. رمزگذاری و فرمولبندی نمونه های مختلف.

کد نمونه ها	پلی بوتیلن ترفتالات (٪ وزنی)	پلی پروپیلن (٪ وزنی)	نانورس (phr)
B30B5	۱۰۰	۰	۵
P30B5	۰	۱۰۰	۵
BP	۸۰	۲۰	۰
BP30B1	۸۰	۲۰	۱
BP30B3	۸۰	۲۰	۳
BP30B5	۸۰	۲۰	۵

۳.۲ دستگاه ها

۱.۳.۲ پراش پرتو ایکس

به منظور بررسی ریزساختار نانوکامپوزیت های به دست آمده، از آنالیز پراش ایکس^۱ (XRD) استفاده شده است. با بهره گیری از این آنالیز و قانون برگ^۲ (معادله ۱) برای محاسبه فاصله بین لایه های نانوذرات رس استفاده می شود. این آزمون، توسط دستگاه X'Pert MPD ساخت شرکت فیلیپس هلند با تابش پرتو کبالت به طول موج $1.78 \text{ \AA}$ ، ولتاژ شتابگر 40 kV ، و جریان 40 mA انجام شد. در معادله (۱) d فاصله بین صفحات نانورس، λ طول موج پرتو تابیده، و θ زاویه پراش است.

$$d = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)} \quad (1)$$

۲.۳.۲ آزمون رئولوژی

برای مطالعه رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیت ها، از دستگاه RMS Paar Physica US200 با صفحات موازی به قطر 25 mm و فاصله بین صفحات 1 mm بهره گرفته شد. آزمون های رئولوژیکی در ناحیه ویسکوشان خطی تحت کرنش در بسامد ثابت 1 Hz و جاروب بسامدی بین 0.1 تا 100 رادیان بر ثانیه انجام گرفت. تمامی اندازه گیری ها در دمای 245°C و محیط نیتروژن انجام شد.

۳.۳.۲ آزمون طیف سنجی فروسرخ (ATR-FTIR)

در این تحقیق، برای بررسی برهم کنش بین نانوذرات رس و سطح بسپار از طیف سنجی فروسرخ Bruker (Equinox 55) در محدوده 650 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} استفاده شد. این دستگاه حاوی بلورهای Zn-Ce و با ATR افقی بود. دستگاه ATR نصب شده مدل Golden Gate ساخت شرکت Specac است.

۳. نتایج و بحث

۱.۳.۲ آنالیز پراش پرتو ایکس

در شکل (۱)، نتایج ناشی از آزمون پراش پرتو ایکس برای نانورس Cloisite 30B و نانوکامپوزیت های حاوی مقادیر مختلف از این نانوذره را مشاهده می کنید. همان طور که مشاهده می شود، پیک

1. X-Ray Diffraction
2. Bragg

محدوده $7/2 < 2\theta < 5/3$ ، احتمالاً به دلیل تخریب حرارتی بخشی از گروه‌های آلکیل‌آمونیم ذرات نانورس در دمای بالاست [۱۶]. در جدول (۲)، زوایای پیک مشخصه و فاصله بین لایه‌های نانورس Cloisite 30B در حالت خالص و نانوکامپوزیت‌ها را درج کرده‌ایم.

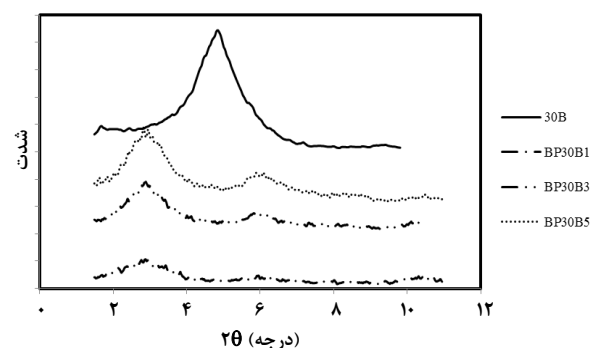
جدول ۲. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس برای نانورس Cloisite 30B در حالت خالص و در نانوکامپوزیت‌ها.

پیک اول			پیک دوم		
نمونه	2θ	فاصله بین لایه‌ای (Å) (a.u)	2θ	فاصله بین لایه‌ای (Å) (a.u)	ارتفاع (a.u)
Cloisite 30B	۴/۸۵	۲۱/۲۸	۲۹۴/۸۶	-	-
BP30B1	۲/۸۸	۳۵/۵۶	۵۶/۹۶	۱۶/۹۲	۱۲/۶۲
BP30B3	۲/۸۸	۳۵/۵۶	۱۳۷/۳۴	۱۷/۰۸	۳۱/۵۶
BP30B5	۲/۹۰	۳۵/۲۸	۱۸۴/۲۶	۱۶/۸۷	۵۴/۶۳

حال که ایجاد ساختارهای میان لایه‌ای شده و جزئی ورقه‌ای شده از نانوذرات رس Cloisite 30B در آمیزه پلی بوتیلن ترفتالات/ پلی پروپیلن مشخص شد، به بررسی برقراری برهم کنش‌های بین نانوذرات رس Cloisite 30B با هر یک از فازهای پلی بوتیلن ترفتالات و پلی پروپیلن خواهیم پرداخت. در شکل (۲)، نمودار آنالیز پراش پرتو ایکس برای نانوکامپوزیت‌های پلی بوتیلن ترفتالات/ نانورس (نمونه BP30B5) و پلی پروپیلن/نانورس (نمونه P30B5) را مشاهده می‌کنید.

در شکل (۲)، بارز است که زاویه پیک مشخصه نانورس Cloisite 30B در نانوکامپوزیت پلی بوتیلن ترفتالات/ نانورس به زاویه $2/45^\circ$ کاهش یافته است. از اینجا پی می‌بریم که فاصله بین صفحات نانورس Cloisite 30B از $21/19 \text{ \AA}$ به $42/38 \text{ \AA}$ افزایش یافته است. این مقدار افزایش فاصله بین لایه‌های نانورس Cloisite 30B در نانوکامپوزیت BP30B5 هم بیشتر است. بنابراین، زنجیرهای پلی بوتیلن ترفتالات بین لایه‌های نانورس قرار می‌گیرد و به ایجاد ساختار میان لایه‌ای شده انجامیده است. از سوی دیگر،

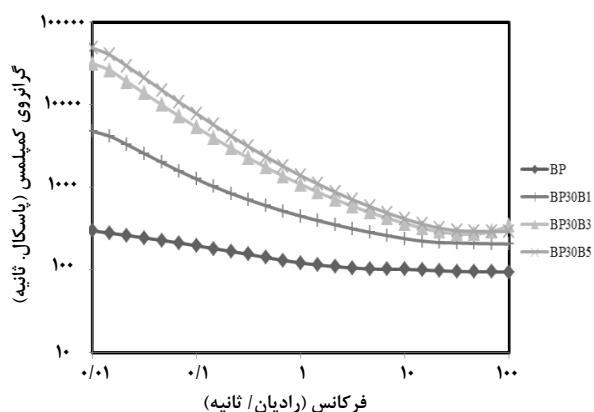
مشخصه نانوذرات رس Cloisite 30B در زاویه 2θ ، معادل $4/85$ درجه، رخ داده که بنابر قانون برگ، فاصله بین صفحات در این نانورس $21/28$ است. بنابر نتایج حاصل از این آزمون، در نانوکامپوزیت پلی بوتیلن ترفتالات/ پلی پروپیلن حاوی مقادیر مختلف نانورس Cloisite 30B، این پیک مشخصه به زوایای کمتر انتقال یافته است. این موضوع حاکی از افزایش فاصله بین لایه‌های نانوذرات رس از $21/28 \text{ \AA}$ به $35/56 \text{ \AA}$ در حین اختلاط مذاب است. این نتیجه، بیانگر ایجاد ساختار میان لایه‌ای شده از زنجیرهای پلی بوتیلن ترفتالات درون فاصله بین لایه‌ها است. ماهیت قطبی پلی بوتیلن ترفتالات نسبت به پلی پروپیلن، باعث گرایش بیشتر این بسپار به نانورس با اصلاح‌کننده آبدوست Cloisite 30B است و سبب میان لایه‌ای شدن زنجیرهای این بسپار داخل فضای بین لایه‌ای نانورس Cloisite 30B می‌شود [۱۷ و ۱۸].



شکل ۱. نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس برای نمونه Cloisite 30B و نانوکامپوزیت‌های حاوی ۱، ۳ و ۵ phr از نانوذرات رس.

نکته قابل توجه دیگر، عبارت است از کاهش شدت پیک مشخصه نانورس Cloisite 30B در نانوکامپوزیت‌ها، نسبت به پودر خالص نانوذرات رس. این موضوع حاکی از ایجاد ساختار جزئی ورقه‌ای^۱ از نانوذرات رس در آمیزه به‌دست آمده است [۱۹]. کاهش شدت پیک مشخصه نشان می‌دهد که ایجاد ساختار جزئی ورقه‌ای در نانوکامپوزیت حاوی ۱ phr از نانورس Cloisite 30B بیشتر از سایر نمونه‌هاست. علت آن است که غلظت بسیار پایین نانوذرات رس در این نمونه، سبب پخش کاتورمای^۲ بهتر این نانوذرات در ماتریس بسپاری شده است. پیک دوم مشاهده شده برای نانوکامپوزیت‌ها در

1. Partially Exfoliation
2. Randomly



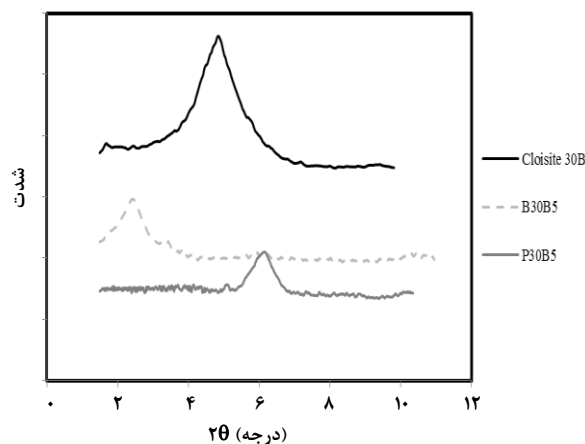
شکل ۳. رابطه بین گرانروی و بسامد برای نمونه‌های مختلف.

در سال ۱۹۸۰، دکی^۲ و ترکوت^۳ [۲۰] یک مدل سه پارامتری به‌منظور برقراری رابطه بین گرانروی و بسامد برای سیستم‌های شامل تنش تسلیم ارائه کردند (معادله (۲)).

$$\eta = \tau_0 \omega^{-1} + \eta_1 e^{-t_1 \omega} \quad (2)$$

در این معادله، τ_0 تنش تسلیم است که به شکست شبکه جامد^۴ از نانوذرات مرتبط می‌شود. همچنین، η_1 گرانروی در سرعت برش صفر سیستم در هنگامی است که شبکه جامد از نانوذرات وجود ندارد؛ و t_1 نیز زمان مشخصه‌ای است که به سرعت قطرات در بسامدهای بالا بستگی دارد. در واقع، این معادله وجود تنش تسلیم در نانوکامپوزیت‌های بسیاری را نشان می‌دهد که ناشی از ایجاد شبکه فیزیکی سه بعدی نانوذرات است. هرچه برهم‌کنش بین نانوذرات و ماتریس بسیاری بیشتر و پخش آنها در پلیمر یکنواخت‌تر باشد، شبکه فیزیکی متشکل از نانوذرات قوی‌تر و تنش تسلیم بیشتر است. در شکل (۴ الف-ت) مقایسه نتایج تجربی گرانروی با مدل دکی برای آمیزه خالص و نانوکامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف نانوذرات رس Cloisite 30B را مشاهده می‌کنید. از این مدل به‌منظور وجود تنش تسلیم و شبکه فیزیکی نانوذرات در نانوکامپوزیت‌ها و میزان قدرت آن بهره گرفته شده است.

پیک مشخصه نانورس Cloisite 30B در نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/نانورس از زاویه $4/85^\circ$ به زاویه $6/15^\circ$ افزایش یافته است. از اینجا پی می‌بریم که فاصله بین صفحات نانورس Cloisite 30B از $21/19 \text{ \AA}$ به $16/63 \text{ \AA}$ کاهش یافته است. بنابراین، نتیجه می‌گیریم که زنجیرهای پلی‌پروپیلن قادر به ایجاد ساختار میان لایه‌ای شده در بین صفحات نانورس Cloisite 30B نیستند. از اینجا تأیید می‌شود که نانوذرات رس Cloisite 30B گرایش بیشتری به فاز پلی بوتیلن ترفتالات نسبت به پلی پروپیلن دارند.



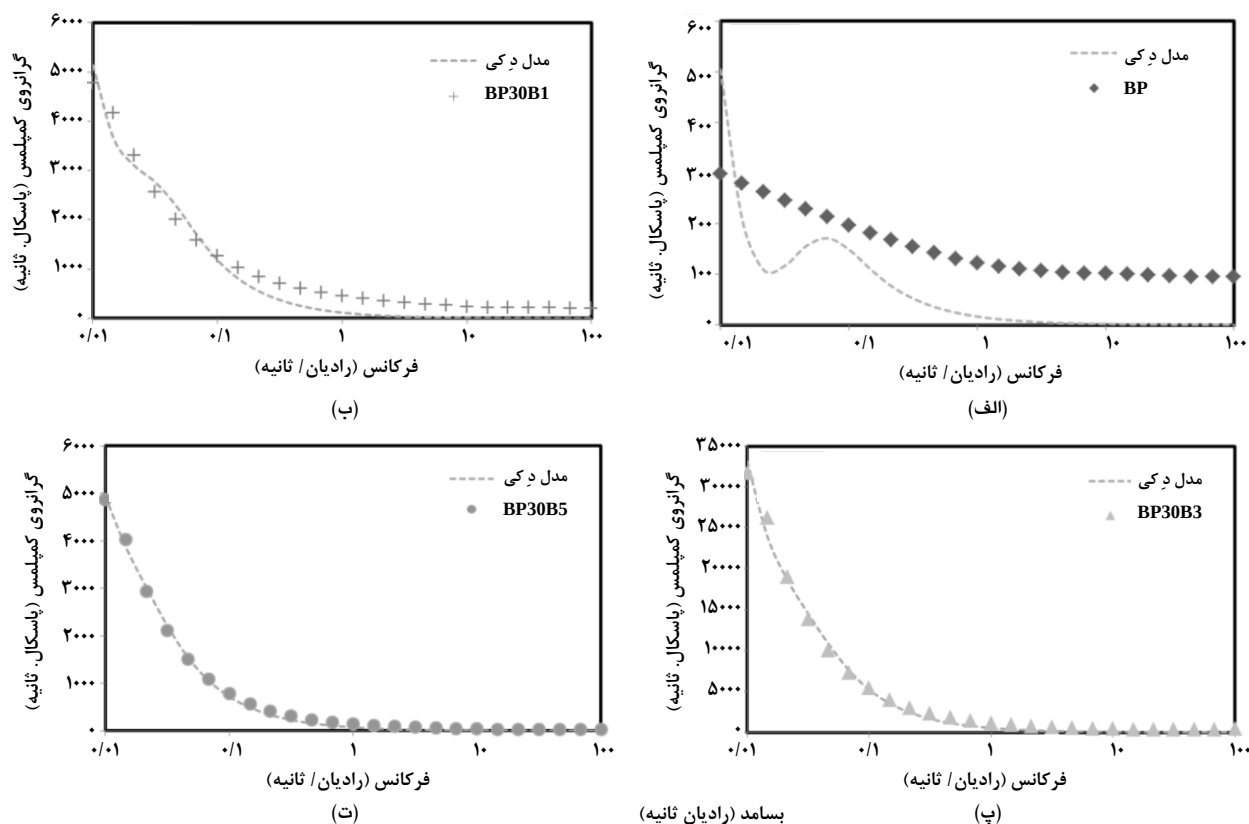
شکل ۲. آنالیز پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت‌های پلی بوتیلن ترفتالات/ Cloisite 30B و پلی پروپیلن/ Cloisite 30B.

۲.۳ بررسی رفتار رئولوژیکی

به‌منظور مطالعه اثر نانوذرات رس بر رفتار رئولوژیکی آمیزه پلی بوتیلن ترفتالات/پلی پروپیلن از نمودار گرانروی نسبت به بسامد استفاده شده است (شکل (۳)). در شکل (۳)، با افزایش غلظت نانوذرات رس گرانروی آمیزه پلی بوتیلن ترفتالات/پلی پروپیلن افزایش یافته است. نیز ملاحظه می‌شود که با افزایش غلظت نانوذرات رس، رفتار شبه-پلاستیک^۱ نسبت به آمیزه خالص پلی بوتیلن ترفتالات/پلی پروپیلن بیشتر شده است. این موضوع می‌تواند بیانگر برقراری برهم‌کنش بین نانوذرات رس و آمیزه پلی بوتیلن ترفتالات/پلی پروپیلن است.

2. De Kee
3. Turcotte
4. Solid Network

1. Pseudo-Plastic



شکل ۴. مدل‌سازی نتایج تجربی گرانروی با مدل د کی برای (الف) آمیزه خالص، (ب) نانوکامپوزیت BP30B1، (پ) BP30B3، (ت) BP30B5.

اطمینان تر است. با افزایش غلظت این نانوذره از ۳ phr به ۵ phr نیز شدت تنش تسلیم افزایش می‌یابد که حاکی از قوی‌تر شدن برهم‌کنش‌ها در این نانوکامپوزیت است.

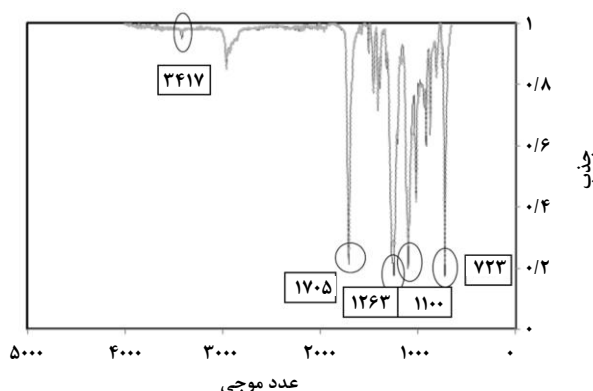
جدول ۳. پارامترهای حاصل از مدل د کی برای نمونه‌های مختلف.

کد نمونه‌ها	τ_0	η_1	t_1	R^2
BP30B5	۷۲۰/۴۶	۱۱۹۰۱۱/۹	۱۶۶	۰/۹۹۸
BP30B3	۵۲۰/۶۶	۵۴۰۳۹/۳	۱۰۵	۰/۹۹۳
BP30B1	۱۱۸/۵۰	۱۶۳۲۹/۸	۸۹	۰/۹۵۳
BP	۱۶/۴۰	۱۸۳۴/۶	۴۸	-

نتایج مدل‌سازی‌ها حاکی از آنند که آمیزه غیرقابل‌امتزاج پلی بوتیلن ترفتالات/ پلی پروپیلن به دلیل فقدان تنش تسلیم، هیچ‌گونه انطباقی با مدل د کی بروز نمی‌دهد. از سوی دیگر، نانوکامپوزیت شامل ۱ phr نانورس Cloisite 30B (نمونه BP30B1) نیز تطابق چندانی خوبی با این مدل بروز نمی‌دهند. بنابراین، به نظر می‌رسد در این نانوکامپوزیت‌ها نیز تنش تسلیم و شبکه فیزیکی سه بعدی از نانوذرات رس مشاهده نمی‌شود. اما نانوکامپوزیت‌های شامل ۳ phr و ۵ phr نانورس Cloisite 30B (نمونه‌های BP30B3 و BP30B5) با مدل د کی تطابق خوبی نشان می‌دهد. این موضوع، وجود تنش تسلیم حاصل از ایجاد شبکه فیزیکی سه بعدی از این نانوذرات در آمیزه پلی بوتیلن ترفتالات/ پلی پروپیلن را نشان می‌دهد. در جدول (۳) پارامترهای حاصل از مدل د کی برای نمونه‌های مختلف را درج کرده‌ایم. مشخص است که نمونه‌های شامل ۳ phr و ۵ phr نانورس Cloisite 30B ضریب تصحیح (R^2) بسیار بالایی دارند. بنابراین، وجود تنش تسلیم در این نانوکامپوزیت‌ها قابل

۳.۲ طیف‌سنجی فروسرخ (ATR-FTIR)

در بخش آنالیز پراش پرتو ایکس پی بردیم که نانوذرات رس Cloisite 30B گرایش چندانی به تشکیل ساختار میان لایه‌ای شده و برقراری برهم‌کنش با فاز پلی‌پروپیلن ندارد و با فاز پلی بوتیلن ترفتالات وارد واکنش می‌شوند (شکل (۲)). به‌منظور بررسی برهم‌کنش‌ها در نانوکامپوزیت پلی بوتیلن ترفتالات/ نانورس از طیف‌سنجی فروسرخ مجهز به ATR استفاده شده است. در شکل (۵) نتایج این آزمون برای پلی بوتیلن ترفتالات و نانوکامپوزیت پلی بوتیلن ترفتالات/ نانورس Cloisite 30B را مشاهده می‌کنید.



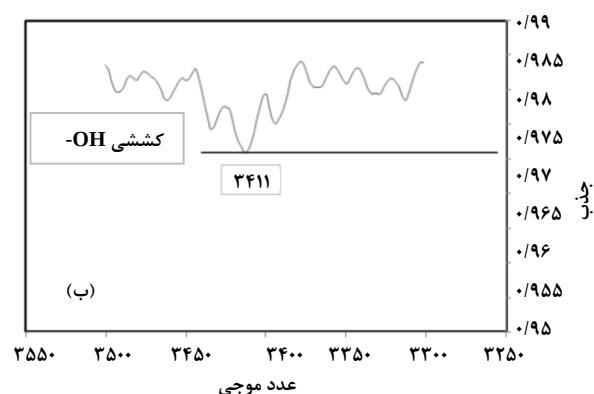
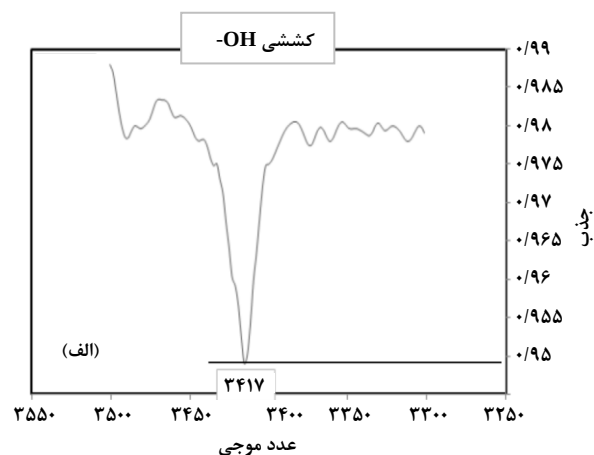
شکل ۵. نتایج آنالیز ATR-FTIR برای پلی بوتیلن ترفتالات (خطوط مشکی) و نانوکامپوزیت پلی بوتیلن ترفتالات حاوی ۵ phr نانورس Cloisite 30B (خط چین طوسی).

در شکل (۵)، پیک واقع شده در عدد موجی 3417 cm^{-1} مربوط به گروه هیدروکسیل (-OH) کششی^۱ در پلی بوتیلن ترفتالات است [۲۱]. همچنین، واقع شدن پیک در عدد موجی 1100 cm^{-1} و 1263 cm^{-1} ، به ترتیب، مربوط به گروه‌های $\text{CH}_2\text{-O}$ و C(=O)-O کششی است [۲۱ و ۲۲]. واقع شدن پیک در ناحیه عدد موجی 1705 cm^{-1} نیز مربوط به گروه C=O کششی است [۲۳]. پیک در عدد موجی 723 cm^{-1} و 875 cm^{-1} نیز به گروه‌های C-H آروماتیک خمشی خارج صفحه^۲ و آروماتیک خمشی مرتبط است [۲۱ و ۲۲]. از آنجا که اختلاف بین نمودارهای پلی بوتیلن ترفتالات و پلی بوتیلن ترفتالات حاوی ۵ phr نانورس در شکل (۵) به وضوح مشخص نیست، و نیز به‌منظور بررسی دقیق‌تر برقراری برهم‌کنش‌ها

1. Stretching
2. Out of Plane Bending

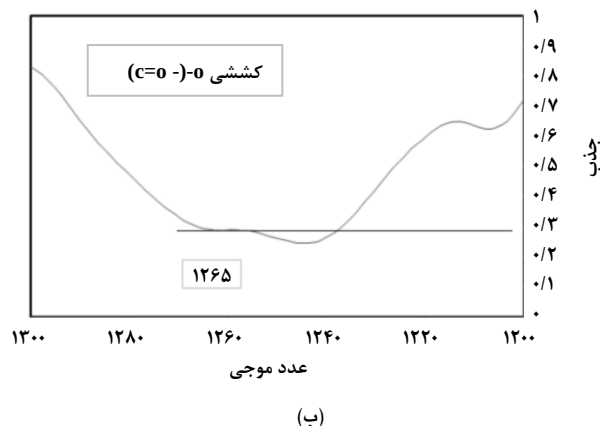
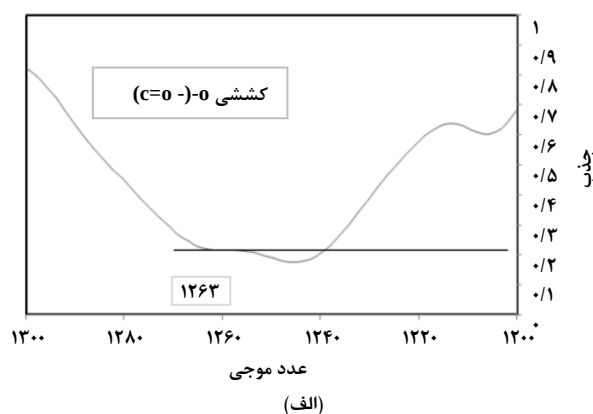
بین نانوذرات رس Cloisite 30B و پلی بوتیلن ترفتالات، نمودار طیف‌سنجی فروسرخ در اعداد موجی یاد شده، مورد توجه و بررسی بیشتر قرار خواهد گرفت.

شکل ((۶)-الف و ب) نمودار طیف‌سنجی فروسرخ برای پلی بوتیلن ترفتالات و نانوکامپوزیت پلی بوتیلن ترفتالات/ نانورس Cloisite 30B در عدد موجی بین 3300 cm^{-1} تا 3500 cm^{-1} را مشاهده می‌کنید. همان‌طور که بیان کردیم، پیک واقع شده در عدد موجی 3417 cm^{-1} مربوط به گروه هیدروکسیل (-OH) کششی در پلی بوتیلن ترفتالات است [۲۱]. ملاحظه می‌شود که شدت این پیک در نانوکامپوزیت پلی بوتیلن ترفتالات/ نانورس Cloisite 30B کاهش یافته است. کاهش چشمگیر در شدت این پیک بیانگر برقراری برهم‌کنش بین گروه‌های هیدروکسیل موجود در Cloisite 30B و گروه‌های هیدروکسیل موجود در پلی بوتیلن ترفتالات است.



شکل ۶. نمودار ATR-FTIR برای (الف) پلی بوتیلن ترفتالات و (ب) نانوکامپوزیت پلی بوتیلن ترفتالات حاوی ۵ phr نانورس Cloisite 30B در عدد موجی بین 3300 cm^{-1} تا 3500 cm^{-1} .

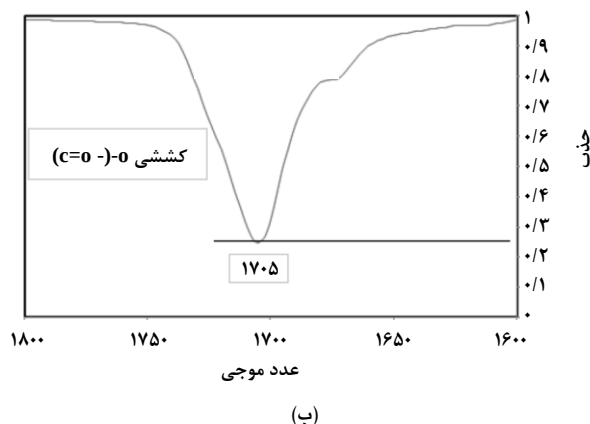
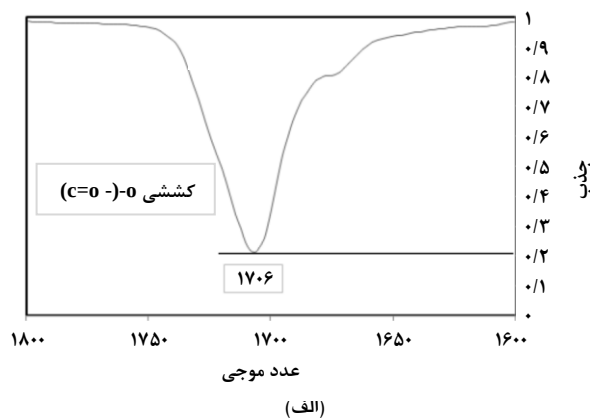
پلی بوتیلن ترفتالات/ نانورس Cloisite 30B در عدد موجی بین cm^{-1} ۱۲۰۰ تا cm^{-1} ۱۳۰۰ را مشاهده می‌کنید. واقع شدن پیک پهن در عدد موجی cm^{-1} ۱۲۶۳ بیانگر پیوند $\text{O}-(\text{C}=\text{O})$ کششی است. می‌بینیم که شدت این پیک در نانوکامپوزیت حاصل، کاهش یافته و مکان آن نیز دستخوش تغییر شده است. این موضوع نیز حاکی از برقرار شدن برهم‌کنش بین گروه‌های هیدروکسیل نانورس Cloisite 30B و گروه‌های کربوکسیل پلی بوتیلن ترفتالات است.



شکل ۸. نمودار ATR-FTIR برای (الف) پلی بوتیلن ترفتالات و (ب) نانوکامپوزیت پلی بوتیلن ترفتالات/ نانورس Cloisite 30B در عدد موجی بین cm^{-1} ۱۲۰۰ تا cm^{-1} ۱۳۰۰.

در شکل (۹) - الف و ب) منحنی طیف‌سنجی فروسرخ برای پلی بوتیلن ترفتالات و نانوکامپوزیت پلی بوتیلن ترفتالات/ نانورس Cloisite 30B در عدد موجی بین cm^{-1} ۶۵۰ تا cm^{-1} ۸۰۰ را مشاهده می‌کنید. وجود پیک تیز در عدد موجی cm^{-1} ۷۲۳ بیانگر پیوند $\text{C}-\text{H}$ آروماتیک خارج از صفحه است [۲۲ و ۲۱]. مشاهده می‌شود که شدت این پیک نیز در

در شکل (۷) - الف و ب) نمودار طیف‌سنجی فروسرخ برای پلی بوتیلن ترفتالات و نانوکامپوزیت پلی بوتیلن ترفتالات/ نانورس Cloisite 30B در عدد موجی بین cm^{-1} ۱۶۰۰ تا cm^{-1} ۱۸۰۰ را مشاهده می‌کنید.



شکل ۷. نمودار ATR-FTIR برای (الف) پلی بوتیلن ترفتالات و (ب) نانوکامپوزیت پلی بوتیلن ترفتالات/ نانورس Cloisite 30B در عدد موجی بین cm^{-1} ۱۶۰۰ تا cm^{-1} ۱۸۰۰.

پیک واقع شده در عدد موجی cm^{-1} ۱۷۰۶ مربوط به پیوند $\text{C}=\text{O}$ کششی در گروه کربوکسیل پلی بوتیلن ترفتالات مربوط است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، شدت این پیک در نانوکامپوزیت پلی بوتیلن ترفتالات/ Cloisite 30B کاهش و مکان آن تغییر جزئی یافته است. این موضوع نیز می‌تواند به برهم‌کنش بین گروه‌های هیدروکسیل نانورس Cloisite 30B و گروه‌های کربوکسیل پلی بوتیلن ترفتالات مرتبط باشد.

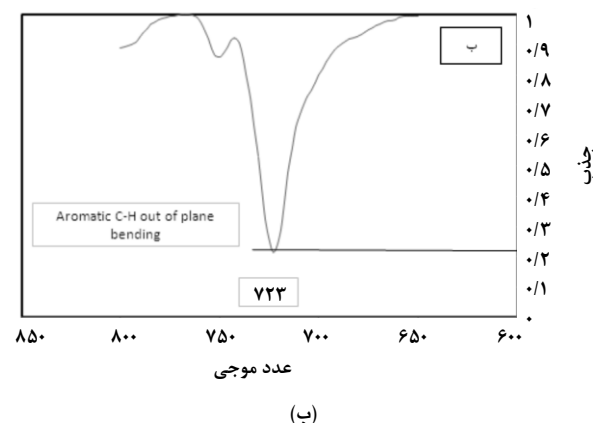
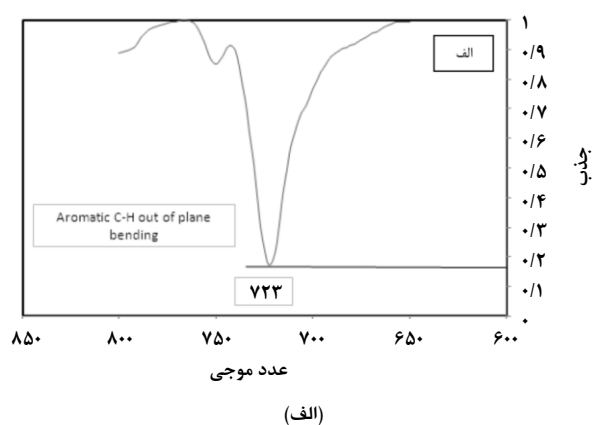
در شکل (۸) - الف و ب) نمودار طیف‌سنجی فروسرخ برای پلی بوتیلن ترفتالات و نانوکامپوزیت

Cloisite 30B در آمیزه پلی بوتیلن ترفتالات/ پلی پروپیلن بود. مطالعات رئولوژیکی نشان دادند که با افزایش غلظت نانوذرات رس، گرانروی آمیزه یادشده افزایش می یابد. همچنین، مدل سازی نتایج تجربی گرانروی با مدل د کی، حاکی از برقراری شبکه فیزیکی نانوذرات و تنش تسلیم در نانوکامپوزیت های شامل ۳ phr و ۵ phr نانورس بود. طیف سنجی فروسرخ مشخص کرد که کاهش شدت پیک در عدد موجی 3417 cm^{-1} (پیک مربوط به گروه هیدروکسیل) در نانوکامپوزیت پلی بوتیلن ترفتالات/ نانورس، احتمالاً حاکی از برقراری برهم کنش بین نانوذرات رس و گروه هیدروکسیل پلی بوتیلن ترفتالات است.

مراجع

- [1] Carmen, I. W., Calcagno, C., Mariani, M., Teixeira, S. R., Mauler, R. S., "Morphology and Crystallization Behavior of the PP/PET Nanocomposites", J. Appl. Polym. Sci., 111, 29-36, (2009).
- [2] Wu, D., Zhou, C., Fan, X., Mao, D., Zhang, B., "Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(butylenes terephthalate)/ Montmorillonite Nanocomposites", J. Appl. Polym. Sci., 99, 3257-3265, (2006).
- [3] Wu, D., Zhou, C., Hong, Z., Mao, D., Zhang, B., "Study on rheological behaviour of poly(butylenes terephthalate)/montmorillonite nanocomposites", Eur. Polym. J., 41, 2199-2207, (2005).
- [4] Papadopoulou, C. P., Kalfoglou, N. K., "Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/PP blends: their mechanical, thermal and morphology characterization", Polymer, 41, 2543-2555, (2000).
- [5] Wu, Z., Zhou, C. X., Qi, R. R., Zhang, H. B., "Synthesis and characterization of nylon1012/clay nanocomposite", J. Appl. Polym. Sci., 83, 2403-2410, (2002).
- [6] Wu, D., Zhou, C., Xie, F., Mao, D., Zhang, B., "Morphology, crystalline structure and isothermal crystallization kinetics of polybutylene terephthalate/ montmorillonite nanocomposites", Polym. Polym. Compos., 13, 61-71, (2005).
- [7] Wu, D., Zhou, C., Zhang, M., "Effect of Clay on Immiscible Morphology of Poly(butylene terephthalate)/Polyethylene Blend Nanocomposites", J. Appl. Polym. Sci., 102, 3628-3633, (2006).
- [8] Li, Y. J., Shimizu, H., "Novel morphologies of poly (phenylene oxide) (PPO)/polyamide 6 (PA6) blend nanocomposites", Polymer, 45, 7381-7388, (2004).
- [9] Mehrabzadeh, M., Kamal, M. R., "Melt processing of PA-66/Clay, HDPE/Clay and HDPE/PA-66/Clay nanocomposites", Polym. Eng. Sci., 44, 1152-1161, (2004).

نانوکامپوزیت پلی بوتیلن ترفتالات / نانورس Cloisite 30B نسبت به پلی بوتیلن ترفتالات کاهش یافته است. این امر نیز می تواند موید وجود برهم کنش بین نانوذرات رس Cloisite 30B و پلی بوتیلن ترفتالات باشد. البته طیف سنجی فروسرخ به تنهایی نمی تواند برقراری این برهم کنش های را تصدیق کند، اما در کنار مدل سازی های رئولوژیکی و منحنی های آنالیز پراش پرتو ایکس نتیجه قابل قبولی به دست می آید.



شکل ۹. نمودار ATR-FTIR برای (الف) پلی بوتیلن ترفتالات و (ب) نانوکامپوزیت پلی بوتیلن ترفتالات/ نانورس Cloisite 30B در عدد موجی بین 650 cm^{-1} تا 800 cm^{-1} .

۴. نتیجه گیری کلی

در این پژوهش برقراری برهم کنش، بین نانوذرات رس و آمیزه پلی بوتیلن ترفتالات/ پلی پروپیلن از طریق آنالیز پراش پرتو ایکس، آزمون های رئولوژیکی و طیف سنجی فروسرخ مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس حاکی از ایجاد ساختارهای میان لایه ای شده و جزئی ورقه ای شده از طریق نانوذرات رس

- [10] Lee, K. Y., Goettler, L. A., "Structure-property relationships in polymer blend nanocomposites", *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1103-1111, (2004).
- [11] Li, X., Kang, T., Cho, W. J., Lee, J. K., Ha, C. S., "Preparation and Characterization of Poly (butyleneterephthalate)/Organoclay Nanocomposites", *Macromol. Rapid Commun.*, 22, 1306-1312, (2001).
- [12] Gilman, J. W., Jakson, C. L., Morgan, A. B., Harris, R., "Flammability properties polymer-layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene nanocomposites", *Chem. Mater.*, 12, 1866-1873, (2000).
- [13] Hotta, S., Paul, D. R., "Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays", *Polymer*, 45, 7639-7654, (2004).
- [14] Manias, E., Touni, A., Wu, L., Strawhecker, K., Lu, B., Chung, T. C., "Polypropylene/Montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routs and materials properties", *Chem. Mater.*, 13, 3516-3523, (2001).
- [15] Strawhecker, K., Manias, E., "Structure and properties of poly (vinyl alcohol)/Na+Montmorillonite nanocomposites", *Chem. Mater.*, 12, 2943-2949, (2000).
- [16] Nazockdast, E., Nazockdast, H., Goharpey, F., "Linear and Nonlinear Melt-State Viscoelastic Properties of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites", *Polym. Eng. Sci.*, 48, 1240-1249, (2008).
- [17] Entezam, M., Khonakdar, H. A., Yousefi, A. A., Jafari, H., Wagenknecht, U., Heinrich, G., "Dynamic and Transient Shear Start-Up Flow Experiments for Analyzing Nanoclay Localization in PP/PET Blends: Correlation with Microstructure", *Macromol. Mater. Eng.*, 298, 113-126, (2013).
- [18] Entezam, M., Khonakdar, H. A., Yousefi, "Nanoclay Localization Effect on Melt Rheological Behavior and Microstructure of PP/PET Blend", *JIPST*, 26, 57-72, (2013).
- [19] Xue, M. L., Li, P., "Phase Morphology and Clay Distribution of Poly (trimethylene terephthalate)/ Polypropylene/ Montmorillonite Nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, 113, 3883-3890, (2009).
- [20] De Kee, D., Turcotte, G., "Viscosity of biomaterials", *Chem. Eng. Commun.*, 6, 273-282, (1980).
- [21] Katty, D. R., Katty, K. S., Raviprasad, M., Gu, Ch., "Role of polymer interactions with clay and modifiers on nanomechanical properties and crystallinity in polymer clay nanocomposites", *J. Nano. Mat.*, 2012, 1-15, (2012).
- [22] Balabanovich, A. I., Zevaco, T. A., Schnabel, W., "Fire retardance in poly (butylene terephthalate). The effect of red phosphorus and radiation-induced cross-links", *Macromol. Mater. Eng.*, 289, 181-190, (2004).
- [23] Tomar, N., Maiti, S. N., "Thermal and crystallization properties of PBT/ABAS blend", *J. Appl. Polym. Sci.*, 113, 1657-1663, (2009).