

Optimization of Gas Barrier Properties of Nanocomposites of HDPE/Nanoclay Using Response Surface Methodology

Sepideh Gomari¹, Ismaeil Ghasemi¹, Samira Karimi¹, Elahe Namdarpour Bengar², and Mehdi Akbarshahi²

1. Department of Plastics, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

2. Safadasht Industrial Park, Shahriar-Eshtehard Road, Postal Code 3164116873, Tehran, Iran

Received: 15 May 2019, accepted: 6 May 2020

ABSTRACT

Hypothesis: Polymeric fuel tanks have considerably lighter weight in comparison to metal tanks. However, a drastic reduction in evaporation of gasoline vapor from these fuel tanks is needed. The use of nanoparticles to produce polymeric nanocomposites can be an effective way to reduce the extent of permeability and enhance mechanical and processing properties. The planar nanoclay platelets have a substantial potential in enhancement of barrier properties of polymers. It should be noted that the type of compatibilizer plays a remarkable role in the dispersion state of nanoclay.

Methods: Nanocomposite samples were prepared using melt blending method in a twin screw extruder. In order to find the optimized formulation, the effects of nanoclay content, compatibilizer type, compatibilizer content and screw speed were assessed using response surface methodology (RSM). The optimization was performed based on the lowest gas permeability, favorable impact strength and melt flow index.

Findings: In general, the increment of nanoclay content led to improvement of the barrier properties, while compatibilizer content had an optimal level. The results of optimization revealed that the sample containing 10 wt% of maleic anhydride grafted polyethylene as compatibilizer and 6 wt% of organoclay (Cloisite 20A) possesses the optimum properties. Indeed, this sample showed an optimum balance between different properties and an exfoliated morphology for nanoclay platelets was obtained. On the other hand, although the oxidized polyethylene wax with high viscosity showed the lowest gas permeability, the impact strength and melt flow index were totally undesirable. Nanocomposite samples containing low viscosity oxidized polyethylene wax exhibited the highest gas permeability.

Keywords:

polymeric fuel tank,
nanocomposite,
nanoclay,
gas permeability,
response surface
methodology

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: *i.ghasemi@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Gomari S., Ghasemi I., Karimi S., Namdar E., and Akbarshahi M., Optimization of Gas Barrier Properties of Nanocomposites of HDPE/Nanoclay Using Response Surface Methodology, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 25-39, 2020.

بهینه‌سازی خواص سدگری گاز در نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی‌اتیلن پرچگالی-نانوآکارس با روش سطح پاسخ

سپیده گماری^۱، اسماعیل قاسمی^{۱*}، سمیرا کریمی^۱، الهه نامدارپور بنگر^۲، مهدی اکبرشاهی^۲

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه پلاستیک، صندوق پستی ۱۴۹۷۵-۱۱۲

۲- تهران، جاده شهریار-اشتهارد، شرکت اورند پیشرو، کد پستی ۳۱۶۴۱۱۶۸۷۳

دریافت: ۱۳۹۸/۲/۲۵، پذیرش: ۱۳۹۹/۲/۱۷

چکیده

فرضیه: مخزن‌های سوخت پلیمری وزن بسیار کمتری در مقایسه با نوع فلزی دارند. اما، در این مخزن‌های سوخت، به کاهش چشمگیر تبخیر بنزین نیاز است. استفاده از نانوذرات و تهیه نانوکامپوزیت پلیمری می‌تواند راه‌حل مؤثری برای دستیابی به ماده‌ای با خواص مکانیکی، فرایندی و تراوایی تنظیم‌پذیر باشد. نانوآکارس صفحه‌ای قابلیت زیادی در افزایش خواص سدگری پلیمرها ایجاد می‌کند و نوع سازگارکننده نقش مهمی در نحوه پراکنش نانوآکارس دارد.

روش‌ها: نمونه‌های نانوکامپوزیتی با روش آمیخته‌سازی مذاب در اکسترودر دویچی تهیه شدند. برای یافتن فرمول‌بندی بهینه، اثر عوامل مختلفی همچون مقدار نانوآکارس و سازگارکننده، نوع سازگارکننده و سرعت اکستروژن با روش سطح پاسخ بررسی شد. بهینه‌سازی براساس دستیابی به حداقل مقدار گازتراوایی، استحکام ضربه‌ای مناسب و شاخص جریان مذاب مناسب انجام شد. **یافته‌ها:** به‌طور کلی، با افزایش مقدار نانوآکارس، خواص سدگری بهبود یافت. در حالی که برای سازگارکننده، مقدار بهینه‌ای وجود داشت. بهینه‌سازی نتایج مشخص کرد، نمونه دارای wt % ۶ نانوآکارس (کلویزیت 20A) و wt % ۱۰ سازگارکننده پلی‌اتیلن پیوندخورده با مالئیک انیدرید، خواص بهینه دارد. در واقع، در این نمونه تعادل بهینه‌ای میان خواص مختلف وجود داشته و ساختار کاملاً ورقه‌ای از صفحه‌های نانوآکارس حاصل شده است. از سوی دیگر، موم پلی‌اتیلن اکسیدشده با گرانیوی زیاد، کمترین مقدار تراوایی را نشان داد. اما، مقدار استحکام ضربه‌ای و شاخص جریان مذاب آن غیرقابل قبول بود. نمونه‌های نانوکامپوزیت دارای موم پلی‌اتیلن اکسیدشده با گرانیوی کم، کمترین مقدار کاهش در گازتراوایی را نشان دادند.

واژه‌های کلیدی

مخزن سوخت پلیمری،
نانوکامپوزیت،
نانوآکارس،
گازتراوایی،
روش سطح پاسخ

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

*i.ghasemi@ippi.ac.ir

مقدمه

در سال‌های گذشته در صنعت خودروسازی، مخزن‌های سوخت پلیمری جایگزین نوع فلزی شدند. زیرا، نوع پلیمری مقاومت بیشتری در برابر شرایط محیطی، سوخت‌های الکل‌دار، ضربه و تصادفات دارند. همچنین به دلیل وزن کمتر این نوع مخزن، مقدار مصرف سوخت و انتشار آلاینده‌هایی نظیر کربن دی‌اکسید به محیط را کاهش می‌دهند. مخزن‌های سوخت پلیمری برای کاهش تراورش بنزین، ساختار شش‌لایه دارند. اما تراوش بنزین به خارج از این مخزن‌ها ممکن است، از نواحی مختلفی مانند محل اتصالاتی که روی مخزن جوش خورده‌اند، مسیر انتقال سوخت به موتور، گلولی مخزن در زمان سوخت‌گیری و در نهایت از سطح مخزن پلیمری [۱] انجام شود. بنابراین، برای دستیابی به سطح استاندارد، باید تمهیدات ویژه‌ای به منظور کاهش تراوش بنزین از این نواحی اندیشیده شود.

یکی از راه‌های بهبود خواص نفوذناپذیری گاز در مواد پلیمری، اضافه کردن موادی با خاصیت سدگری گاز است. از این میان، افزودن مواد معدنی به ماتریس پلیمری به عنوان یکی از راه‌های مؤثر کاهش گازتراوایی در پلیمر شناخته می‌شود. افزودن ذرات در ابعاد میکرو (بیش از ۲۰٪ حجمی) گازتراوایی را کاهش و مدول کشسانی ماتریس را افزایش می‌دهد. اما از سوی دیگر، معمولاً با کاهش شدید سایر خواص از جمله انعطاف‌پذیری، چقرمگی و نیز افزایش وزن قطعه همراه است [۲،۳]. بنابراین، امروزه استفاده از ذرات با ابعاد نانو و تهیه نانوکامپوزیت پلیمری مورد توجه قرار گرفته است. زیرا، در نانوکامپوزیت‌ها افزودن مقادیر بسیار اندک از نانوذرات (کمتر از ۳٪ حجمی) می‌تواند اثر شایان توجهی بر خواص مختلف نانوکامپوزیت ایجاد کند [۴،۵]. دستیابی به تغییر قابل ملاحظه در خواص مدنظر از ماتریس پلیمری، به ساختار نانومقیاس ذرات افزوده شده بستگی دارد. از نانوذرات مناسب می‌توان به نانوسیلیکا، نانولوله کربن و نانوآک‌رس اشاره کرد [۶-۸]. همچنین، اخیراً نانوصفحه‌های گرافن نیز به عنوان نانوذره جدید با خواص عالی و منحصر به فرد معرفی شده‌اند که در واقع نانوذراتی دوبعدی با ضخامت در ابعاد نانو و خاصیت نشت‌ناپذیری هستند. اما، استفاده از آن‌ها در کاربردهای عملی هنوز مسئله چالش‌برانگیز است [۹].

به طور کلی عواملی که بر گازتراوایی اثر دارند، عبارت از مقدار بلورینگی پلیمر، وجود گروه‌های قطبی، فشردگی ساختار و نوع نانوذرات است. فاز بلوری می‌تواند به عنوان مانعی در برابر عبور مولکول‌های گاز عمل کند. بنابراین، با افزایش درصد بلورینگی، حل‌پذیری گاز در ماتریس پلیمری کاهش می‌یابد و گازتراوایی نیز کمتر می‌شود [۱۰]. درصد بلورینگی ممکن است، در اثر افزودن

نانوذرات تحت تأثیر قرار گیرد. اما، کاهش یا افزایش درصد بلورینگی به نوع نانوذرات و نحوه پراکنش آن‌ها در ماتریس بستگی دارد. درباره ایجاد گروه‌های قطبی می‌توان گفت، از آنجا که با اضافه شدن نانوذرات، ساختار شیمیایی پلی‌اتیلن پرچگالی (HDPE) تغییری نمی‌کند، فقط با اضافه شدن جزء سازگارکننده می‌توان مقدار گروه‌های قطبی موجود در سامانه را افزایش داد. همچنین، وجود سازگارکننده نقش بزرگی بر نحوه پراکنش نانوذرات در ماتریس دارد. نوع نانوذرات و شکل ظاهری آن‌ها عامل دیگری است که بر مقدار گازتراوایی مؤثر است. به عنوان مثال، نانوذرات کروی یا نانولوله‌های کربن اگرچه ممکن است، باعث کاهش تراوایی در نانوکامپوزیت شوند. اما، اثربخشی آن‌ها در مقایسه با نانوذرات صفحه‌ای بسیار کمتر است. Osman و همکاران [۳] مقدار تراوایی HDPE را در مجاورت پرکننده‌های مختلف شامل میکروذرات کلسیم کربنات (اصلاح شده و نشده) و نانوذرات مونت‌موریلونیت (OMMT) مقایسه کردند [۳]. آن‌ها مشاهده کردند، هیچ یک از این ذرات موجب هسته‌گذاری HDPE نشده و مقدار بلورینگی آن را تغییر نداده‌اند. گازتراوایی پلیمر نیز پس از افزوده شدن نانوذرات کروی کلسیم کربنات (با هر اندازه قطری) تغییری نکرده است. در حالی که با افزودن ۳٪ حجمی از OMMT ضریب تراوایی HDPE به مقدار ۳۵٪ کاهش یافته است. بنابراین، هرچه نانوذرات صفحه‌ای نسبت منظر بزرگ‌تری داشته باشند، اثر آن‌ها بر کاهش تراوایی بیشتر است. در صفحه‌های نانوآک‌رس، افزایش نسبت منظر ارتباط مستقیم با مقدار ورقه‌ای شدن آن‌ها دارد. با استفاده از تبادل یون‌های سدیم میان صفحه‌های نانوآک‌رس با مولکول‌های آلی مناسب، می‌توان فاصله میان صفحه‌ها را افزایش و قطبیت سطحی آن‌ها را کاهش داد تا پراکنش و ورقه‌ای شدن صفحه‌ها در ماتریس پلیمری بهبود یابد. از سوی دیگر، بررسی نانوکامپوزیت‌های با ماتریس HDPE، حتی برای نانوذراتی که با عوامل فعال غیرقطبی اصلاح سطحی شده بودند، نشان داد، پراکنش بهینه‌ای از نانوذرات حاصل نشده و کلوخه‌های بزرگ قابل تشخیص و ردیابی است [۱۱]. در نتیجه استفاده از جزء سازگارکننده ضروری است. از سازگارکننده‌های متداولی که معمولاً استفاده می‌شوند، می‌توان پلی‌اتیلن پیوندخورده با مالئیک انیدرید (PE-g-MA)، موم پلی‌اتیلن اکسیدشده و کوپلیمرهای اتیلن و آکریلیک اسید را نام برد [۱۲-۱۴].

در پژوهش Lotti و همکاران [۱۵] نانوکامپوزیت‌های HDPE و wt ۵٪ نانوکامپوزیت 20A (Cloisite 20A) در مجاورت wt ۱۵٪ سازگارکننده HDPE-g-MA به وسیله اکستروژن دوپیچی همسوگرد تهیه و خواص مکانیکی و گازتراوایی فیلم‌های دمشی آن‌ها بررسی

شد. تولید نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی اتیلن پرچگالی با خواص سدگری مناسب بدین دلیل اهمیت دارد که این مواد قابلیت کاربرد در ساخت مخزن‌های سوخت پلیمری تک‌لایه را دارند. زیرا همان‌طور که گفته شد، مخزن‌های سوخت پلیمری متداول شش‌لایه ساخته می‌شوند که دارای یک لایه پلی وینیل الکل (EVOH) و دو لایه چسب در اطراف آن هستند. به همین دلیل هزینه تولید بسیار زیادی دارند. بنابراین در حال حاضر، تولید ماده‌ایی که بتواند در ساخت مخزن‌های سوخت تک‌لایه استفاده شود، بسیار نو و مورد توجه بوده که در این پژوهش بررسی شده است

تجربی

مواد

پلی اتیلن پرچگالی استفاده شده MS 210 BN-NA محصول شرکت Total فرانسه با شاخص جریان مذاب $g/10min$ ۶ (kg ۲۱/۶ و $^{\circ}C$ ۱۹۰) بود. نانو خاک رس با نام تجاری کلویزیت 20A (Cloisite 20) از شرکت BYK آلمان خریداری شد. برای بهبود پخش نانو خاک رس در ماتریس پلیمری از سه نوع سازگارکننده مختلف استفاده شد. این سازگارکننده‌ها شامل پلی اتیلن مالئیک دار شده و موم پلی اتیلن اکسید شده بودند که خواص آن‌ها در **جدول ۱** آمده است. بدین ترتیب می‌توان اثر ساختار سازگارکننده و مشخصات فیزیکی آن را بر خواص گاز تراوایی نانوکامپوزیت‌ها بررسی کرد. پلی اتیلن مالئیک دار شده مصرفی دارای درصد زیادی گروه‌های مالئیک انیدرید پیوند خورده بر زنجیرهای LLDPE بود. موم‌های پلی اتیلن اکسید شده معمولاً با فرایند تخریب گرمایی یا شیمیایی پلی اتیلن با وزن مولکولی زیاد (بیش از $10^6 g/mol$) تولید می‌شوند. طی این فرایند افزون بر شکستن زنجیر و کاهش وزن مولکولی، گروه‌های کربوکسیلیک اسید روی زنجیر پلی اتیلن تشکیل می‌شوند. بنابراین قابلیت پخش در محیط‌های قطبی را پیدا می‌کنند. این موم‌ها معمولاً به عنوان روان کننده، در تهیه امولسیون‌ها و عامل پخش کننده رنگ دانه‌های رنگی یا پرکننده‌ها استفاده می‌شوند. در این پژوهش، دو موم پلی اتیلن اکسید شده با گرانشی و ارزش اسیدی مختلف به کار گرفته شد. طبق جدول ۱، موم Evonik با گرانشی بسیار کم در مقایسه با Honeywell ارزش اسیدی و در نتیجه مقدار اکسایش کمتری نیز دارد.

طراحی آزمون

در این پژوهش همان‌طور که شرح داده شد، برای بهبود خواص سدگری

شد. نتایج آزمون XRD نشان داد، شکل شناسی میان ورقه‌ای شده از نانوصفحه‌ها به دست آمده است. آزمون تراوایی اکسیژن و بخار آب نشان داد، تراوایی نانوکامپوزیت در مقایسه با HDPE خالص کاهش یافته است. مطالعه خواص مکانیکی فیلم نیز بیانگر افزایش مدول و کرنش شکست نانوکامپوزیت نسبت به نمونه خالص بود، اما تنش نهایی نانوکامپوزیت کاهش یافته بود.

Jacquelot و همکاران [۱۶] شکل شناسی و گاز تراوایی نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی اتیلن و نانوذرات مونت موریلونیت اصلاح شده را بررسی کردند. نانوکامپوزیت‌ها با روش آمیخته سازی مذاب در اکسترودر دویچی همسوگرد در دمای $180^{\circ}C$ تهیه شدند. بر اساس نتایج، استفاده از ۱۰ wt% سازگارکننده پلی اتیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید (HDPE-g-MA) اثر مثبتی بر پراکنش نانوذرات نداشت. اما مقدار ۲۰ wt% پراکنش نانوذرات را بهبود داد و باعث افزایش فاصله میان صفحه‌ها شد. نتایج آزمون گاز تراوایی نشان داد، وجود OMMT گاز تراوایی را کاهش می‌دهد و با افزایش مقدار آن، کاهش بیشتری در گاز تراوایی دیده می‌شود. از سوی دیگر، مطالعه نوع سازگارکننده مشخص کرد، موم اکسید شده در کاهش مقدار گاز تراوایی نانوکامپوزیت‌های دارای ۵٪ وزنی نانوذرات مؤثرتر از سازگارکننده HDPE-g-MA عمل کرده است. Marini و همکاران [۱۷] نانوکامپوزیت‌های HDPE با ۵ wt% نانو خاک‌های رس کلویزیت 30B یا 15A و ۱۵ wt% سازگارکننده اتیلن وینیل استات (EVA) را به وسیله اکسترودر دویچی همسوگرد تهیه کردند. نانوکامپوزیت‌های دارای کلویزیت 15A شکل شناسی بهتری نشان دادند. اما، تراوایی نانوکامپوزیت‌ها نسبت به HDPE خالص بیشتر بود که دلیل آن می‌تواند تشکیل شکل شناسی دوفازی از HDPE و فاز EVA -نانو خاک رس باشد.

در پژوهش حاضر، نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن پرچگالی-نانو خاک رس در مجاورت سازگارکننده‌های مختلف با روش آمیخته سازی مذاب تهیه شدند. اثر مقدار نانو خاک رس، مقدار و نوع سازگارکننده و شرایط فرایند، با روش طراحی آزمون سطح پاسخ بررسی و نمونه بهینه بر اساس کمترین مقدار گاز تراوایی و بهترین خواص ضربه و شاخص جریان مذاب تعیین شد. سازگارکننده‌های استفاده شده، شامل پلی اتیلن مالئیک دار شده و دو نوع موم پلی اتیلن اکسید شده با گرانشی‌های مختلف بودند. در واقع، در این پژوهش نشان داده شد، ساختار و نوع سازگارکننده تا چه مقدار می‌تواند بر خواص بعدی نانوکامپوزیت اثرگذار باشد. افزون بر این، نقش عوامل مؤثر بر نحوه پراکنش نانوذرات، برهم کنش آن‌ها با ماتریس و خواص نهایی نانوکامپوزیت مطالعه و فرمول بندی نانوکامپوزیت بهینه سازی

جدول ۱- انواع سازگارکننده های استفاده شده و خواص آنها.

Table 1. Different types of compatibilizer and their properties.

Compatibilizer	Producer	Density (g/cm ³)	Viscosity at 60°C (mPa.s)
Maleic anhydride grafted polyethylene (ADMER GT6E)*	Mitsui Chemicals	0.924	-
Oxidized polyethylene wax (AC316)	Honeywell, USA	0.98	8500
Oxidized polyethylene wax (Tegomer E525)	Evonik, Germany	-	200

* MFI: 1.1 g/10min

قرار داشت. برای اندازه گیری مقدار تراوایی از دستگاه گازتراوای اکسیژن GDP-C ساخت شرکت Brugger آلمان استفاده شد. آزمون ها مطابق با استاندارد ASTM D1434 در شرایط دمایی $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ، درون خشکانه یا در مجاورت کلسیم کلرید به مدت ۳ h انجام شد. مقدار تراوایی نمونه های فیلم با اندازه گیری تغییرات فشار محاسبه شد. سرعت عبور گاز اکسیژن از فیلم (oxygen transmission rate, OTR) نیز اندازه گیری و گزارش شد.

اندازه گیری شاخص جریان مذاب نمونه ها با دستگاه Zwick Roell 4100 در شرایط 190°C و وزنه $21/6 \text{ kg}$ انجام شد. استحکام ضربه ای نمونه ها با دستگاه Zwick مطابق با استاندارد ASTM D256 تعیین شد. برای بررسی نحوه پراکنش نانوذرات خاک رس در ماتریس پلیمری، آزمون پراش پرتو X با زاویه کوچک (SAXS) به کار گرفته شد. از دستگاه Hecus S3-MICROpix ساخت اتریش با لوله آندی مس (λ برابر 0.154 nm)، ولتاژ 50 kV و جریان 1 mA استفاده شد. طیف نمونه ها درون دستگاه تا زاویه 8° بررسی شد.

نتایج و بحث

از آنجا که هدف اصلی این مقاله بررسی گازتراوایی و کاهش مقدار آن در پلیمر HDPE بود، آزمون گازتراوایی روی تمام ۴۵ نمونه حاصل از طراحی آزمون انجام شد. همچنین برای مقایسه بهتر، این

HDPE در برابر گازها از روش تهیه نانوکامپوزیت استفاده شد. اما عامل های مختلفی بر خواص تراوایی نانوکامپوزیت حاصل مؤثرند. این عامل ها که هر یک دارای سه سطح تغییر بودند، در چهار گروه مختلف دسته بندی شده و در **جدول ۲** فهرست شدند. انتخاب سطوح تغییرات عامل ها، براساس اطلاعاتی انجام شد که از مرور پژوهش های مشابه به دست آمده بود. از مدل Box-Behnken برای طراحی آزمون استفاده شد. برای تحلیل نتایج، نرم افزار Design Expert 7.0 به کار گرفته شد. براساس طراحی آزمون با سه متغیر عددی و کیفی مشخص شد، ۴۵ آزمون باید انجام شود. در واقع، سرعت پیچ بیانگر شرایط فرایند است. زیرا، بر زمان اختلاط و شدت برش وارد شده بر مواد اثرگذار است.

دستگاه ها و روش ها

برای تهیه نانوکامپوزیت های پلیمری پلی اتیلن-سازگارکننده-نانو خاک رس، از اکسترودر دویچی Brabender مدل WTH55 ساخت آلمان با چرخانه نوع غلتکی، ۶ ناحیه گرمایی (180°C – 200°C) و L/D برابر ۴۰ استفاده شد. نمونه ها بر اساس فرمول بندی به دست آمده از طراحی آزمون تهیه شدند. برای انجام آزمون گازتراوایی، نیاز بود که نمونه ها به شکل فیلم نازک با ضخامت حدود $100 \mu\text{m}$ درآیند. بدین ترتیب در مرحله دوم، آمیخته های تهیه شده با فرایند فیلم دمش به کمک دستگاه Brabender با نسبت دمش (BUR) برابر با ۲:۱ و نسبت کشش (DDR) ۱۲:۱ به شکل فیلم درآمدند. شرایط عملیاتی برای تمام نمونه ها یکسان بود و ضخامت فیلم های به دست آمده در محدوده $10 \pm 100 \mu\text{m}$

جدول ۲- متغیرهای مستقل و سطوح تغییرات آنها در طراحی آزمون.

Table 2. Independent variables and their variation levels in experimental design.

Parameters	Level 1	Level 2	Level 3
Nanoclay content (wt%)	2	6	10
Compatibilizer content (wt%)	5	10	15
Screw speed (rpm)	40	80	120
Compatibilizer type	Evonik	Honeywell	PE-g-MA

امکان خیس شدن نانوذرات به وسیله موم کمتر می شود. در نتیجه، پراکنش مناسبی از نانوذرات در سرعت های زیاد پیچ های حاصل نمی شود و فقط تجمع از نانوذرات تشکیل شده که بخش بیرونی آن ها با موم Evonik خیس می شود. این موضوع موجب کاهش تراوایی این نمونه ها با افزایش سرعت پیچ می شود.

در نمونه دارای سازگارکننده Honeywell که در شکل ۱ (d, e و f) نشان داده شده است، اثر مقدار نانو خاک رس کاملاً مشهود است. به طوری که با افزایش آن، تراوایی اکسیژن به مقدار شایان توجهی کاهش یافت. از نتایج می توان دریافت، سازگارکننده Honeywell در مقدارهای کم نانو خاک رس کارایی مناسبی نداشت. در حالی که با افزایش آن تا ۱۰٪ wt مقدار تراوایی به یکباره کاهش شدیدی نشان داد و به حداقل مقدار ($34 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$) رسید. در نمونه دارای سازگارکننده PE-g-MA که در شکل ۱ (g, h و i) دیده می شود، نیز با افزایش مقدار نانو خاک رس تراوایی کاهش یافت. اما مقدار کاهش آن در مقایسه با Honeywell کمتر بود. کمترین مقدار تراوایی در ناحیه آبی رنگ به ۵-۱۰٪ wt مقدار سازگارکننده و سرعت پیچ ۶۰-۱۲۰ rpm مربوط بود. بنابراین در این سازگارکننده، شرایط فرایند شدیدتر و مقدارهای کمتری از سازگارکننده مناسب بود.

مدل های نظری درباره نفوذ گاز در محیط های کامپوزیتی دارای پرکننده های صفحه ای پیشنهاد کردند که فاصله مشخصه میان ذرات، کنترل کننده خواص سدگری است [۱۹]. در واقع، دو محدوده غلظت مختلف از پرکننده، رفتار تراوایی کاملاً متفاوتی را نشان می دهند. بدین ترتیب که در حالت غلظت رقیق از پرکننده، فاصله میان صفحه ها بسیار بزرگتر از شعاع آن ها (R) و کسر حجمی آن ها بسیار کوچک تر از ۱ است. در اینجا صفحه های نانوذره در نفوذ مولکول های حل شونده نقشی ندارند، بلکه نقش آن ها با مدل مسیر پر پیچ و خم توصیف می شود که Nielsen پیشنهاد داده است [۲۰]. در غلظت های نیمه رقیق اگرچه کسر حجمی پرکننده هنوز کوچک تر از ۱ بوده اما فاصله میان صفحه ها قابل مقایسه یا تقریباً برابر با R است. در اینجا فیزیک مولکول حل شونده به طور مؤثری با تغییر مسیرهایی کنترل می شود که در اثر برخورد با صفحه ها پیدا می کند. بنابراین، مقدار نفوذ کلی نانوکامپوزیت کاهش می یابد [۱۹]. این تغییرات در مقدار نفوذ در غلظت های نیمه رقیق با مدل پیشنهادی Cussler به خوبی توصیف می شود [۲۱، ۲۲].

افزایش خواص سدگری نانوکامپوزیت های پلیمری، حاصل کاهش حل پذیری و نفوذ بوده که در نهایت به معنی کاهش تراوایی است. در مقدارهای زیاد نانو خاک رس، سازگارکننده Honeywell بهترین عملکرد را در کاهش تراوایی نشان داد که می تواند به دلیل

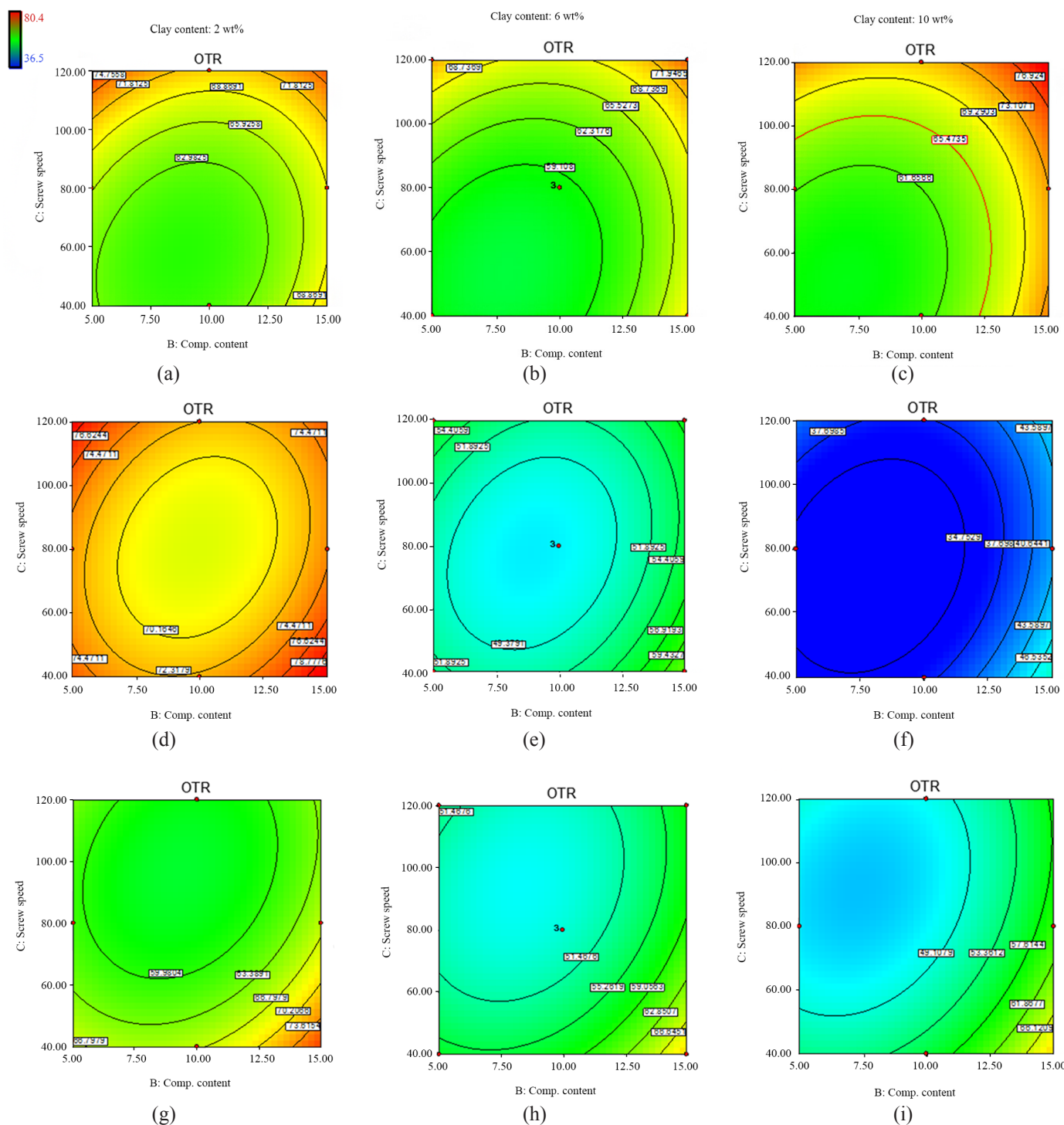
آزمون روی فیلم HDPE خالص نیز انجام شد و مقدار گاز تراوایی آن $80/1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$ به دست آمد. برای بررسی دقیق تر نتایج آزمون تراوایی، بررسی های آماری با نرم افزار Design Expert انجام شد که در ادامه نمودارهای حاصل در دسته بندی های مختلف ارائه شده است.

اثر مقدار نانو خاک رس

برای بررسی اثر مقدار نانو خاک رس در مجاورت سازگارکننده های مختلف، نمودارهای دوبعدی رسم شده و اثر متقابل متغیرها روی پاسخ نهایی (مقدار تراوایی) بررسی شد. در شکل ۱ (a, b و c) نمودارهای مربوط به سازگارکننده مومی Evonik نشان داده شده است به طور کلی، مقدار تراوایی این نوع فیلم ها در محدوده متوسط تا ضعیف ($55-77 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$) قرار داشت. همان طور که دیده می شود، در این نمونه ها با افزایش مقدار نانو خاک رس تفاوت زیادی در مقدار تراوایی رخ نمی دهد و رنگ نمودارهای دوبعدی تقریباً ثابت است. در حقیقت، وجود نانو خاک رس در ماتریس پلیمری، می تواند زمینه ساز دو اثر متفاوت روی گاز تراوایی باشد که در خلاف جهت یکدیگر عمل می کنند. از یک سو، نانو خاک رس به طور ذاتی عبورناپذیر است و با ایجاد مسیرهای پر پیچ و خم برای حل شونده موجب کاهش تراوایی می شود. در نتیجه، افزایش مقدار نانو خاک رس موجب کاهش تراوایی می شود. از سوی دیگر با افزایش مقدار نانو خاک رس، صفحه های نانو خاک رس در ماتریس پلیمر و در نواحی بی شکل نفوذ کرده و فضاهایی در ساختار پلیمر ایجاد می کنند. فضاهای خالی ایجاد شده سبب افزایش مقدار گاز تراوایی می شوند. به نظر می رسد، در نمونه های دارای سازگارکننده Evonik، این دو اثر یکدیگر را خنثی می کنند. در نهایت، تراوایی نمونه ها با افزایش مقدار نانو خاک رس تغییر محسوسی نشان نداد. دلیل آن می تواند وزن مولکولی بسیار کم این سازگارکننده و رفتار نرم کنندگی آن باشد که این رفتار پیش تر در نانوکامپوزیت های نشاسته-نانو خاک رس دارای گلیسرول نیز دیده شد [۱۸]. گفتنی است، در نمونه های دارای این سازگارکننده، با افزایش مقدار سازگارکننده و ازدیاد سرعت اکسترودر تراوایی افزایش یافته است. همان طور که اشاره شد، این موم دارای گرانیوی $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ و در نتیجه وزن مولکولی بسیار کم است که می تواند در مقدارهای زیاد به عنوان نرم کننده عمل کند و تحرک زنجیرهای پلیمر را افزایش دهد. بنابراین موجب آسانی نفوذ مولکول های گاز و عبور آن ها از میان نانوکامپوزیت می شود. از سوی دیگر، در سرعت های بیشتر اکسترودر (120 rpm) و شرایط فرایند شدید، ذرات موم بلافاصله پس از ورود به اکسترودر ذوب شده و

مقدارهای کم نانوآک‌رس که فاصله میان صفحه‌ها از شعاع آن‌ها بسیار بزرگ‌تر بوده و نقش آن‌ها فقط ایجاد مسیر پر پیچ‌وخم برای

عملکرد مناسب آن در پراکنش نانوذرات و در نتیجه کاهش فاصله میان صفحه‌های نانوآک‌رس و ضریب نفوذ باشد. در حالی که در



شکل ۱- نمودارهای دوعبده نشانگر اثر مقدار نانوآک‌رس بر گازتراوایی نانوکامپوزیت‌های دارای سازگارکننده: (a)، (b)، (c) Evonik، (d)، (e)، (f) Honeywell و (g)، (h)، (i) PE-g-MA.

Fig. 1. The contour plots showing the effect of nanoclay content on the gas permeability of nanocomposites containing compatibilizer: (a), (b), (c) Evonik, (d), (e), (f) Honeywell, and (g), (h), (i) PE-g-MA.

شایان توجهی افزایش یافت. همان‌طور که پیش‌تر نیز نتیجه‌گیری شده بود، در مقدارهای زیاد سازگارکننده، احتمال تشکیل فازهای جدا از سازگارکننده و نیز افزایش حجم آزاد در سامانه وجود دارد که موجب افزایش تراوایی می‌شود. با وجود این، در مقدار وزنی مزبور نیز، Honeywell بهترین عملکرد را در میان سازگارکننده‌های مختلف داشته است.

برای مقایسه بیشتر نوع سازگارکننده، از نمودارهای کمکی برای تحلیل نتایج به کمک نرم‌افزار Design Expert، استفاده شد که در **شکل ۴** آمده است. در این شکل نمودارهای مقدار تراوایی برحسب نوع سازگارکننده (در مقدار ۱۰٪ wt) برای سرعت پیچ‌ها و مقدارهای مختلف نانو خاک رس نشان داده شده است. مطابق شکل ۴ (a، b و c) در ۲٪ wt نانو خاک رس، Honeywell بیشترین مقدار تراوایی را داشت، در حالی که با افزایش سرعت اکسترودر تا ۱۲۰ rpm، کمترین مقدار تراوایی به سازگارکننده PE-g-MA مربوط بود. بنابراین به نظر می‌رسد، در مقادیر کم نانو خاک رس، PE-g-MA بهترین سازگارکننده بود که دلیل آن همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، فاصله زیاد میان صفحه‌ها و نقش نرم‌کنندگی سازگارکننده‌های مومی است. مطابق شکل ۴ (d، e و f) در ۶٪ wt نانو خاک رس و در سرعت‌های کم اکسترودر، عملکرد هر سه سازگارکننده شبیه یکدیگر بود، اگرچه Honeywell تا حدودی بهتر عمل کرده است. به‌طور مشابه با حالت قبل، با افزایش شدت شرایط فرایند، کمترین مقدار تراوایی به PE-g-MA مربوط بود. بنابراین می‌توان گفت، در درصدهای میانی از نانو خاک رس نیز بهتر است که از سازگارکننده PE-g-MA و شرایط فرایند شدید استفاده شود. اما در ۱۰٪ wt نانو خاک رس در شکل ۴ (g، h و i)، در تمام شرایط فرایند، سازگارکننده Honeywell بهترین عملکرد را نشان داد. زیرا در مقدارهای زیاد نانو خاک رس، ضریب نفوذ مولکول‌های گاز به‌شدت تحت تاثیر قرار می‌گیرد و بر ضریب حل‌پذیری غلبه می‌کند، در نتیجه گاز تراوایی که برآیند این دو است، کاهش نشان می‌دهد.

بهینه‌سازی آماری بر اساس کمینه‌سازی تراوایی

در نرم‌افزار Design Expert این امکان وجود دارد که بر اساس معیارهای مختلف، نقاط یا مناطق بهینه نمودارهای رسم‌شده مشخص شود. بدین معنی که محدوده مناسب چهار عامل متغیری معرفی می‌شود که در زمان طراحی آزمون در نظر گرفته شده بودند. در این پژوهش انتظار بود، نمونه بهینه، نمونه با حداقل مقدار تراوایی و نیز استحکام ضربه‌ای و شاخص مذاب مناسب باشد. در **شکل ۵** (a، b و c)، نمودارهای بهینه‌شده سازگارکننده Evonik در سرعت‌های مختلف

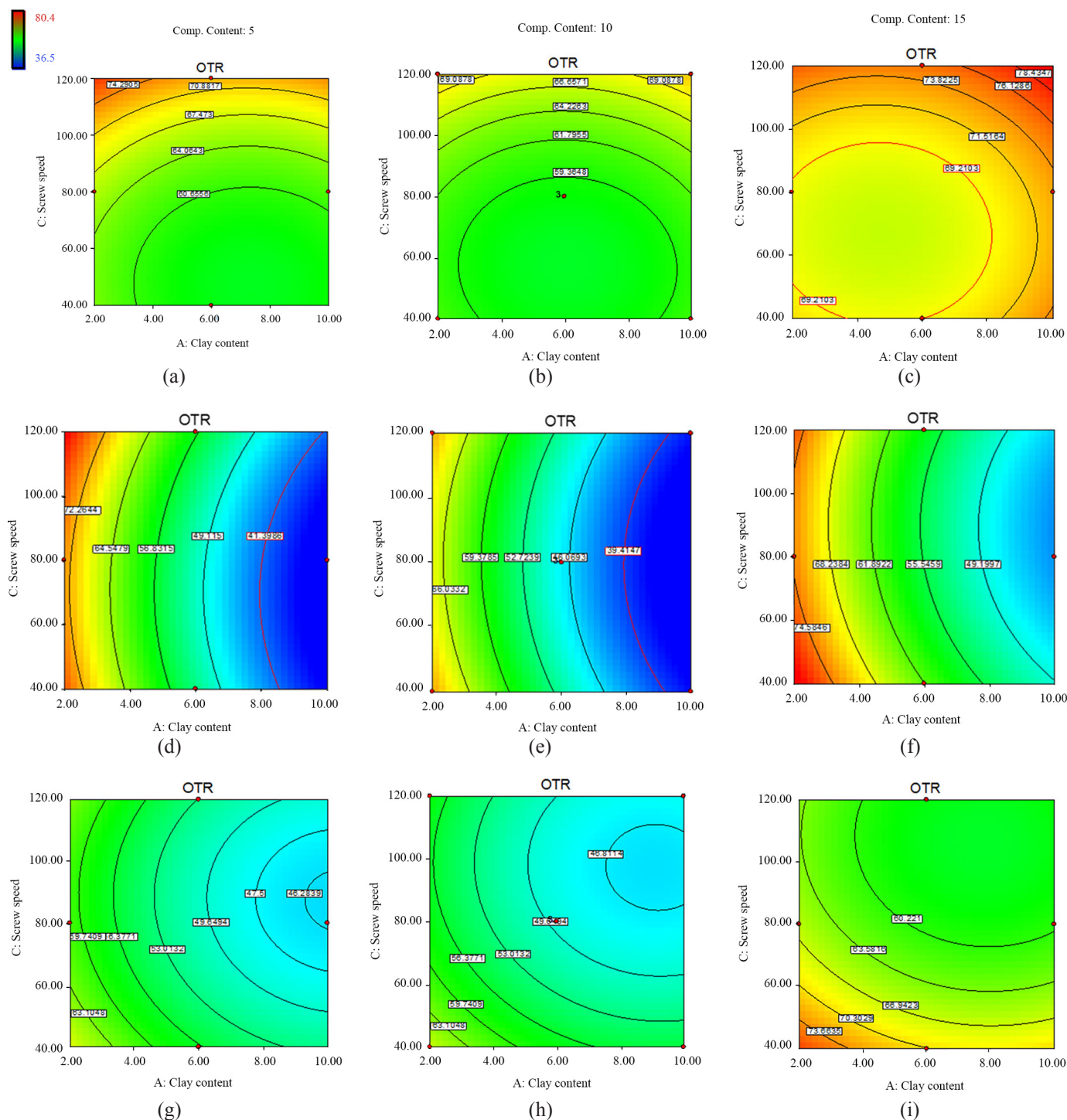
مولکول‌های گاز است، این سازگارکننده به دلیل وزن مولکولی کمتر، نقش نرم‌کنندگی بیشتری نسبت به PE-g-MA نشان داد. بنابراین، افزایش تحرک زنجیرهای پلیمر و حل‌پذیری مولکول‌های گاز موجب افزایش تراوایی شد. گفتنی است، از میان نمونه‌های مختلف، بیشترین مقدار تراوایی مربوط به نمونه‌های دارای ۲٪ wt نانو خاک رس بود که نمونه‌های قابل قبولی به‌شمار نمی‌آیند.

اثر مقدار سازگارکننده

به‌منظور بررسی اثر مقدار سه نوع سازگارکننده مختلف، در **شکل ۲** (a، b و c)، نمودارهای تحلیلی تراوایی مربوط به Evonik در مقدارهای مختلف نشان داده شده است. از این شکل می‌توان دریافت، کارایی این سازگارکننده به‌طور کلی اندک است. دلیل آن می‌تواند گرانی بسیار کم و نقش نرم‌کنندگی آن باشد که موجب افزایش حل‌پذیری مولکول‌های گاز می‌شود. همچنین نکته شایان توجه دیگر اینکه افزایش مقدار سازگارکننده به ۱۵٪ wt موجب افزایش نامطلوب تراوایی شده است. نتایج تراوایی نمونه‌های دارای مقدارهای مختلف از سازگارکننده Honeywell نیز در شکل ۲ (d، e و f) آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود. در این سازگارکننده نیز افزایش مقدار تا ۱۵٪ wt موجب افزایش شایان توجه تراوایی شد. افزون بر این، سازگارکننده مزبور در مقدار ۲٪ wt نانو خاک رس عملکرد مناسبی نشان داد که در بخش پیشین بررسی شد. در بررسی اثر مقدار سازگارکننده PE-g-MA در شکل ۲ (g، h و i) دیده شد که مقدارهای ۵ و ۱۰٪ wt مناسب‌تر هستند. به‌طور مشابه با دو سازگارکننده پیشین، افزایش مقدار تا ۱۵٪ wt موجب افزایش تراوایی شد. دلیل آن می‌تواند جدایی فاز سازگارکننده در مقدارهای زیاد باشد که موجب ایجاد نقاط نقص شده و از این نقاط گاز تراوایی به مقدار بیشتری انجام می‌شود [۱۷].

اثر نوع سازگارکننده

در این بخش، سه نوع سازگارکننده مختلف در مقدارهای یکسان مقایسه شدند. مطابق **شکل ۳** (a، b و c) در مقدار ۵٪ wt سازگارکننده‌ها، Honeywell بهترین عملکرد را نشان داد. پس از آن، PE-g-MA سازگارکننده مناسبی بود. اما، Evonik ضعیف‌ترین سازگارکننده بود. با افزایش مقدار سازگارکننده به ۱۰٪ wt که در شکل ۳ (d، e و f) نشان داده شده است، نواحی قرمز رنگ نمودارها کمتر شد و بنابراین تراوایی کاهش یافت. ترتیب عملکرد مناسب سازگارکننده‌ها نیز همچون مقدار ۵٪ wt بود. در مقدار ۱۵٪ wt سازگارکننده مطابق شکل ۳ (g، h و i)، تراوایی تمام نمونه‌ها به‌طور



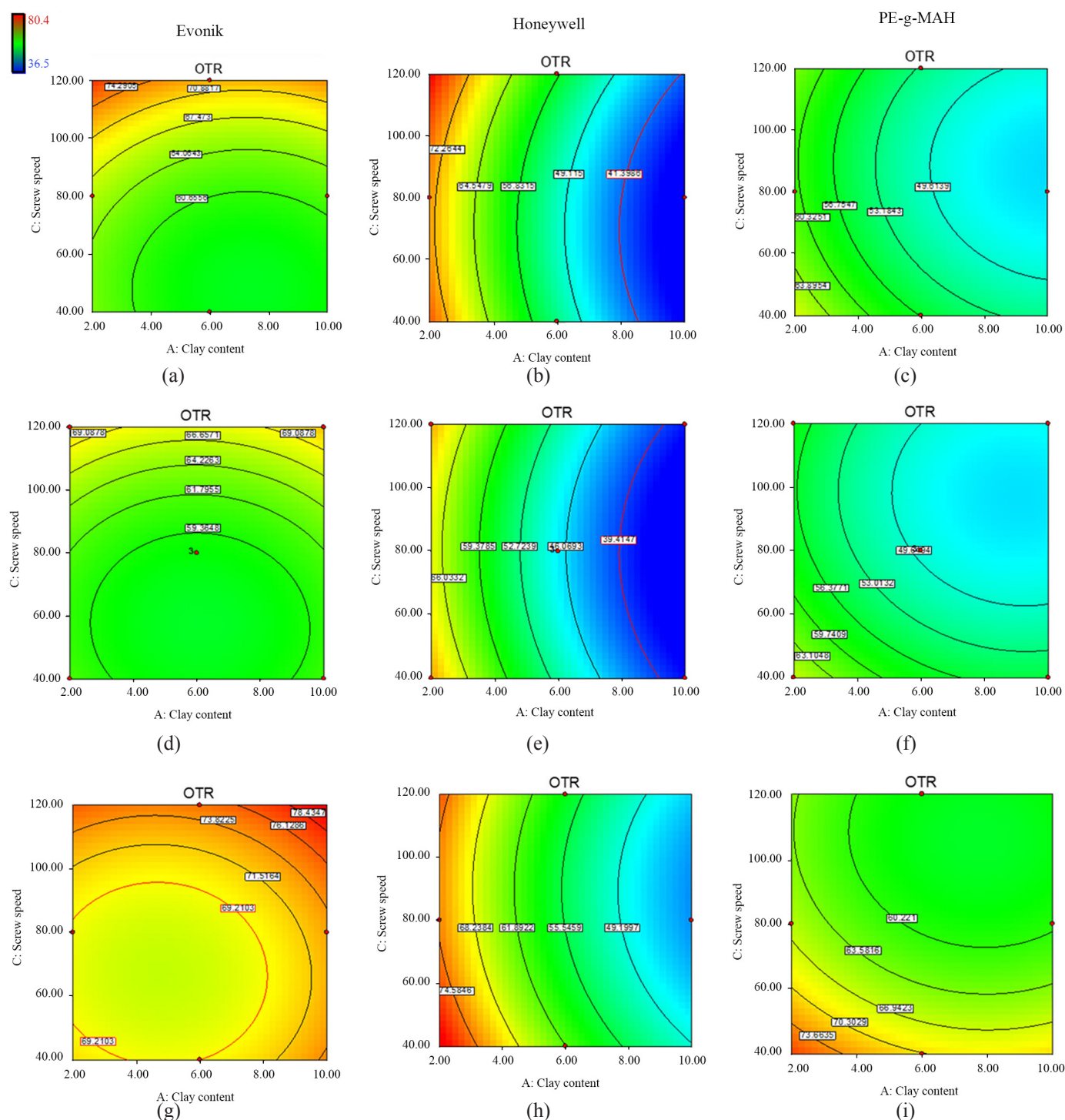
شکل ۲- نمودارهای دوبعدی نشانگر اثر مقدار سازگارکننده بر گازتراوایی نانوکامپوزیت‌های دارای سازگارکننده: (a)، (b)، (c) Evonik، (d)، (e)، (f) Honeywell و (g)، (h)، (i) PE-g-MA.

Fig. 1. The contour plots showing the effect of compatibilizer content on the gas permeability of nanocomposites containing compatibilizer: (a), (b), (c) Evonik، (d)، (e)، (f) Honeywell، and (g)، (h)، (i) PE-g-MA.

پیچ‌ها رسم و مشخص شد، مقدار مطلوبیت بسیار کمتر از ۱ است. را نشان می‌دهد. می‌توان دید، بیشترین مقدار مطلوبیت در بیشترین مقدار نانوآک‌کرس به‌دست آمد که ۱۰ wt% بود. اما، در این مقدار شکل ۵ (d، e و f) نمودارهای بهینه‌شده سازگارکننده Honeywell

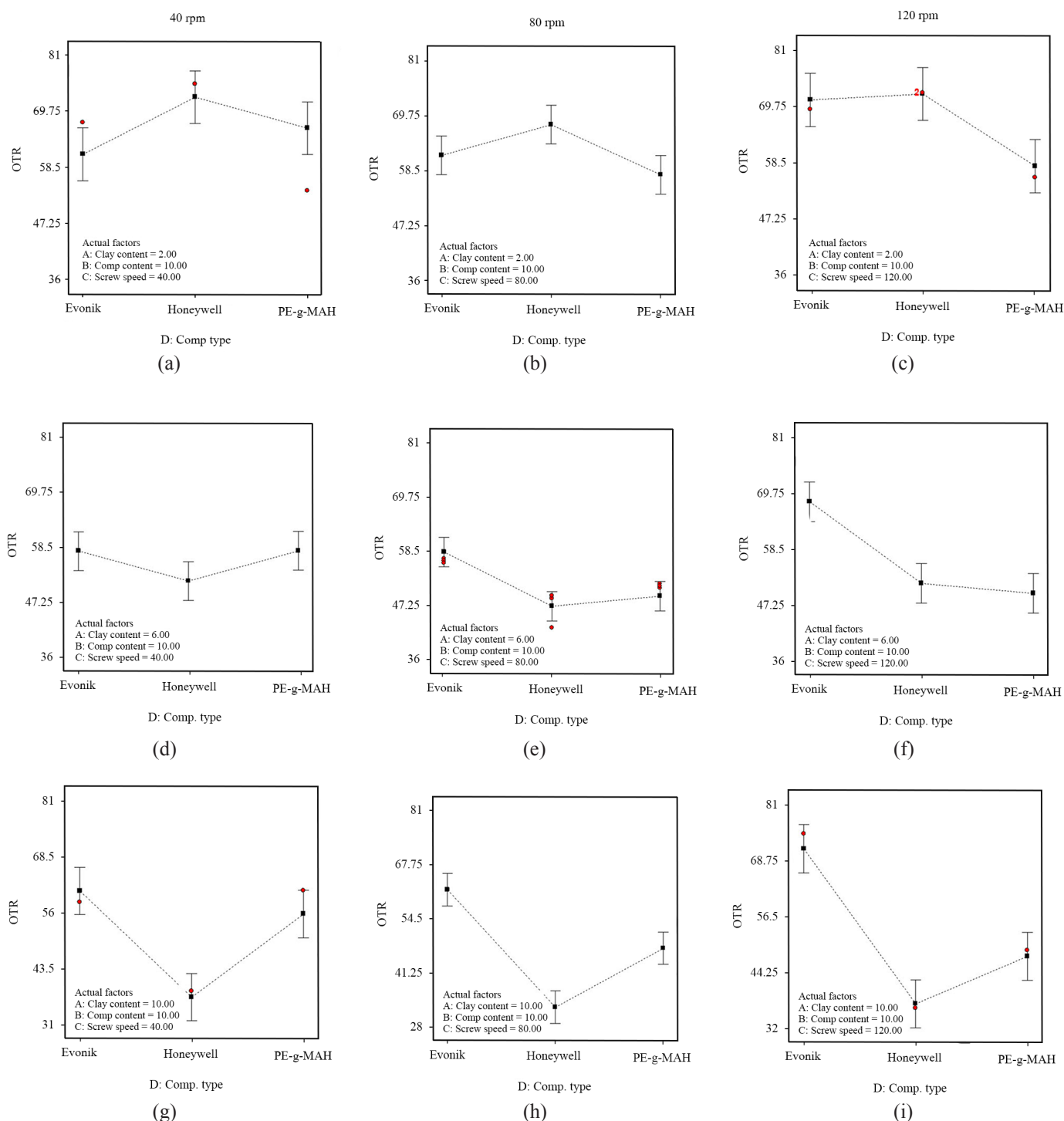
بنابراین، استحکام ضربه‌ای به مقدار زیادی کاهش می‌یابد که مطلوب نیست. افزون بر این، استفاده از ۱۰ wt% نانوخاک رس، از نظر

از نانوخاک رس، برخی صفحه‌ها به شکل کلوخه در ماتریس باقی می‌مانند و به عنوان نقاط ضعف و تمرکز تنش عمل می‌کنند.



شکل ۳- نمودارهای دوبعدی نشانگر اثر نوع سازگارکننده بر گازتراوایی نانوکامپوزیت‌های دارای سازگارکننده: (a), (b), (c) ۵ wt%, (d), (e), (f) ۱۰ wt%, (g), (h), (i) ۱۵ wt%.

Fig. 1. The contour plots showing the effect of compatibilizer type on the gas permeability of nanocomposites containing compatibilizer: (a), (b), (c) 5 wt%, (d), (e), (f) 10 wt%, and (g), (h), (i) 15 wt%.

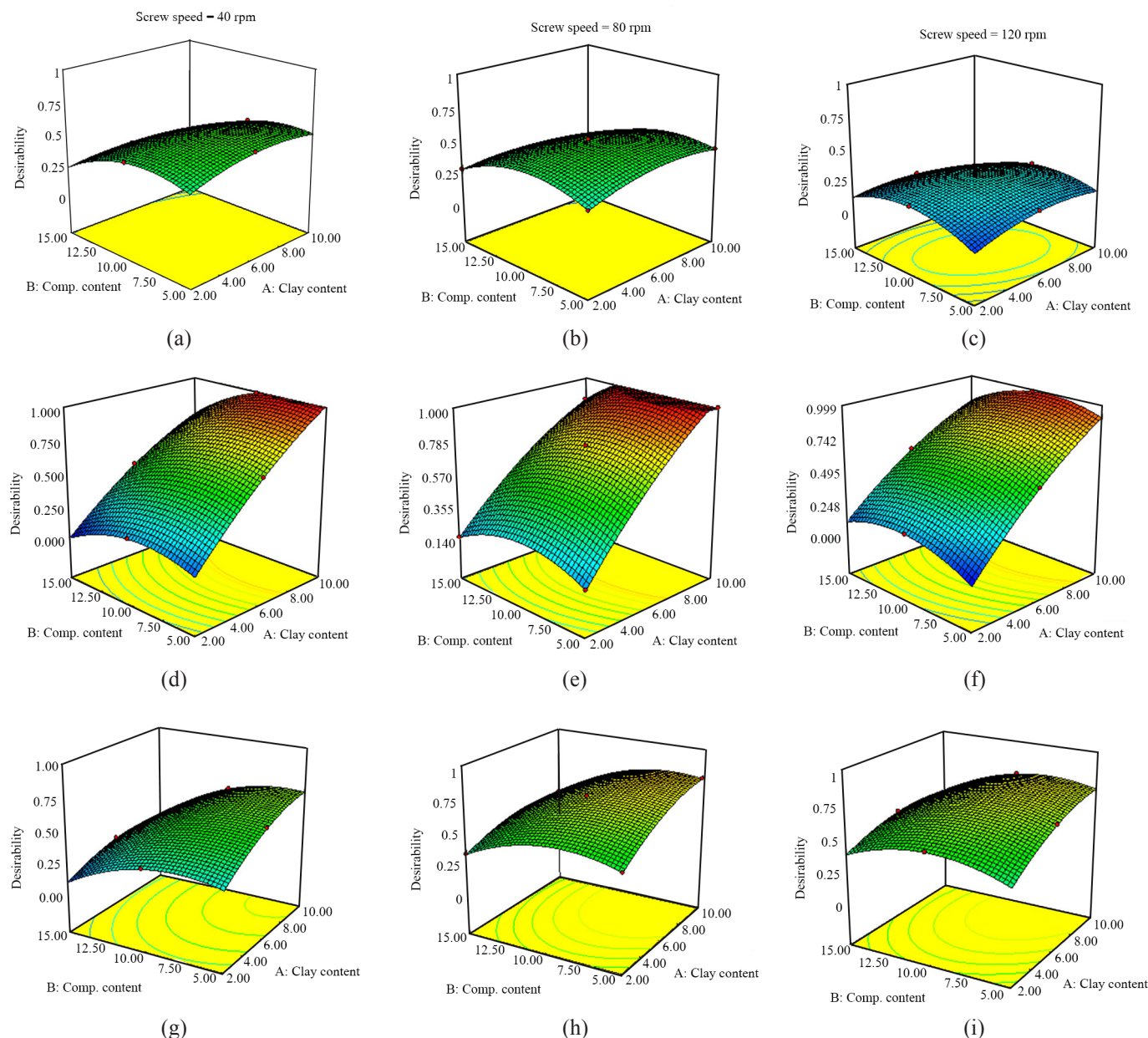


شکل ۴- نمودارهای تک‌عاملی سرعت عبور اکسیژن (OTR) نانوکامپوزیت‌های HDPE-نانوآک‌رس، برحسب نوع سازگارکننده (در مقدار ۱۰ wt%)، برای سرعت‌های پیچ و مقدارهای مختلف نانوآک‌رس: (a)، (b)، (c) ۲ wt%، (d)، (e)، (f) ۶ wt%، (g)، (h)، (i) ۱۰ wt%.

Fig. 4. The one factor plots of oxygen transmission rate (OTR) of HDPE/noclay nanocomposites versus the compatibilizer type (at 10 wt%) for different screw speed and nanoclay content: (a), (b), (c) 2 wt%, (d), (e), (f) 6 wt%, and (g), (h), (i) 10 wt%.

بهینه نانوآک‌رس و سازگارکننده به‌ترتیب در محدوده ۱۰-۸۴ wt% و بهینه‌سازی نمودارهای دارای

اقتصادی به‌صرفه نیست. همچنین بیشترین محدوده مطلوبیت ۱۰۰٪، در سرعت پیچ ۸۰ rpm به‌دست آمد. به‌طور کلی می‌توان گفت، مقدار



شکل ۵- نمودارهای بهینه‌سازی سطح سه‌بعدی برای گاز تراوایی نانوکامپوزیت‌های HDPE-نانو خاک رس در سرعت‌های پیچ مختلف و با سازگارکننده‌های متفاوت: (a), (b), (c) Evonik, (d), (e), (f) Honeywell, و (g), (h), (i) PE-g-MA.

Fig. 5. The 3D surface optimization plots for gas permeability of HDPE/clay nanocomposites at different screw speed and compatibilizer types: (a), (b), (c) Evonik, (d), (e), (f) Honeywell, and (g), (h), (i) PE-g-MA.

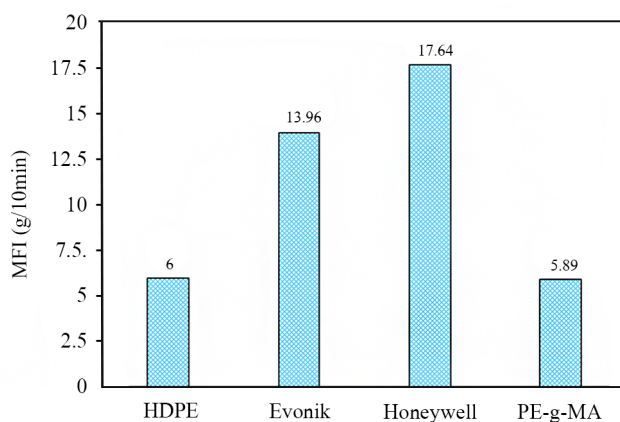
دارای ۹/۸۵ wt% نانو خاک رس و ۷/۳۶ wt% سازگارکننده بود. گفتنی است، برخلاف سازگارکننده Honeywell در این نمودارها بخش آبی رنگ که مطلوبیت بسیار کمی دارد (کمتر از ۲۰٪) به‌جز در سرعت ۴۰ rpm دیده نمی‌شود. بدین معنی که استفاده از این سازگارکننده می‌تواند در تمام ترکیب درصدها، مطلوبیت حداقلی را تأمین کند.

سازگارکننده PE-g-MA در شکل (g, h و i) نشان داده شده است. نمونه‌های دارای این سازگارکننده تراوایی بیشتری نسبت به موم Honeywell نشان دادند. در سرعت‌های کم، کارایی بسیار کمی از نمونه‌ها حاصل شد، به‌طوری که در تمام مقادیرهای سازگارکننده و نانو خاک رس، درصد مطلوبیت مقدار کمی بود. بهترین نمونه به‌دست‌آمده برای این سازگارکننده، با مقدار مطلوبیت ۸۱٪ نمونه

سازگارکننده برمی‌گردد که به‌دلیل گرانشی کم، نقش نرم‌کننده را ایفا می‌کند و موجب افزایش حل‌پذیری مولکول‌های گاز و در نتیجه کاهش خواص سدگری می‌شود.

شاخص جریان مذاب که بیانگر آسانی جریان مذاب پلیمرها و قالب‌گیری آن‌ها در زمان فرایندهای تزریق و اکستروژن است، برای پلیمر HDPE خالص و نانوکامپوزیت‌های دارای ۶ wt.% نانواکسید آلومینا و نانوکامپوزیت‌های دارای ۶ wt.% نانوکامپوزیت‌های مختلف در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، سازگارکننده موم Honeywell اگرچه مقدار تراوایی کمتری را نتیجه داد. اما شاخص جریان مذاب را به شدت افزایش داده و تقریباً سه برابر کرده است. شاخص جریان مذاب نمونه دارای سازگارکننده Evonik نیز بیشتر از دو برابر نمونه HDPE خالص است. بنابراین سازگارکننده‌های مومی در اینجا نیز نقش نرم‌کنندگی را نشان می‌دهند. افزون بر این، این احتمال وجود دارد که این سازگارکننده‌ها نقش سرکننده را نیز ایفا کند و از این راه موجب افزایش شاخص مذاب شده باشند. از میان نمونه‌های مختلف، نانوکامپوزیت دارای سازگارکننده PE-g-MA شاخص جریان مذاب تقریباً برابر با ماتریس خالص دارد. بنابراین، فرایندپذیری نانوکامپوزیت‌های دارای PE-g-MA شباهت بیشتری به پلیمر خالص داشته و بدین دلیل برتری دارد.

استحکام ضربه‌ای نانوکامپوزیت‌های تهیه‌شده در ترکیب درصد‌های میانی از نانوخاک‌رس و سازگارکننده نیز اندازه‌گیری شده و در شکل ۸ آمده است. از این شکل می‌توان دریافت، نانوکامپوزیت‌ها

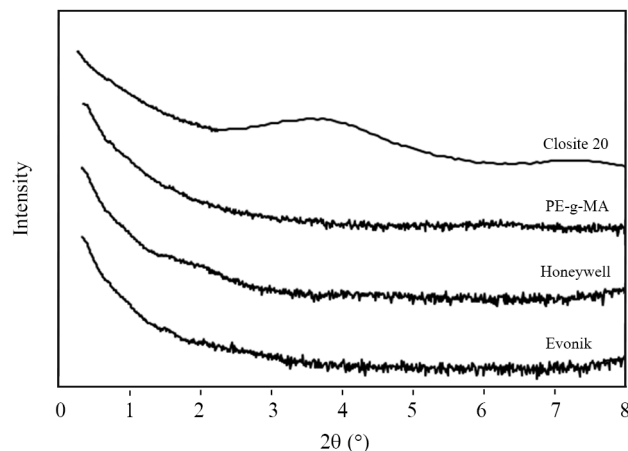


شکل ۷- شاخص جریان مذاب HDPE خالص و نانوکامپوزیت آن با ۶ wt.% نانوخاکرس و ۱۰ wt.% سازگارکننده‌های Honeywell و PE-g-MA.

Fig. 7. Melt flow index of neat HDPE and its nanocomposites with 6 wt% of nanoclay and 10 wt% of Honeywell or PE-g-MA compatibilizer.

بررسی سایر خواص نانوکامپوزیت‌ها

برای شناخت بهتر ساختار نانوکامپوزیت و بررسی تغییرات شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌ها با تغییر نوع سازگارکننده، باید از نحوه پراکنش صفحه‌های نانوخاک‌رس در ماتریس اطلاع داشت. پراکنش ذرات نانوخاک‌رس در نانوکامپوزیت‌ها به وسیله پراش پرتو X با زاویه کوچک (SAXS) مشخص می‌شود. نمودارهای SAXS نانوخاک‌رس خالص و نانوکامپوزیت‌های دارای درصدهای میانی از نانوخاک‌رس (۶٪wt) و سازگارکننده (۱۰٪wt)، در **شکل ۶** نشان داده شده است. در نانوخاک‌رس کلویزیت 20A خالص پیک مشخصه‌ای در ۲θ برابر ۳/۷۰ دیده می‌شود که بر اساس قانون Bragg بیانگر فاصله صفحه‌ها در d_{001} برابر ۲/۴۲ nm است. در هر سه نمونه نانوکامپوزیتی، هیچ پیک مشخصه‌ای دیده نشد. بنابراین می‌توان گفت، در این نانوکامپوزیت‌ها شکل‌شناسی کاملاً ورقه‌ای شده به دست آمده است. دلیل اصلی این رفتار می‌تواند سازگاری مناسب این نانوخاک‌رس با ماتریس HDPE و نیز نقش مؤثر سازگارکننده‌ها در بهبود پراکنش نانوذرات در ماتریس باشد [۲۳]. با بررسی شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌ها می‌توان دریافت، برای ایجاد خواص سدگری اگرچه دستیابی به شکل‌شناسی ورقه‌ای نانوذرات لازم است، اما به‌تنهایی کافی نیست. زیرا نانوکامپوزیت‌های دارای سازگارکننده Evonik، با وجود داشتن شکل‌شناسی ورقه‌ای خواص سدگری بسیار ضعیفی نشان دادند. دلیل آن همان‌طور که پیش‌تر توضیح داده شد، به خواص فیزیکی این



شکل ۶- الگوهای SAXS کلویزیت 20A خالص و نمونه‌های نانوکامپوزیتی دارای ۱۶wt% نانوخاک رس و ۱۰wt% سازگارکننده‌های PE-g-MA و Honeywell, Evonik.

Fig. 6. SAXS patterns of pristine Cloisite 20A and nanocomposite samples containing 6 wt% of nanoclay and 10 wt% of Evonik, Honeywell and PE-*g*-MA compatibilizers.

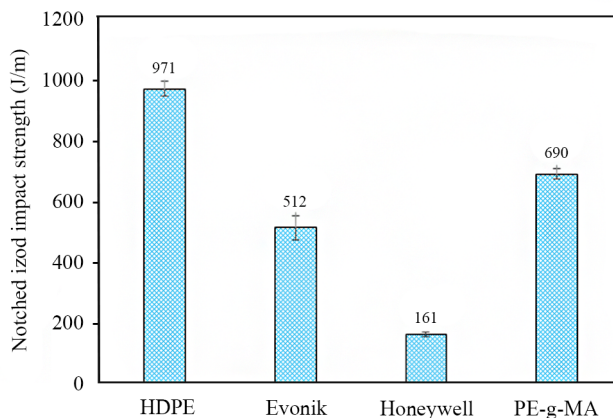
به نانوکامپوزیت دارای سازگارکننده‌های Honeywell و Evonik نشان داد. به‌طور کلی، اثر مثبت سازگارکننده PE-g-MA در استحکام ضربه‌ای نانوکامپوزیت را می‌توان به سازگاری بیشتر آن با ماتریس HDPE نسبت داد که در پژوهش‌های دیگری نیز دیده شده است [۲۴، ۲۵].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن پرچگالی-نانو خاک رس در مجاورت سازگارکننده‌های مختلف با روش آمیخته‌سازی مذاب تهیه و برای کاربرد در مخزن‌های سوخت پلیمری بررسی شدند. برای بهبود خواص گاز تراوایی، استحکام ضربه‌ای و شاخص جریان مذاب، بهینه‌سازی به کمک روش سطح پاسخ و با در نظر گرفتن چهار متغیر (مقدار نانو خاک رس و سازگارکننده، نوع سازگارکننده و سرعت پیچ اکسترودر) انجام شد. نتایج نشان داد، خواص فیزیکی و شیمیایی سازگارکننده بر خواص سدگری نانوکامپوزیت بسیار اثرگذار است. بدین ترتیب که موم‌های پلی‌اتیلن اکسید شده موجب پراکنش مناسب نانوذرات می‌شوند. اما به دلیل اختلاف وزن مولکولی زیاد با پلی‌اتیلن پرچگالی ممکن است، به عنوان نرم‌کننده عمل کنند و حل‌پذیری گاز را افزایش دهند. مشخص شد، مقدار تراوایی نمونه بهینه با ۱۰ wt% ۶ نانوخاک رس کلویزیت 20A و ۱۰ wt% سازگارکننده پلی‌اتیلن مالئیک دار شده نسبت به پلی‌اتیلن پرچگالی خالص، ۳۶٪ کمتر بود. استحکام ضربه‌ای این نمونه ۶۹۰ J/m به دست آمد که کاهش کمی نسبت به پلی‌اتیلن خالص نشان داد. همچنین، شاخص مذاب این نمونه تقریباً برابر با پلی‌اتیلن خالص بود که ضامن شرایط فرایند یکسان با ماتریس خالص است. نتایج آزمون XRD نشان داد، وجود سازگارکننده PE-g-MA موجب شده که صفحه‌های نانوخاک رس کاملاً ورقه‌ای شده و پراکنش مناسبی در ماتریس داشته باشند.

مراجع

- Honaker K.T., *Multifunctional Polymer Nanocomposites Through the Addition of Graphene Nanoplatelets and Their Uses in Automotive Fuel Tanks*, PhD Thesis, Chemical Engineering Department, Michigan State University, USA, 2017.
- Adak B., Joshi M., and Butola B.S., Polyurethane/Clay Nanocomposites with Improved Helium Gas Barrier and Mechanical Properties: Direct Versus Master-Batch Melt Mixing Route, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 46422, 2018.
- Osman M.A. and Atallah A., High-Density Polyethylene Micro- and Nanocomposites: Effect of Particle Shape, Size and Surface Treatment on Polymer Crystallinity and Gas Permeability, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1540-1544, 2004.
- Guo Y., Yang K., Zuo X., Xue Y., Marmorat C., Liub Y.,



شکل ۸- استحکام ضربه‌ای Izod شکاف دار HDPE خالص و نانوکامپوزیت‌های آن با ۶ wt% نانو خاک رس و ۱۰ wt% سازگارکننده‌های Evonik، Honeywell و PE-g-MA.

Fig. 8. Notched Izod impact strength of neat HDPE and its nanocomposites with 6 wt% of nanoclay and 10 wt% of Evonik, Honeywell and PE-g-MA compatibilizers.

استحکام ضربه‌ای کمتری نسبت به پلیمر خالص دارند. زیرا، در نانوکامپوزیت‌ها نیروی وارد شده هنگام آزمون ضربه بسیار سریع‌تر از مدت زمان لازم برای تحرک زنجیرهای پلیمر و آسایش آن‌هاست. افزون بر این، نانوذرات موجود در ماتریس می‌توانند تنش داخلی تولید کنند و موجب تشکیل ترک‌های ریز شوند. هنگامی که تنش خارجی به نانوکامپوزیت وارد می‌شود، تنش تولید شده در لبه نانوخاک رس ارتباط مستقیم با نسبت منظر آن دارد [۴]. بنابراین هر چقدر ساختار ذرات نانوخاک رس به سمت ورقه‌ای شدن پیش برود، استحکام ضربه‌ای بیشتر کاهش می‌یابد. اما آنچه شایان توجه است، اینکه سازگارکننده PE-g-MA عملکرد بسیار بهتری نسبت به موهای Honeywell و Evonik داشته است. زیرا هر سه نمونه دارای مقدار یکسانی از نانوخاک رس و سازگارکننده بودند. اما نانوکامپوزیت دارای PE-g-MA استحکام ضربه‌ای به ترتیب ۴/۳ و ۱/۳ برابر نسبت

- Chang C.C., and Rafailovich M.H., Effects of Clay Platelets and Natural Nanotubes on Mechanical Properties and Gas Permeability of Poly(lactic acid) Nanocomposites, *Polymer*, **83**, 246-259, 2016.
5. Khalaj M.J., Ahmadi H., Lesankhosh R., and Khalaj G., Study of Physical and Mechanical Properties of Polypropylene Nanocomposites for Food Packaging Application: Nano-clay Modified with Iron Nanoparticles, *Trends Food Sci. Technol.*, **51**, 41-48, 2016.
 6. Jeziórska R., Świercz-Motysia, B., Zielecka M., Szadkowska A., and Studziński M., Structure and Mechanical Properties of Low-Density Polyethylene/Spherical Silica Nanocomposites Prepared by Melt Mixing: The Joint Action of Silica's Size, Functionality, and Compatibilizer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 4326-4337, 2012.
 7. Ko J. and Chang J., Properties of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene Nanocomposite Films Containing Different Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 2168-2178, 2009.
 8. Lee J.H., Jung D., Hong C.E., Rhee K.Y., and Advani S.G., Properties of Polyethylene-Layered Silicate Nanocomposites Prepared by Melt Intercalation with a PP-g-MA Compatibilizer, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 1996-2002, 2005.
 9. Checchetto R., Miotello A., Nicolais L., and Carotenuto G., Gas Transport Through Nanocomposite Membrane Composed by Polyethylene with Dispersed Graphite Nanoplatelets, *J. Membr. Sci.*, **463**, 196-204, 2014.
 10. Adelnia H., Bidsorkhi H. C., Ismail A.F., and Matsuura T., Gas Permeability and Permselectivity Properties of Ethylene Vinyl Acetate/Sepiolite Mixed Matrix Membranes, *Sep. Purif. Technol.*, **146**, 351-357, 2015.
 11. Chrissafis K., Paraskevopoulos K.M., Tsiaoussis I., and Bikiaris D., Comparative Study of the Effect of Different Nanoparticles on the Mechanical Properties, Permeability, and Thermal Degradation Mechanism of HDPE, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 1606-1618, 2009.
 12. Weltrowski M. and Dolez P.I., Compatibilizer Polarity Parameters as Tools for Predicting Organoclay Dispersion in Polyolefin Nanocomposites, *J. Nanotechnol.*, **2019**, 2019. Doi:org/10.1155/2019/1404196
 13. Moghri M., Garmabi H., and Zanjanijam A.R., Prediction of Barrier Properties of HDPE/PA-6/Nanoclay Composites by Response Surface Approach: Effects of Compatibilizer Type and the Contents of Nanoclay, PA-6 and Compatibilizer, *Polym. Bull.*, **75**, 2751-2767, 2018.
 14. Picard E., Vermogen, A., Gérard J., and Espuche E., Influence of the Compatibilizer Polarity and Molar Mass on the Morphology and the Gas Barrier Properties of Polyethylene/Clay Nanocomposites, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **46**, 2593-2604, 2008.
 15. Lotti C., Isaac C.S., Branciforti M.C., Alves R.M.V., Liberman S., and Bretas R.E.S., Rheological, Mechanical and Transport Properties of Blown Films of High Density Polyethylene Nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, **44**, 1346-1357, 2008.
 16. Jacquelot E., Espuche E., Gérard J., Duchet J., and Mazabraud P., Morphology and Gas Barrier Properties of Polyethylene-based Nanocomposites, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **44**, 431-440, 2006.
 17. Marini J., Branciforti M.C., Alves R.M.V., and Bretas R.E.S., Effect of EVA as Compatibilizer on the Mechanical Properties, Permeability Characteristics, Lamellae Orientation, and Long Period of Blown Films of HDPE/Clay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 3340-3350, 2010.
 18. Gholami R., Dehghannya J., and Ghanbarzadeh B., Modeling Water Vapor Sorption and Permeability in Starch-Montmorillonite Nanocomposite Films, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 139-148, 2013.
 19. Fredrickson G.H. and Bicerano J., Barrier Properties of Oriented Disk Composites, *J. Chem. Phys.*, **110**, 2181-2188, 1999.
 20. Nielsen L.E., Models for the Permeability of Filled Polymer Systems, *J. Macromol. Sci.*, **1**, 929-942, 1967.
 21. Cussler E.L., Hughes S.E., Ward III W.J., and Aris R., Barrier Membranes, *J. Membr. Sci.*, **38**, 161-174, 1988.
 22. Lape N.K., Nuxoll E.E., and Cussler E.L., Polydisperse Flakes in Barrier Films, *J. Membr. Sci.*, **236**, 29-37, 2004.
 23. Decker J.J., Meyers K.P., Paul D.R., Schiraldic D.A., Hiltner A., and Nazarenko S., Polyethylene-based Nanocomposites Containing Organoclay: A New Approach to Enhance Gas Barrier via Multilayer Coextrusion and Interdiffusion, *Polymer*, **61**, 42-54, 2015.
 24. Spencer M.W., Cui L., Yoo Y., and Paul D.R., Morphology and Properties of Nanocomposites Based on HDPE/HDPE-g-MA Blends, *Polymer*, **51**, 1056-1070, 2010.
 25. Ujianto O., Jollands M., and Kao N., Effect of Processing Variables on Tensile Modulus and Morphology of Polyethylene/Clay Nanocomposites Prepared in an Internal Mixer, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **319**, 12019, 2018.