

# Effect of Graphene Oxide Nanosheets on the Barrier Properties of High Density Polyethylene Coated with Layer-by-Layer Assembly Method

Ehsan Sharghi<sup>1</sup>, Parvin Ehsani Namin<sup>2</sup>, Mahsa Javid<sup>1</sup> and Ismaeil Ghasemi<sup>1\*</sup>

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

2. Department of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University,  
P.O. Box 19585-936, Tehran, Iran

Received: 12 February 2023, accepted: 7 June 2023

## ABSTRACT

**Hypothesis:** A nanocomposite layer including graphene nanosheets could be used to enhance the barrier properties of high density polyethylene through a layer-by-layer assembly method. Planar graphene nanoparticles help to decrease the gas permeability of polyethylene substrates by making a tortuous pathway for gas molecules transmittance.

**Methods:** Two different methods were used to increase the barrier properties of high density polyethylene and the results were compared with each other. In the first method, a thin film of polymer nanocomposite including graphene oxide nanoparticles and polyvinyl alcohol was coated on the surface of high density polyethylene film using a film applicator. The effective variables in this method were the weight fraction of graphene oxide particles in polyvinyl alcohol and thickness of the nanocomposite layer. In the second method, a layer-by-layer assembly was used. Chitosan solution acted as a positive charge and graphene oxide suspension in water was utilized as a negative charge.

**Findings:** In high density polyethylene samples coated by polyvinyl alcohol nanocomposite (10 micrometers), the oxygen transmittance rate decreased drastically to 3 cm<sup>3</sup>m<sup>2</sup> bar. This decrease was expected due to the structure of polyvinyl alcohol and its inherent barrier properties. By adding graphene oxide into polyvinyl alcohol, the permeability values showed a slight decrease and reached 0.8 cm<sup>3</sup> m<sup>2</sup> bar. Statistical analysis based on the surface response method for the layer-by-layer method showed that permeability depends on pH, number of bilayers and graphene concentration. At high pH, the graphene oxide sheets take on a smoother and more stretched shape and are more likely to aggregate, which increases permeability.

### Keywords:

high density polyethylene,  
layer-by-layer assembly,  
graphene nanosheets,  
chitosan,  
oxygen transmittance rate

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [i.ghasemi@ippi.ac.ir](mailto:i.ghasemi@ippi.ac.ir)

### Please cite this article using:

Sharghi E., Ehsani Namin P., Javid M., and Ghasemi I., Effect of Graphene Oxide Nanosheets on the Barrier Properties of High Density Polyethylene Coated with Layer-by-Layer Assembly Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 555-565, 2023.

## اثر نانوصفحه‌های گرافن اکسید بر خواص سدی پلی اتیلن پرچگالی پوشش یافته با روش هم‌گذاری لایه به لایه

احسان شرقی<sup>۱</sup>، پروین احسانی نمین<sup>۲</sup>، مهسا جاوید<sup>۱</sup>، اسماعیل قاسمی<sup>۱\*</sup>

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

۲- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۹۳۶-۱۹۵۸۵

دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۲۳، پذیرش: ۱۴۰۲/۳/۱۷

### چکیده

**فرضیه:** برای افزایش خواص سدی پلی اتیلن پرچگالی می‌توان از لایه نانوکامپوزیتی شامل نانوذرات صفحه‌ای گرافن و روش هم‌گذاری لایه به لایه استفاده کرد. نانوذرات صفحه‌ای به دلیل ایجاد مسیر پیچ در پیچ موجب کاهش نفوذ گازها از زیرآیند پلی اتیلن می‌شوند. **روش‌ها:** در این پژوهش از دو روش برای افزایش خواص سدی استفاده شده و نتایج با یکدیگر مقایسه شدند. در روش اول، لایه نازک نانوکامپوزیتی متشکل از نانوذرات گرافن اکسید و پلی (وینیل الکل) روی سطح فیلم پلی اتیلنی به وسیله فیلم‌کش پوشش داده شد. متغیرهای مؤثر در این روش درصد جرمی ذرات گرافن اکسید در پلی (وینیل الکل) و نیز ضخامت لایه نانوکامپوزیتی بود. در روش دوم، هم‌گذاری لایه به لایه به کار گرفته شد. از محلول کیتوسان به دلیل بار مثبت و سامانه تعلیقی گرافن اکسید داخل آب به عنوان بار منفی استفاده شد.

**یافته‌ها:** در نمونه‌های با پوشش نانوکامپوزیت از پلی (وینیل الکل) ( $10 \mu\text{m}$ ) مقدار عبور اکسیژن به شدت کاهش یافت و به  $3 \text{ cm}^3\text{m}^2\text{bar}$  رسید. این کاهش با توجه به ساختار پلی (وینیل الکل) و سدگری ذاتی آن مورد انتظار بود. با اضافه کردن گرافن اکسید به پلی (وینیل الکل)، مقادیر تراوایی کمی کاهش را نشان داده و به حدود  $0.8 \text{ cm}^3\text{m}^2\text{bar}$  رسید. تحلیل‌های آماری بر اساس پاسخ سطح برای روش لایه‌گذاری نشان داد که تراوایی تابع pH، تعداد دولایه‌ها و غلظت گرافن است. در pHهای زیاد صفحه‌های گرافن اکسید شکل صاف و کشیده‌تری به خود گرفته و احتمال کلوخگی بیشتر است که این موضوع موجب افزایش تراوایی می‌شود.

### واژه‌های کلیدی

پلی اتیلن پرچگالی،  
هم‌گذاری لایه به لایه،  
نانوصفحه‌های گرافن،  
کیتوسان،  
مقدار عبور اکسیژن

\* مسئولان مکاتبات، پیام‌نگار:

[i.ghasemi@ippi.ac.ir](mailto:i.ghasemi@ippi.ac.ir)

## مقدمه

سبک کردن مخازن سوخت با جایگزینی پلیمرها به جای فلزات از دهه ۱۹۷۰ میلادی در خودروها شروع شد [۱-۳]. مهم‌ترین چالش این جایگزینی خواص سدی ضعیف پلیمرها در مقایسه با فلزات است [۴-۶]. در تلاش‌های اولیه برای بهبود خواص سدی از آلیاژهای پلی‌اتیلن پرچگالی با اتیلن وینیل الکل (HDPE/EVOH) استفاده شد و سعی بر این بود که هنگام آمیزه‌سازی، شکل‌شناسی لایه‌به‌لایه به وجود بیاید تا بتوان از خواص بسیار خوب سدی اتیلن وینیل الکل استفاده کرد. با توجه به مشکلات فرایندی در مرحله آمیزه‌سازی و تولید قطعات، برای تثبیت این نوع شکل‌شناسی، تلاش‌ها به سمت استفاده از فرایندهایی که به چند لایه‌ای کردن منجر می‌شود جهت‌گیری کرده است [۷-۹].

در این راستا روش پوشش‌دهی فیلم نانوکامپوزیتی نازک روی فیلم پلیمری یا زیرآیند توسط پژوهشگران در نظر گرفته شده است. به‌طور کلی، از نانوذرات صفحه‌ای به دلیل خاصیت سدی زیاد و به وجود آوردن مسیرهای پر پیچ‌وخم برای نفوذ مولکول گاز در این نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌شود [۱۰-۱۲]. در این روش، نانوکامپوزیت پلیمری با مقدار عبورپذیری بسیار کم تهیه می‌شود و روی فیلم پلیمری پایه یا به عبارت بهتر زیرآیند پوشش داده می‌شود [۱۳-۱۵]. پوشش‌دهی به چند روش از جمله فیلم کششی و پاششی انجام می‌شود. ضخامت پوشش در این نوع از فیلم‌های چندلایه حدود چند میکرون است. یکی از موارد مهم در اثرگذاری این روش، چسبندگی پوشش به زیرآیند است. برای داشتن چسبندگی مناسب، معمولاً از زیرآیندهای قطبی مانند پلی‌اتیلن ترفتالات (PET) استفاده می‌شود یا اینکه زیرآیند با قطبیت کم به روش‌های شیمیایی، پلاسما، تخلیه هاله (corona) و شعله، عامل‌دار و قطبی می‌شود تا چسبندگی مناسبی با پوشش داشته باشد. Li و همکاران [۱۳] با این روش نانوکامپوزیت بر پایه پلی‌پروپیلن پیوندی با مالئیک انیدرید-گرافن اصلاح‌شده را روی پلی‌آمید پوشش دادند. نانوصفحه گرافن با اکتادوسیل آمین اصلاح شد تا سازگاری بهتری به پلیمر پایه (پلی پروپیلن) و پلیمر زیرآیند داشته باشد. نتایج کاهش ۹۴٪ عبور گازهای اکسیژن و هیدروژن را نشان داد.

یکی دیگر از روش‌های نوین برای کاهش گاز تراوایی، روش لایه‌به‌لایه است. در یکی از این روش‌ها لایه‌هایی با بارهای الکتروستاتیک مثبت و منفی به‌طور متوالی روی زیرآیند مدنظر قرار می‌گیرند. به مجموع یک لایه با بار مثبت و یک لایه با بار منفی، دولایه گفته می‌شود. تعدادی متفاوت از این چندلایه‌ها روی یکدیگر قرار گرفته و مقدار گاز تراوایی فیلم مدنظر سنجیده می‌شود. این روش ممکن است، به‌طور پاششی یا غوطه‌وری انجام شود [۱۶-۱۹]. Heo و همکاران [۱۶] با روش هم‌گذاری لایه‌به‌لایه از نوع پاششی روی تراوایی مطالعه کردند. آن‌ها

ذرات گرافن اکسید دارای بار منفی را با استفاده از اتیلن دی‌آمین و ۳،۱-دی‌متیل آمین پروپیل ۳-اتیل کربودی‌آمید متیواید اصلاح کردند تا نانوذرات اصلاح‌شده گرافن اکسید با بار مثبت حاصل شود. در این پژوهش، تراوایی لایه پلی‌اتیلن با پوشش ۶۰ nm از صفحه‌های گرافن با بار مثبت و منفی از ۳۵۱۱ به ۱۰۹۱ mL/day m<sup>2</sup> رسید. این مقدار کاهش بدون تغییرات شایان توجه در شفافیت فیلم پلیمری اتفاق افتاد. در پژوهش دیگری که Chen و همکاران [۱۷] پوشش هم‌گذاری‌های لایه‌به‌لایه از گرافن اکسید و پلی‌اتیلن ایمین را با روش غوطه‌وری تهیه کردند. افزون بر عوامل ضخامت و غلظت بر تراوایی فیلم، pH محلول نیز جزو متغیرهای اثرگذار بود. نتایج نشان داد، با افزایش تعداد لایه‌ها مقدار عبورپذیری کاهش یافت و بیشترین کاهش به نمونه دارای ۹ لایه مربوط بود.

در پژوهش حاضر سعی شده است، از روش‌های جدیدی برای افزایش خاصیت سدی پلی‌اتیلن پرچگالی استفاده شود. بدین منظور از دو روش برای افزایش خواص سدی استفاده شده و نتایج با یکدیگر مقایسه شدند. در روش اول لایه نازک نانوکامپوزیتی متشکل از نانوذرات گرافن اکسید و پلی‌اتیلن (وینیل الکل) روی سطح فیلم پلی‌اتیلنی به‌وسیله فیلم‌کش پوشش داده شد. متغیرهای مؤثر در این روش درصد جرمی ذرات گرافن اکسید در پلی‌اتیلن (وینیل الکل) و نیز ضخامت لایه نانوکامپوزیتی بودند. در روش دوم هم‌گذاری لایه‌به‌لایه انجام شد. از محلول کیتوسان به‌عنوان بار مثبت و سامانه تعلیقی گرافن اکسید داخل آب به‌عنوان بار منفی استفاده شد. عوامل مؤثر در این بخش شامل تعداد دولایه‌ها، غلظت گرافن و pH بودند که با روش آماری پاسخ سطح بررسی شد. در این بخش، برای قطبی کردن زیرآیند (پلی‌اتیلن) و ایجاد گروه‌های قطبی از روش پلاسما تحت گاز اکسیژن استفاده شد. روش هم‌گذاری لایه‌به‌لایه با مواد نام‌برده روش جدیدی است که در این پژوهش به‌کار گرفته شده است.

## تجربی

## مواد

پلی‌اتیلن پرچگالی مصرفی از شرکت Total فرانسه با نام تجاری MS-129BN، چگالی ۹۴۷ kg/m<sup>3</sup> و شاخص مذاب ۶ g/۱۰min (دما ۱۹۰°C و وزنه ۲۱/۶ kg) بود. کیتوسان استفاده‌شده در این مطالعه با جرم مولکولی کم و گرانروی ۲۰۰۰۰ cP بود که از شرکت Aldrich تهیه شد. پلی‌اتیلن (وینیل الکل) از شرکت Mitsuei با درجه آب‌کافت ۸۹/۵٪ بود. گرافن اکسید مصرفی در این پژوهش تعلیقی و ساخت

جنس پلی‌اتیلن پرچگالی-کیتوسان-گرافن اکسید (HDPE/Chitosan/GO) بودند. در این مطالعه، به منظور کاهش تعداد آزمایش‌ها و به دست آوردن روابط کمی بین خواص مدنظر با متغیرهای مؤثر و نیز برای ایجاد قابلیت مدل‌سازی در خواص، از روش طراحی آزمایش با الگوی Box-Behnken و روش پاسخ سطح برای تحلیل نتایج استفاده شد. طراحی آزمایش روشی بر مبنای روش‌های آماری است و در آن طرح‌ریزی آزمایش‌ها طوری انجام می‌شود که داده‌های قابل تحلیل حاصل از آزمایش‌های ارائه شده به کمک روش‌های آماری، جمع‌آوری شده و از آن‌ها نتایج معتبری به دست آید. در طرح Box-Behnken هیچ نقطه‌ای در رئوس مکعبی وجود ندارد که به وسیله کران‌های بالا و پایین هر متغیر ایجاد می‌شود و هیچ نقطه‌ای خارج از محدوده تعیین شده قرار نمی‌گیرد. از مزیت‌های الگو این بوده که دوران‌پذیر است. بدین معنی که همه نقاط موجود در طراحی آزمایش در فاصله یکسانی از نقطه مرکزی هستند که باعث یکسان شدن حدود خطا در همه نقاط می‌شود. تعداد نقاط لازم برای آزمایش در طرح Box-Behnken روش پاسخ سطح از معادله (۱) محاسبه شد:

$$N = 2k + 2k + m \quad (1)$$

شرکت گرافن اسپانیا بود. غلظت گرافن حدود ۰/۰۵٪ وزنی و مقدار اکسیژن آن بین ۴۰-۵۰٪ گزارش شد. از استیک اسید Merck نیز به عنوان حلال کیتوسان استفاده شد.

## دستگاه‌ها و روش‌ها

### نمونه‌سازی

برای تولید فیلم پلی‌اتیلن از اکسترودر Brabender تک‌مارپیچی استفاده شد. این اکسترودر، دارای نسبت طول به قطر ۲۶ است که قطر خروجی دای آن ۲/۵ cm بود و فیلم در نسبت دمش ۴/۵ تولید شد. اصلاح شیمیایی (اکسایش سطح) فیلم‌های پلی‌اتیلن با دستگاه پلاسما ساخت شرکت دنیور در جو اکسیژن با توان ۲۰۰ W و به مدت ۹۰ s انجام شد. در این پژوهش دو نوع نانوکامپوزیت با روش‌های مختلف تهیه شدند. در تهیه نمونه‌های پلی‌اتیلن پرچگالی-پلی (وینیل الکل)-گرافن اکسید (HDPE/PVA/GO) غلظت گرافن اکسید و ضخامت لایه پوششی متغیر بودند. غلظت گرافن اکسید در نمونه‌ها برابر ۰/۵، ۱، ۳ و ۵٪ وزنی و ضخامت لایه‌ها نیز برابر ۵، ۱۰ و ۱۵ μm انتخاب شد.

نمونه‌های بعدی که برای روش هم‌گذاری لایه‌به‌لایه استفاده شد، از

جدول ۱- مشخصات نمونه‌های پلی‌اتیلن پرچگالی-کیتوسان-گرافن اکسید بر اساس روش Box-Behnken

Table 1. Sample formulations for HDPE/Chitosan/Graphene oxide systems based on Box-Behnken method.

No.	Sample code	pH of graphene oxide suspension	Number of bi-layers	Concentration of graphene oxide suspension (mg/mL)
1	P3.5N9C0.3	3.5	9	0.3
2	P3.5N7C0.2	3.5	7	0.2
3	P2.5C5N0.2	2.5	5	0.2
4	P2.5N9C0.2	2.5	9	0.2
5	P2.5N7C0.3	2.5	7	0.3
6	P3.5N7C0.2	3.5	7	0.2
7	P4.5N7C0.1	4.5	7	0.1
8	P3.5N5C0.1	3.5	5	0.1
9	P4.5N5C0.2	4.5	5	0.2
10	P3.5N5C0.3	3.5	5	0.3
11	P2.5N7C0.1	2.5	7	0.1
12	P4.5N7C0.3	4.5	7	0.3
13	P3.5N7C0.2	3.5	7	0.2
14	P3.5N9C0.1	3.5	9	0.1
15	P4.5N9C0.2	4.5	9	0.2

شد و به مدت ۱ h در معرض امواج فرا صوت قرار گرفت. در نهایت، یک قطره روی لام پلاستیکی چکانده شد و پس از تبخیر حلال و پوشش دهی با طلا عکس‌های لازم از آن تهیه شد.

## نتایج و بحث

### بررسی سدگری فیلم پلی‌اتیلن دارای پوشش نانوکامپوزیتی پلی(وینیل الکل)-گرافن اکسید

نتیجه آزمون مقدار عبور اکسیژن برای پلی‌اتیلن خالص  $1010 \text{ cm}^3\text{m}^2\text{bar}$  به دست آمد. با پوشش دادن فیلم پلی‌اتیلن با لایه نازکی از پلی(وینیل الکل) ( $10 \mu\text{m}$ ) مقدار عبور اکسیژن به شدت کاهش یافت و به مقدار  $3 \text{ cm}^3\text{m}^2\text{bar}$  رسید. این کاهش با توجه به ساختار پلی(وینیل الکل) و سدگری ذاتی آن مورد انتظار بود. با اضافه کردن گرافن اکسید به پلی(وینیل الکل) در غلظت‌های متفاوت، مقادیر تراوایی کمی کاهش نشان داد و به حدود  $0.8 \text{ cm}^3\text{m}^2\text{bar}$  رسید. در این قسمت برای بررسی اثر غلظت گرافن اکسید و ضخامت لایه نانوکامپوزیتی تغییرات معناداری در نتایج حاصل نشد. در صورتی که Yang و همکاران [۲۰] گزارش کرده‌اند که ضریب تراوایی اکسیژن برای فیلم‌های نانوکامپوزیت پلی(اتیلن وینیل الکل) بر پایه گرافن کاهش یافته با گرما فقط با ۵٪ وزنی بارگذاری گرافن به طور شایان توجهی تقریباً ۱۶۷۱ برابر در مقایسه با فیلم‌های پلی‌اتیلن وینیل الکی بدون گرافن کاهش یافته است. این روند تغییرات می‌تواند ناشی از حساسیت و دقت دستگاه باشد. به بیان دیگر ممکن است، تغییراتی در خاصیت سدی بر اثر تفاوت‌های غلظت گرافن اکسید و ضخامت لایه نانوکامپوزیت وجود

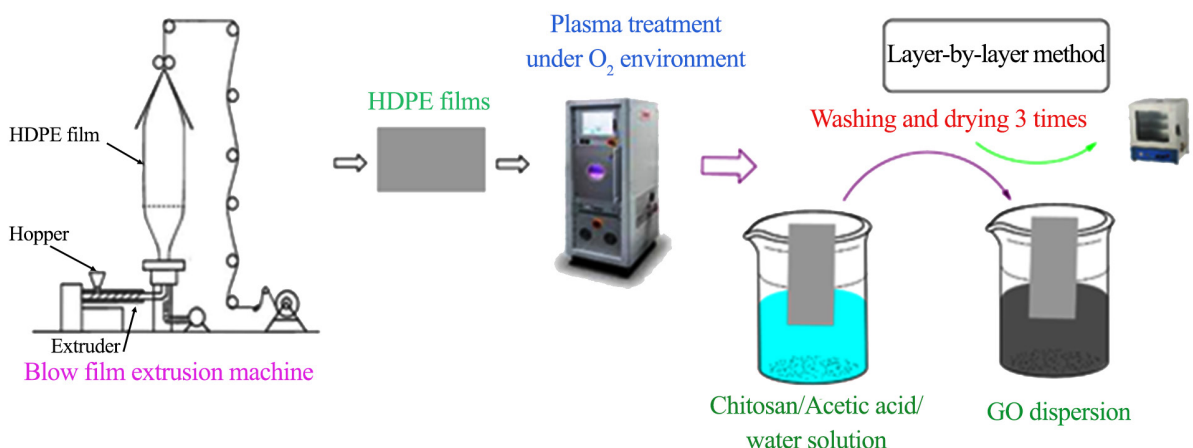
در این معادله، N تعداد آزمایش‌های لازم، k تعداد متغیرها و m تعداد تکرار نقطه مرکزی است.

متغیرها شامل تعداد دو لایه‌های پوشش‌یافته روی سطح زیرآیند (در سه سطح ۵، ۷ و ۹)، غلظت گرافن اکسید (در سه سطح ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ درصد وزنی) و pH سامانه تعلیقی گرافن اکسید (در سه سطح ۲/۵، ۳/۵ و ۴/۵) بود. مطابق با این روش، تعداد آزمون‌ها با سه مرتبه تکرار نقطه مرکزی ۱۵ آزمایش است که مطابق جدول ۱ است. برای بررسی نتایج به روش پاسخ سطح، نرم‌افزار Design Expert به کار گرفته شد.

مراحل تهیه نمونه‌ها برای هر دو روش در طرح‌واره ۱ نشان داده شده است.

### مشخصه‌یابی

آزمون مقدار عبور اکسیژن (oxygen transmittance rate, OTR) که حجم عبوری اکسیژن بر واحد زمان، سطح و در فشار ۱ bar را مشخص می‌کند، با دستگاه Brugger-gdp-c اندازه‌گیری شد. این دستگاه قابلیت اندازه‌گیری تراوایی در بازه  $0.5-3000 \text{ cm}^3\text{m}^2\text{bar}$  را دارد. برای بررسی شکل‌شناسی ساختار پوشش نانوکامپوزیت روی زیرآیند، اندازه صفحه‌ها و نیز بررسی چسبندگی لایه پوششی به زیرآیند از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی پویشی استفاده شد. در این مطالعه، دستگاه Tescan VEGA-II ساخت جمهوری چک به کار گرفته شد. ابتدا نمونه‌ها به مدت ۱ min در نیتروژن مایع غوطه‌ور و شکسته شدند و از سطح مقطع شکست عکس‌برداری شد. عکس‌برداری از صفحه‌های گرافن اکسید بدین ترتیب بود که ابتدا سامانه تعلیقی بسیار رقیقی از صفحه‌های گرافن اکسید در آب تهیه



طرح‌واره ۱- مراحل ساخت نمونه‌ها.

Scheme 1. The steps of sample preparation.

جدول ۲- گاز تراوایی فیلم‌های پلیمری گرافن-کیتوسان.

Table 2. Gas permeability of graphene/chitosan films.

Sample Code	Gas Permeability (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .day.bar)	Reduction in comparison to neat sample (%)
P3.5N9C0.3	294	71
P3.5N7C0.2	700	30
P2.5N5C0.2	654	35
P2.5N9C0.2	308	69
P2.5N7C0.3	361	64
P3.5N7C0.2	623	38
P4.5N7C0.1	354	65
P3.5N5C0.1	474	53
P4.5N5C0.2	747	26
P3.5N5C0.3	363	64
P2.5N7C0.1	820	19
P4.5N7C0.3	659	35
P3.5N7C0.2	605	40
P3.5N9C0.1	264	74
P4.5N9C0.2	520	49

داشته باشد، اما خارج از محدوده اندازه‌گیری و دقت دستگاه باشد و بنابراین با دستگاه قابل ردگیری نباشد. نتایج حاصل از این بخش افزایش چشمگیر خاصیت سدگری در مقایسه با پلی‌اتیلن خالص

جدول ۳- مدل ریاضی ارائه‌شده برای تغییرات تراوایی.

Table 3. The presented mathematical model for permeability.

Response	R <sup>2</sup> (adj)	R <sup>2</sup>	Mathematical equation of the model
Gas Permeability	0.8282	0.9264	$\frac{1}{\text{sqrt}(\text{permeability})} = +0.37590$ $+0.023852 * \text{pH}$ $-0.015672 * \text{number}$ $+0.048577 * \text{concentration}$ $-1.32655\text{E}-003 * \text{pH} * \text{number}$ $-0.079762 * \text{pH} * \text{concentration}$ $-0.012224 * \text{number} * \text{concentration}$ $+1.83370\text{E}-003 * \text{number}^2$ $+0.81180 * \text{concentration}^2$

را نشان می‌دهد اما از آنجا که هدف این مطالعه بررسی اثر وجود نانوصفحه‌های گرافن بر خاصیت سدی بود، دیدگاه دوم مدنظر قرار گرفت که در ادامه به‌طور دقیق‌تر شرح داده می‌شود.

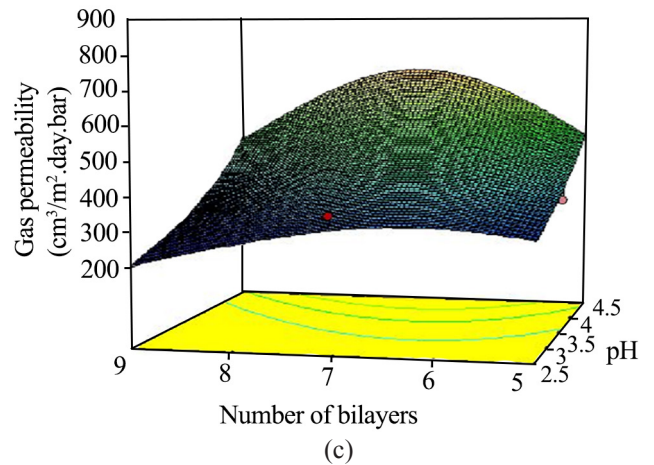
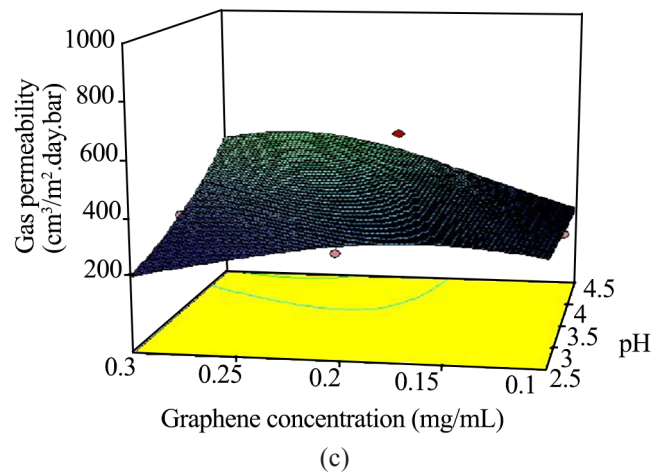
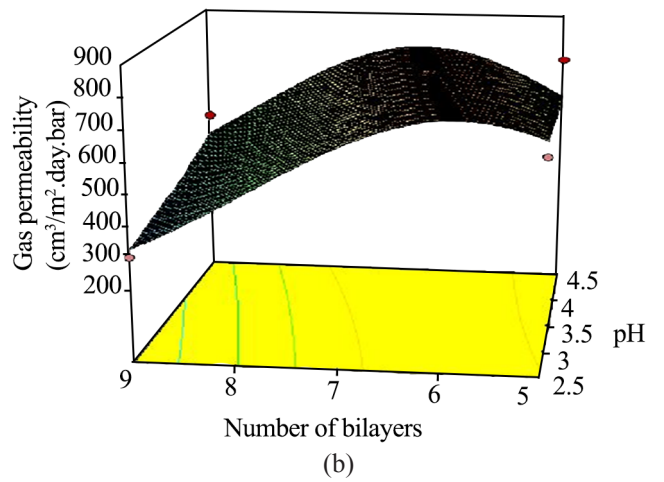
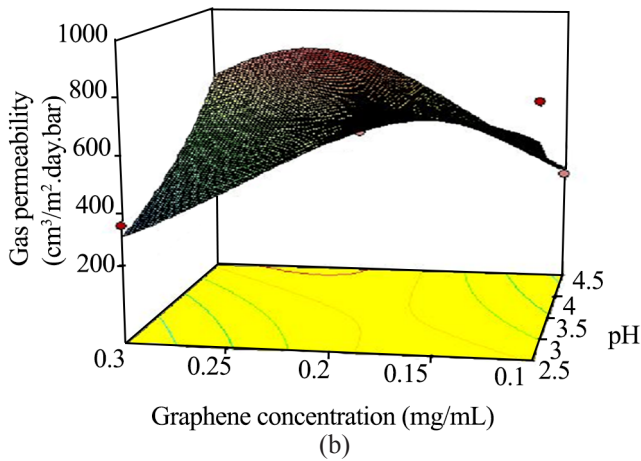
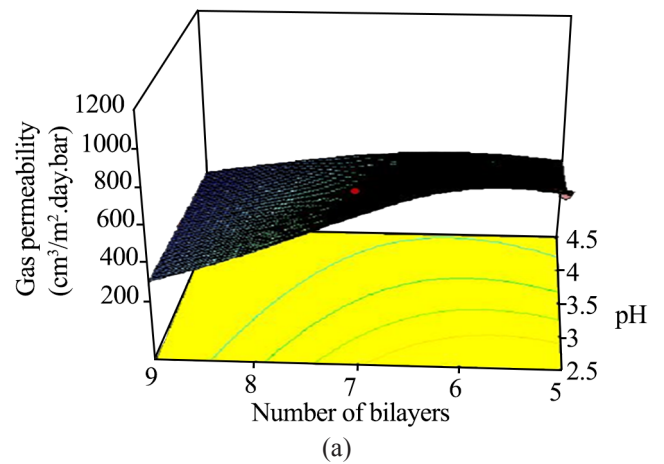
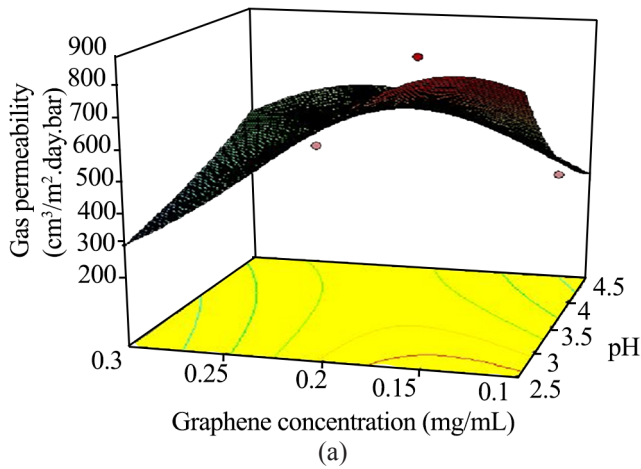
### بررسی سدگری در فیلم پلی‌اتیلن دارای پوشش دولایه‌های گرافن اکسید-کیتوسان

جدول ۲ نتایج آزمون مقدار عبور اکسیژن را برای طراحی آزمون Box-Behnken نشان می‌دهد. جدول ۳ نیز مدل ریاضی استخراجی از نرم‌افزار و اطلاعات آماری مربوط را ارائه می‌دهد. با توجه به نزدیکی کمیت‌های R<sup>2</sup> به عدد ۱ در جدول ۳، می‌توان با اطمینان خوبی صحت این مدل را پذیرفت.

در شکل ۱ تراوایی فیلم برحسب pH سامانه تعلیقی گرافن اکسید و تعداد دولایه‌های پوشش‌یافته در سطوح مختلف غلظت گرافن اکسید نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل ۱ (a) مشخص است، با افزایش تعداد دولایه‌ها و pH سامانه، تراوایی روند کاهشی را نشان می‌دهد.

دلیل کاهش تراوایی با افزایش تعداد لایه را می‌توان این‌طور بیان کرد که با افزایش تعداد دولایه‌ها مقدار صفحه‌های نفوذناپذیر گرافن اکسید که به سطح کیتوسان می‌چسبند، بیشتر شده و مقدار بیشتری از سطح فیلم را پوشش می‌دهند. از طرف دیگر بیان شده است، افزایش pH موجب کشیده‌تر شدن و ایجاد سطوح صاف‌تری برای گرافن اکسید می‌شود. شاید دلیل این کشیده‌شدن و صاف‌شدن به تغییر محیط اسیدی و برهم‌کنش میان گروه‌های فعال روی سطح نانوصفحه‌ها و محیط برگردد [۱۷،۱۶]. ایجاد صفحه‌های صاف برای گرافن اکسید با دو سازوکار می‌تواند موجب کاهش تراوایی شود. ابتدا، مساحت پوشش‌یافته با صفحه‌های گرافن اکسید نسبت به حالت خمیده و چروک‌دار آن افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، صاف‌بودن باعث جلوگیری از ایجاد حجم آزاد میان صفحه‌های گرافن-گرافن و گرافن-کیتوسان می‌شود. به‌نظر می‌رسد، احتمال ایجاد حجم آزاد در مواردی که گرافن اکسید حالت خمیده‌ای دارد، بیشتر است. با توجه به نکات گفته‌شده کاملاً بدیهی است که کمترین مقدار تراوایی در بیشترین تعداد دولایه و بیشترین مقدار pH باشد. اما در شکل ۱ (b)، که غلظت محلول گرافن اکسید به ۰/۲ mg/mL رسیده است به‌نظر می‌رسد، روند فعلی تقریباً از بین رفته است. این روند در شکل ۱ (c) کاملاً برعکس شده است، به‌طوری که در غلظت ۰/۳ mg/mL از محلول گرافن اکسید، افزایش pH تراوایی را افزایش داده است. دلیل این مشاهده در شکل ۲ بیشتر توضیح داده شده است.

شکل ۲ تراوایی را به‌عنوان تابعی از pH سامانه تعلیقی و غلظت



شکل ۲- گاز تراوایی فیلم‌های HDPE در برابر pH و غلظت محلول گرافن اکسید در سه سطح متفاوت از تعداد دولایه‌ها: (a) ۵، (b) ۷ و (c) ۹.

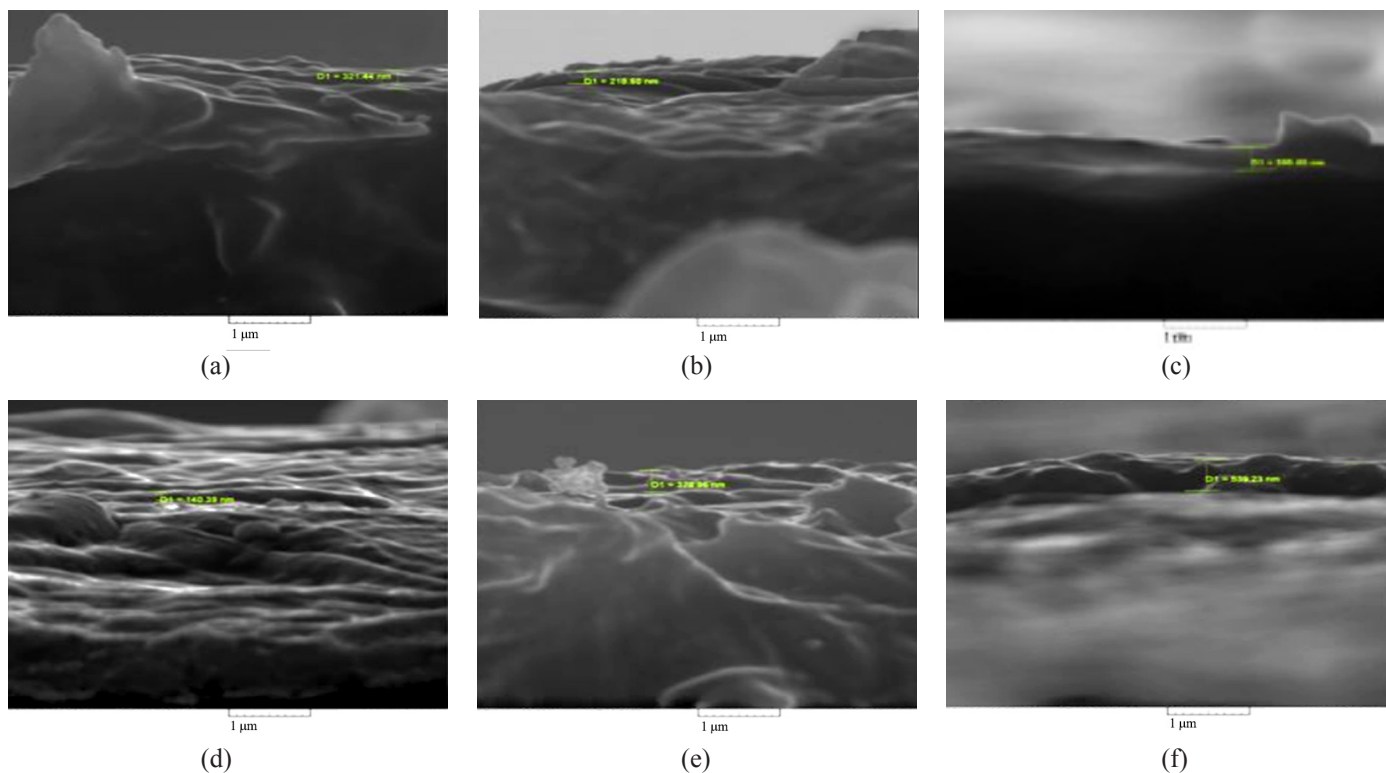
Fig. 2. Gas permeability of HDPE films as a function of pH and graphene concentration, for three different number of bilayers: (a) 5, (b) 7, and (c) 9.

شکل ۱- گاز تراوایی فیلم‌های HDPE در برابر pH و تعداد دولایه در سه سطح متفاوت از غلظت: (a) ۰/۱ mg/mL، (b) ۰/۲ mg/mL و (c) ۰/۳ mg/mL.

Fig. 1. Gas permeability of HDPE films as a function of pH and number of bilayers for three different graphene concentrations: (a) 0.1 mg/mL, (b) 0.2 mg/mL, and (c) 0.3 mg/mL.

صفحه‌های گرافن اکسید شکل صافی به خود می‌گیرند، امکان ایجاد حفره آزاد کاهش یافته و در نتیجه تراوایی کاهش می‌یابد. با افزایش تدریجی غلظت گرافن اکسید، روند کاهش تراوایی با افزایش pH همچنان ادامه دارد. اما، شیب کاهش آن مقداری ملایم‌تر می‌شود. در نهایت، با افزایش بیشتر غلظت گرافن اکسید و رسیدن آن به  $0.2 \text{ mg/mL}$ ، شیب نمودار نزدیک صفر شده و روند کاهش تراوایی با افزایش pH تقریباً از بین می‌رود. دلیل این اتفاق را می‌توان این طور بیان کرد که با افزایش غلظت صفحه‌های گرافن اکسید تعداد آن‌ها افزایش می‌یابد. افزایش تعداد صفحه‌ها موجب نزدیکی هرچه بیشتر آن‌ها به یکدیگر در داخل تعلیقه گرافن اکسید می‌شود. از طرف دیگر، صفحه‌های گرافن اکسید در مقادیر pH کمتر کاملاً به شکل صاف و کشیده نیستند و کمی خمیده هستند. این خمیدگی احتمال کلوخه‌شدن را کاهش می‌دهد. اما، با افزایش pH، صفحه‌ها شکل کشیده‌تر و صاف‌تری می‌گیرند. از طرف دیگر، افزایش pH و کشیده‌تر شدن آن‌ها و احتمال ایجاد کلوخگی نقش منفی در کاهش تراوایی دارند. براینکه این دو اثر موجب عدم تغییرات

گرافن اکسید نشان می‌دهد. همان طور که مشخص است، پاسخ‌های سطح در سه مقدار ۵، ۷ و ۹ از دولایه آورده شده است. با توجه به شکل ۲ (a) تا (c) می‌توان دریافت، روند تغییرات تراوایی در غلظت‌های کم ( $0.1\%$  وزنی)، با افزایش pH کاهش می‌یابد. به بیان دیگر، با ثابت نگه‌داشتن غلظت در مقدار  $0.1$  و افزایش pH، تراوایی فیلم پلیمری کاهش می‌یابد و عمل سدی بهتر انجام می‌شود. دلیل این تغییرات می‌تواند ناشی از این موضوع باشد که در غلظت‌های کم، صفحه‌های گرافن اکسید دارای فضای بیشتری برای معلق‌شدن و کلوخه‌نشدن در سامانه تعلیقی گرافن اکسید هستند. با قرارگرفتن صفحه‌های گرافن اکسید با بار منفی (نفوذناپذیر در برابر گازها) روی زیرآیند با بار مثبت (کیتوسان)، تراوایی فیلم پلیمری کاهش می‌یابد. در این غلظت وقتی pH سامانه گرافن اکسید افزایش می‌یابد، صفحه‌های این مواد شکل صاف‌تر و کشیده‌تری به خود می‌گیرند و دارای ظاهری بدون انحنا و پیچ خوردگی می‌شوند. با افزایش مساحت سطح گرافن اکسید، سطح بیشتری از این ماده به زیرآیند کیتوسان با بار مثبت می‌چسبد و مانع نفوذ گاز می‌شود. همچنین هنگامی که



شکل ۳- ریزنگارهای SEM نانوکامپوزیت پلیمری: (a) P3.5N9C0.1، (b) P2.5N7C0.1، (c) P2.5N5C0.2، (d) P4.5N5C0.2، (e) P4.5N7C0.1 و (f) P3.5N9C0.3.

Fig.3. SEM micrographs of the polymer nanocomposite: (a) P3.5N9C0.1, (b) P2.5N7C0.1, (c) P2.5N5C0.2, (d) P4.5N5C0.2, (e) P4.5N7C0.1, and (f) P3.5N9C0.3.



ممکن است این موضوع به دلیل وجود حجم آزاد و کلوخه شدن نانوذرات گرافن باشد.

### نتیجه گیری

در این پژوهش برای افزایش خواص سدی پلی‌اتیلن پرچگالی از دو روش استفاده شده و نتایج مقاومت سدی آن‌ها با یکدیگر مقایسه شد. در روش اول لایه نازک نانوکامپوزیتی متشکل از نانوذرات گرافن اکسید و پلی(وینیل الکل) روی سطح فیلم پلی‌اتیلن به وسیله فیلم‌کش پوشش یافت. متغیرهای مؤثر در این روش درصد جرمی ذرات گرافن اکسید و ضخامت لایه نانوکامپوزیتی بود. در روش دوم هم‌گذاری لایه‌به‌لایه به‌کار گرفته شد. در این روش از محلول کیتوسیان به‌عنوان بار مثبت و سامانه تعلیقی گرافن اکسید داخل آب به‌عنوان بار منفی استفاده شد. عوامل مؤثر در این بخش شامل تعداد دولایه‌ها، غلظت گرافن و pH بودند که با روش آماری پاسخ سطح بررسی شد. در این بخش برای قطبی کردن زیرآیند (پلی‌اتیلن) و ایجاد گروه‌های قطبی، از روش پلاسما تحت گاز اکسیژن بهره برده شد. نتایج نشان داد، در نمونه‌های با پوشش نانوکامپوزیت از پلی(وینیل الکل) ( $10 \mu\text{m}$ ) مقدار عبور اکسیژن به‌شدت کاهش یافت و به مقدار  $3 \text{ cm}^3\text{m}^2\text{bar}$  رسید. این کاهش با توجه به ساختار پلی(وینیل الکل) و سدی ذاتی آن مورد انتظار بود. با اضافه کردن گرافن اکسید به پلی(وینیل الکل)، تراوایی روند کمی کاهش را نشان داد و به حدود  $0.8 \text{ cm}^3\text{m}^2\text{bar}$  رسید. روش آماری به‌کاررفته در بررسی آثار عوامل مختلف در هم‌گذاری لایه‌به‌لایه از ضرایب آماری خوبی برخوردار بودند ( $R^2=0.9264$ ) که نشان‌دهنده صحت روش پاسخ سطح در پیش‌بینی مقاومت سدی است.

تحلیل‌های آماری بر اساس پاسخ سطح برای روش لایه‌گذاری نشان داد که تراوایی تابعی از pH، تعداد دولایه‌ها و غلظت گرافن است. رویه‌های پاسخ سطح نشان‌دهنده این مطلب است که اثر تعداد لایه‌ها بیشتر از دو عامل دیگر است. در pHهای زیاد صفحه‌های گرافن اکسید شکل صاف و کشیده‌تری به خود می‌گیرند و احتمال کلوخگی بیشتر می‌شود. بنابراین، در زمانی که غلظت محلول گرافن اکسید بیشتر است، این موضوع موجب افزایش تراوایی می‌شود.

زیاد در مقدار تراوایی می‌شود. با افزایش غلظت گرافن اکسید به  $0.25 \text{ mg/mL}$  و بیشتر، تعداد صفحه‌های گرافن اکسید در فضای سامانه افزایش می‌یابد. این افزایش طوری است که کم‌کم کل فضای سامانه را در برمی‌گیرد و موجب افزایش تراوایی می‌شود. دلیل این روند را می‌توان بدین صورت توضیح داد که در pHهای بیشتر صفحه‌های گرافن اکسید شکل صاف و کشیده‌تری به خود می‌گیرد و احتمال کلوخگی بیشتر می‌شود. در نتیجه ممانعت آن‌ها از عبور گاز کمتر می‌شود و تراوایی افزایش می‌یابد.

### بررسی شکل‌شناسی

برای بررسی ریز ساختار لایه نانوکامپوزیتی پوشش‌یافته روی فیلم پلیمری از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی پویشی استفاده شد. بدین منظور نمونه‌های دارای بیشترین و کمترین مقدار تراوایی و نیز چهار نمونه به‌صورت تصادفی انتخاب شد که ریزنگارهای آن در شکل ۳ نشان داده شده است.

همان‌طور که از تصاویر SEM مشخص است، در تمام نمونه‌ها ضخامت لایه نشانده‌شده روی فیلم پلیمری در حد نانومتری بوده و برای نمونه‌های نشان‌داده شده به‌ترتیب برابر با ۳۲۱، ۲۱۸، ۳۹۵، ۱۴۰، ۳۷۸ و ۵۳۹ nm به‌دست آمده است. کاملاً مشهود است، بسته به مشخصات فرایندی، لایه‌های پوشش ضخامت‌های متفاوتی داشته و هر یک از نمونه‌ها ضخامت ویژه به خود دارند. با نگاهی عمیق‌تر به مقادیر ضخامت قابل مشاهده است که معمولاً نمونه‌های تهیه‌شده با غلظت‌های کمتر، ضخامت لایه کمتر و بر عکس، نمونه‌های تهیه‌شده با ضخامت‌های بیشتر ضخامت لایه بیشتری دارند. به‌عنوان مثال، نمونه P3.5N9C0.3 و P3.5N9C0.1 به‌غیر از غلظت محلول آماده‌سازی در باقی مشخصات ساخت نمونه یکسان هستند. اما تفاوت در مقدار غلظت باعث شده است، مقدار ضخامت نمونه با غلظت بیشتر دارای مقدار بیش از نمونه ساخته‌شده در غلظت کمتر باشد. از سوی دیگر، افزایش ضخامت لایه پوششی، دلیل بر تراوایی کمتر نیست، یعنی ممکن است نمونه‌ای با ضخامت کمتر دارای اثر کاهشی بیشتری نسبت به نمونه با ضخامت بیشتر باشد. به‌عنوان مثال، نمونه P3.5N9C0.3 با ضخامت پوشش بیشتری نسبت به نمونه P3.5N9C0.1 است، اما تراوایی نمونه با ضخامت کمتر اندکی کمتر از نمونه مقابل است. همان‌طور که در بخش‌های پیشین بیان شد،

## مراجع

- Stephens R.D., Williams R.L., Keoleian G.A., Spatari S., and Beal R., Comparative Life Cycle Assessment of Plastic and Steel Vehicle Fuel Tanks, *SAE Technical Papers*, 1998.
- Pomogailo A.D., Hybrid Polymer-Inorganic Nanocomposites, *Usp. Khim.*, **69**, 6089-, 2000.
- Keoleian G.A., Spatari S., Beal R.T., Stephens R.D., and Williams R.L., Application of Life Cycle Inventory Analysis to Fuel Tank System Design, *Int. J. Life Cycle Assess*, **3**, 1828-, 1998.
- Cui Y., Kundalwal S.I., and Kumar S., Gas Barrier Performance of Graphene/Polymer Nanocomposites, *Carbon*, **98**, 313-333, 2016.
- Wang H.T., Pan B.R., Du Q.G., and Li Y.Q., The Strain in the Test Environmental Stress Cracking of Plastics, *Polym. Test*, **22**, 125-128, 2003.
- Choudalakis G. and Gotsis A.D., Permeability of Polymer/Clay Nanocomposites: A Review, *Eur. Polym. J.*, **45**, 967-984, 2009.
- Ellis T.S., Structural and Material Features that Influence Emissions from Thermoplastic Multilayer Fuel Tanks, *SAE Technical Papers*, **2003**.
- Maes C., Luyten W., Herremans G., Peeters R., Carleer R., and Buntinx M., Recent Updates on the Barrier Properties of Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer (EVOH): A Review, *Polym. Rev.*, **58**, 209-246, 2018.
- Zhao J., Kanaan C., Clément R., Brulé B., Lenda H., and Jonquière A., Permeability of EVOH Barrier Material Used in Automotive Applications: Metrology Development for Model Fuel Mixtures, *Oil Gas Sci. Technol. Rev. d'IFP Energies Nouv.*, **70**, 353-366, 2015.
- Arora A. and Padua G. W., Review: Nanocomposites in Food Packaging, *J. Food Sci.*, **75**, R43-R49, 2010.
- Lertwimolnun W. and Vergnes B., Influence of Compatibilizer and Processing Conditions on the Dispersion of Nanoclay in a Polypropylene Matrix, *Polym. (Guildf)*, **46**, 3462-3471, 2005.
- Joshi M., Adak B., and Butola B.S., Polyurethane Nanocomposite Based Gas Barrier Films, Membranes and Coatings: A Review on Synthesis, Characterization and Potential Applications, *Prog. Mater. Sci.*, **97**, 230-282, 2018.
- Li X., Bandyopadhyay P., Nguyen T.T., Kyung Park O., and Lee J.H., Fabrication of Functionalized Graphene Oxide/Maleic Anhydride Grafted Polypropylene Composite Film with Excellent Gas Barrier and Anticorrosion Properties, *J. Membr. Sci.*, **547**, 80-92, 2018.
- Ozcalik O. and Tihminlioglu F., Barrier Properties of Corn Zein Nanocomposite Coated Polypropylene Films for Food Packaging Applications, *J. Food Eng.*, **114**, 505-513, 2013.
- Bandyopadhyay P., Woong B.P., Layek R.K., and Uddin M.E., Hexylamine Functionalized Reduced Graphene Oxide/Polyurethane Nanocomposite-Coated Nylon for Enhanced Hydrogen Gas Barrier Film, *J. Membr. Sci.*, **500**, 106-114, 2016.
- Heo J., Choi M., and Hong J., Facile Surface Modification of Polyethylene Film via Spray-Assisted Layer-by-Layer Self-Assembly of Graphene Oxide for Oxygen Barrier Properties, *Sci. Rep.*, **9**, 2754, 2019.
- Chen J. Fu Y.J., An Q.F., Lo S.C., Huang S.H., Hung W.S., Hu C.C., Lee K.R., and La J.Y., Tuning Nanostructure of Graphene Oxide/Polyelectrolyte LbL Assemblies by Controlling pH of GO Suspension to Fabricate Transparent and Super Gas Barrier Films, *Nanoscale*, **5**, 9081, 2013.
- Ben Dhieb F., Dil E.J., Tabatabaei S.H., Mighri F., and Ajji A., Effect of Nanoclay Orientation on Oxygen Barrier Properties of LbL Nanocomposite Coated Films, *RSC Adv*, **9**, 1632-1641, 2019.
- Gulin-Sarfraz T., Grøvlen S., Rosqvist E., Pettersen M., Peltonen J., Sarfraz J., Optimized Multilayer Coating Using Layer-By-Layer Assembly Method for Excellent Oxygen Barrier of Poly(lactic acid) Based Film, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **664**, 131-155, 2023.
- Yang J., Bai L., Feng G., Yang X., Lv M., Zhang C., Hu H., and Wang X., Thermal Reduced Graphene Based Poly(ethylene vinyl alcohol) Nanocomposites: Enhanced Mechanical Properties, Gas Barrier, Water Resistance, and Thermal Stability, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 16745-16754, 2013.