

Nanoclay Localization Effect on Melt Rheological Behavior and Microstructure of PP/PET Blend

Mahdi Entezam, Hossein Ali Khonakdar*, and Ali Akbar Yousefi

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

Received 11 September 2012, accepted 16 February 2013

ABSTRACT

Dynamic and transient shear flow experiments along with TEM, SAXS and SEM analyses were performed for 75/25 and 25/75 (wt%/wt%) PP/PET blends containing two types of montmorillonite organoclays namely, Cloisite 20A and Cloisite 30B. The weight ratio of Cloisite 20A to Cloisite 30B was equal to PP/PET weight ratio in the blend nanocomposites. The TEM and SAXS analyses revealed that all clays were almost localized at the interface of PP-rich blends whereas in PET-rich blends they were localized at both PET matrix as well as the interface of the blend. The SEM analysis showed that in a PET-rich system the size reduction of minor phase by addition of the organoclay was more than that of the PP-rich system. In contrast to the neat blend, the PP-rich blend nanocomposite showed thermo-kinetically stable phase morphology under annealing at a high temperature. In agreement with the morphological findings, the rheological investigations under oscillation shear flow field at low and high frequencies as well as those under transient shear flow field at low and high shear rates revealed that addition of organoclays to the blends had stronger effect on the rheological behavior of the PET-rich system as compared to that of the PP-rich blend. This was explained by the different localization of the organoclays and the different weight ratio of the two types of clays in the PP-rich and PET-rich blend systems leading to a stronger network-like structure formation of clay layers in PET-rich blend nanocomposites.

Keywords:

rheology,
microstructure,
polypropylene,
poly(ethylene terephthal-
ate),
blend

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

اثر جای گیری نانو خاک رس بر رفتار رئولوژیکی و شکل شناسی آمیخته پلی پروپیلن - پلی (اتیلن ترفتالات) (PP/PET)

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و ششم، شماره ۱،
صفحه ۷۲-۵۷، ۱۳۹۲
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

مهدی انتظام، حسین علی خنکدار*، علی اکبر یوسفی

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

دریافت: ۹۱/۶/۲۱، پذیرش: ۹۱/۱۱/۲۸

چکیده

آزمون های رئولوژیکی تحت میدان جریان برشی گذار و دینامیک به همراه آزمون های SAXS، TEM و SEM برای آمیخته های PP/PET با نسبت های وزنی ۲۵/۷۵ و ۷۵/۲۵ حاوی دو نوع نانو خاک رس مونت موریلونیت با نام های تجاری کلویزیت 20A و کلویزیت 30B، انجام شد. نسبت وزنی کلویزیت 20A به کلویزیت 30B در نمونه های نانو کامپوزیت آمیخته برابر با نسبت وزنی PP به PET انتخاب شد. نتایج آزمون های SAXS و TEM نشان داد، تقریباً تمام نانوذرات در آمیخته های غنی از PP در سطح مشترک دو فاز مستقر می شوند، در حالی که این ذرات در آمیخته های غنی از PET علاوه بر سطح مشترک بین دو فاز در فاز زمینه PET نیز جای می گیرند. از نتایج آزمون SEM مشخص شد، با افزایش نانو خاک رس در آمیخته ها، ابعاد فاز پراکنده آمیخته غنی از PET به مراتب بیشتر از ابعاد فاز پراکنده آمیخته غنی از PP کاهش می یابد. بر خلاف آمیخته غنی از PP، نانو کامپوزیت این آمیخته در شرایط تنش زدایی در دماهای زیاد، شکل شناسی فازی پایدار سینتیکی - گرمایی نشان داد. در توافق با یافته های شکل شناسی، در بررسی های رئولوژیکی تحت میدان جریان برشی نوسانی در بسامدهای کم و زیاد و نیز بررسی های رئولوژیکی تحت میدان جریان برشی گذار در سرعت های برش کم و زیاد مشخص شد، افزایش نانوذرات خاک رس به آمیخته ها بر رفتار رئولوژیکی آمیخته غنی از PET نسبت به آمیخته غنی از PP اثر قوی تری دارد. این نتایج با استقرار متفاوت نانوذرات خاک رس آلی و نسبت وزنی متفاوت دو نوع نانوذرات در سامانه های آمیخته غنی از PP و غنی از PET توجیه شد که منجر به تشکیل ساختار شبکه ای قوی تر میان نانوذرات برای آمیخته غنی از PET می شوند.

واژه های کلیدی

رئولوژی،
ریز ساختار،
پلی پروپیلن،
پلی (اتیلن ترفتالات)،
آمیخته

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:
h.khonakdar@ippi.ac.ir

مقدمه

از موضوعات مهمی که در دهه اخیر بیشتر مورد توجه قرار گرفته است، نانوکامپوزیت های پلیمری است. با افزودن نانوذرات به آمیخته های پلیمری، افزون بر بهبود خواص آمیخته مانند خواص مکانیکی [۱]، مقاومت نفوذ پذیری در برابر گازها [۲،۳] و مقاومت اشتعال پذیری [۳،۴] امکان افزایش سازگاری میان اجزای آمیخته نیز وجود دارد [۵-۲۱]. با توجه به مساحت سطح زیاد نانوذرات، اعتقاد بر این است که با برهم کنش میان اجزای پلیمری آمیخته و نانوذرات، امکان دارد که این ذرات از دیدگاه ترمودینامیکی باعث پایداری سامانه های آمیخته ای حاوی نانوذرات شوند [۲۱].

از طرفی، نتایج مطالعات انجام شده در زمینه نانوکامپوزیت آمیخته های پلیمری حاکی از آن است که چگونگی و مقدار اثر نانوذرات بر ریز ساختار و سازگاری آمیخته ها به شدت تحت تأثیر مکان قرارگیری این ذرات در آمیخته و چگونگی برهم کنش میان آنها با اجزای آمیخته است [۲۰-۱۶، ۱۱، ۱۰]. سازگاری ترمودینامیکی میان اجزای پلیمری آمیخته و نانوذرات از جمله مهم ترین عوامل معین کننده مکان قرارگیری نانوذرات در آمیخته و برهم کنش آنها با اجزای آمیخته است [۲۲]. اگرچه پارامترهای سینتیکی ممکن است، بر مکان قرارگیری این ذرات نیز اثر داشته باشد [۲۳]. برای پیش بینی مکان قرارگیری نانوذرات در آمیخته های پلیمری، مدل های ترمودینامیکی نیز پیشنهاد شده است که بر اساس تعیین پارامتر ترشوندگی استوارند [۲۲].

Ray و همکاران دریافته اند، با افزایش نانوذرات خاک رس (اصلاح آلی شده) به آمیخته های پلی پروپیلن (PP) - پلی استیرن (PS)، تنش بین سطحی میان اجزای آمیخته و پدیده به هم پیوستگی میان نواحی فاز پراکنده آمیخته کم می شود [۱۰]. همچنین آنها دریافته اند، با قرارگیری نانوذرات در سطح مشترک میان دو فاز آمیخته و ایجاد ساختار بین لایه ای برای این ذرات، ازدیاد طول تا پارگی آمیخته افزایش می یابد. Khatua و همکاران اثر نانوذرات خاک رس (اصلاح آلی شده) را بر خواص آمیخته پلی آمید ۶ (PA6) - کوپلیمر تصادفی (اتیلن - پروپیلن) (EPR) بررسی کردند [۱۱]. نانوذرات در هر دو آمیخته های غنی از PA6 و غنی از EPR داخل فاز PA6 قرار گرفتند.

از نتایج آزمون شکل شناسی مشخص شد، ابعاد فاز پراکنده آمیخته ها با افزایش نانوذرات کاهش می یابد. این کاهش ابعاد فاز پراکنده ناشی از کاهش پدیده به هم پیوستگی میان نواحی فاز پراکنده به اثر مانع فیزیکی نانوذرات یا افزایش گرانشی فاز پراکنده نسبت داده شد. برای سامانه های آمیخته PA6/EPR، بهبود ازدیاد طول تا پارگی آمیخته ناشی از افزایش نانوذرات مشاهده نشد که دلیل آن نبود

نانوذرات در سطح مشترک میان دو فاز بیان شد.

Hong و همکاران اثر نانوذرات خاک رس (اصلاح آلی شده) را بر خواص آمیخته پلی اتیلن (PE) - پلی (بوتیل ترفتالات) (PBT) مطالعه کردند [۱۶]. آنها دریافته اند، در مقادیر کم نانوذرات، ذرات در سطح مشترک میان دو فاز قرار می گیرند، حال اینکه با افزایش مقدار نانوذرات، ذرات در فاز توده آمیخته نیز قرار می گیرند. این پژوهشگران با بررسی رفتار رئولوژیکی کششی سامانه های آمیخته حاوی نانوذرات نیز دریافته اند، وجود نانوذرات در سطح مشترک میان دو فاز تنش بین سطحی میان اجزای آمیخته را کاهش می دهد. بر این اساس آنها اثر سازگاری نانوذرات برای آمیخته ها، در راستای بهبود شکل شناسی آمیخته ها را ناشی از کاهش تنش بین سطحی، کاهش پدیده به هم پیوستگی و نیز تغییر در نسبت گرانشی اجزای آمیخته بیان کردند. مشاهدات مشابهی از اثر نانوذرات معدنی در آمیخته ها نیز گزارش شده است. Li و همکاران، در راستای بهبود شکل شناسی آمیخته PP/PET، اثر افزایش نانوذرات تیتانیم دی اکسید (TiO_2) بر شکل شناسی این آمیخته را با وجود پلی پروپیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید (PP-g-MAH) و بدون آن مطالعه کردند. نتایج نشان داد، نانوذرات در نبود PP-g-MAH، به طور عمده در سطح مشترک میان دو فاز آمیخته قرار می گیرند و با کاهش پدیده به هم پیوستگی و بهبود پایداری ترمودینامیکی آمیخته باعث بهبود شکل شناسی آن می شود. اما، وجود PP-g-MAH در آمیخته باعث می شود، نانوذرات بیشتر در فاز PP به عنوان فاز زمینه قرار گیرند و با تغییر خواص رئولوژیکی اجزای آمیخته باعث بهبود شکل شناسی آن شوند.

شکل شناسی و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت آمیخته PP/PET/Cloisite 10A سازگار شده با PP-g-MAH را Calcagno و همکاران مطالعه کرده اند. نتایج نشان داد، با افزایش نانوذرات به آمیخته سازگار شده، آنها در سطح مشترک میان دو فاز و فاز پراکنده PET قرار می گیرند و ضمن بهبود شکل شناسی باعث بهبود خواص مکانیکی مانند مدول و ازدیاد طول تا پارگی آمیخته می شوند [۲۴، ۲۵]. شایان ذکر است، افزون بر روش های میکروسکوپی که به کمک آنها ریز ساختار نانوکامپوزیت آمیخته های پلیمری به طور مستقیم مشاهده می شود، مطالعات رئولوژیکی نیز از ابزارهای مهم برای بررسی ریز ساختار نانوکامپوزیت آمیخته های پلیمری و چگونگی برهم کنش میان نانوذرات و پلیمرها محسوب می شود. تاکنون تعداد قابل توجهی از مطالعات در زمینه بررسی اثر پراکنش نانوذرات و برهم کنش میان این ذرات و پلیمر بر رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیت های پلیمری انجام شده است [۲۶]. اما، مطالعات به نسبت کمی در راستای بررسی ارتباط ریز ساختار و رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیت های آمیخته های پلیمری وجود دارد [۲۷]. نانوکامپوزیت آمیخته PP/PET حاوی

یک اکسترودر دوپیچی همسوگرد (Berstorff)، با نسبت طول به قطر (L/D) برابر با ۳۵، در دمای 270°C تهیه شدند. به منظور بررسی اثر نانوذرات خاک رس بر ریز ساختار و رفتار رئولوژیکی، نمونه های نانوکامپوزیتی حاوی ۳ و ۵ درصد وزنی (نسبت به وزن کل آمیخته) از کلویزیت 20A و کلویزیت 30B، تهیه شدند. ترتیب اضافه شدن مواد به اکسترودر بدین شکل بود که ابتدا پلیمرها به اکسترودر اضافه شدند و پس از ذوب آنها و از مکان مناسب، نانو خاک رس به اکسترودر اضافه شد. نانوکامپوزیت های PP/Cloisite 20A و PP/Cloisite 30B با نسبت وزنی ۹۵/۵ به عنوان نمونه های مرجع در شرایط مشابه تهیه نانوکامپوزیت تهیه شدند. نمونه ها برای انجام آزمون های رئولوژیکی در دمای 270°C به شکل قطعات استوانه ای با قطر ۲۵ mm و ضخامت ۲ mm قالب گیری فشاری شدند.

پراش پرتو X با زاویه کوچک (SAXS)

نمودارهای حاصل از آزمون SAXS نمونه ها، به کمک دستگاه Hecus، S3-MICRopix، Austria با تابش پرتو با طول موج $1.54 \text{ \AA}$ ، ولتاژ شتاب دهنده برابر با ۵۰ kV و جریان ۱ mA به دست آمدند. فاصله نمونه تا آشکارساز برابر ۲۶۳ mm بود.

میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

پس از تهیه نمونه ها، لایه بسیار نازکی با ضخامت حدود ۷۰ nm از نمونه ها، در شرایط برو دتی و دمای 120°C - به وسیله دستگاه بریده شد. سپس، به کمک دستگاه LEO 910 TEM (CARL Zeiss) و (Lecia) EM UC/FC6 Ultramicrotome مجهز به چاقوی الماس در ولتاژ شتاب دهنده ۱۲۰ kV تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری به دست آمد.

جدول ۱- مشخصه های مواد استفاده شده.

مواد	چگالی (g/cm^3)	شاخص جریان مذاب (g/10 min)	گرانروی ذاتی (dL/g)
PP	۰/۹	۲/۱*	-
PET	۱/۳۹	-	۰/۸۳
کلویزیت 20A	۱/۴-۱/۸	-	-
کلویزیت 30B	۱/۴-۱/۸	-	-

* 270°C ، $2/16 \text{ kg}$

نانوذرات خاک رس (اصلاح آلی شده) از جمله سامانه های مورد توجه از نظر علمی و صنعتی است.

همان طور که در بالا گفته شد، مطالعات در زمینه این سامانه ها نیز اغلب به بررسی شکل شناسی و خواص گرمایی و مکانیکی آنها معطوف شده است. بدین ترتیب، پژوهش بیشتر برای بررسی رفتار رئولوژیکی و ریز ساختار این سامانه ها و وابستگی آنها به جزء نانو ضروری است. در کار پیشین، اثر فعالیت بین سطحی و تشکیل میسل ها بر رفتار رئولوژیکی و شکل شناسی سامانه های آمیخته PP/PET سازگار شده واکنشی مطالعه شده است [۲۸].

در این پژوهش، اثر افزایش نانوذرات خاک رس به آمیخته PP/PET بر شکل شناسی و رفتار رئولوژیکی این آمیخته با استفاده از مطالعات رئولوژیکی تحت میدان های جریان برشی گذار و نوسانی خطی و همچنین با استفاده از آزمون های SAXS، TEM و SEM مطالعه شده اند. هدف اصلی از انجام مطالعات گفته شده، بررسی اثر مکان قرارگیری نانوذرات خاک رس در سامانه PP/PET بر شکل شناسی و رفتار رئولوژیکی آن است.

تجربی

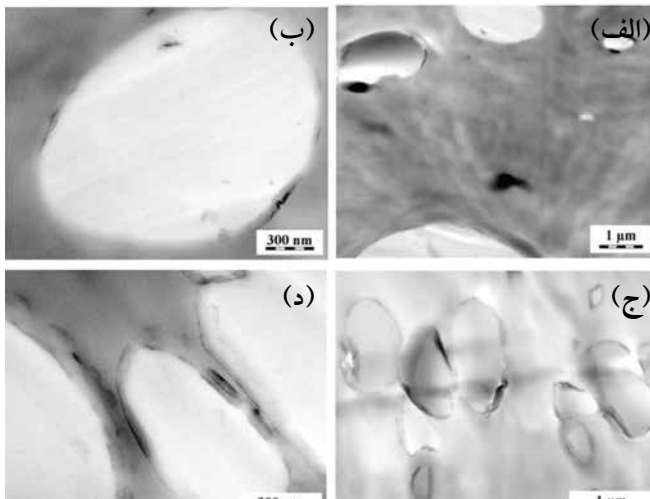
مواد

در این پژوهش، از پلی پروپیلن (PP Moplen HP501H) با چگالی $9/0 \text{ g/cm}^3$ و شاخص جریان مذاب (230°C و $2/16 \text{ kg}$) و $2/1 \text{ g/10min}$ ، محصول شرکت Basell آلمان، پلی (اتیلن ترفتالات) (PET Polyclear 1101) با چگالی $1/38 \text{ g/cm}^3$ و گرانروی ذاتی $0/83 \text{ dL/g}$ ، محصول شرکت Invista آلمان، نانو خاک رس کلویزیت 20A (با ظرفیت تبادل یونی 95 g/100mequiv) و کلویزیت 30B (با ظرفیت تبادل یونی 90 g/100mequiv) محصولات شرکت Southern Clay Products آمریکا استفاده شده است. نانوذرات مونت موریلونیت کلویزیت 20A و کلویزیت 30B، به ترتیب، دارای اصلاح کننده های آلی دی متیل، دی هیدروژن تالو آمونیوم و متیل ۲- بیس هیدروکسی اتیل تالو آمونیوم بود [۲۹]. پیش از اختلاط مذاب، مواد در شرایط دمای 80°C و در گرم خانه خلأ رطوبت زدایی شدند. مشخصات مواد استفاده شده در جدول ۱ آمده است.

دستگاه ها و روش ها

تهیه نمونه ها

آمیخته های PP/PET با نسبت وزنی برابر با ۷۵/۲۵ و ۲۵/۷۵، در

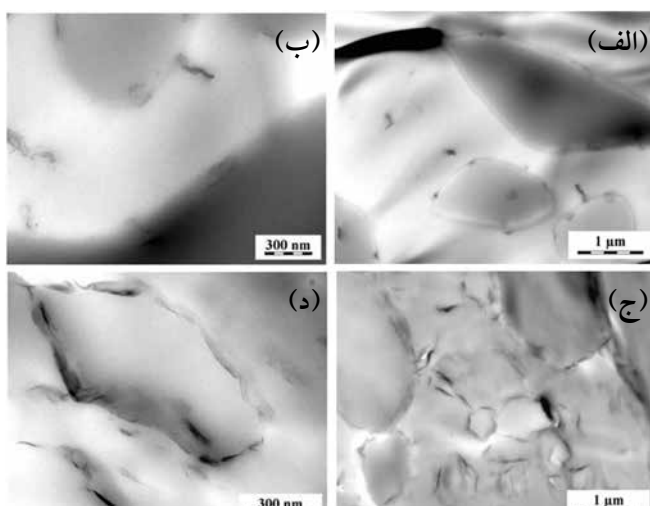


شکل ۱- تصاویر TEM برای آمیخته‌های غنی از PP حاوی مقادیر مختلف نانوذرات خاک رس (کلویزیت 20A و کلویزیت 30B): (الف) و (ب) ۳ درصد وزنی و (ج) و (د) ۵ درصد وزنی.

نتایج و بحث

بررسی ریزساختار به کمک TEM و SAXS

شکل‌های ۱ و ۲ به ترتیب، تصاویر حاصل از آزمون TEM را برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی PP/PET با نسبت‌های وزنی برابر با ۷۵/۲۵ و ۲۵/۷۵، حاوی ۳ و ۵ درصد وزنی نانوخاک رس نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل‌ها مشخص است، تقریباً تمام ذرات نانوخاک رس در نانوکامپوزیت‌های آمیخته غنی از PP، در سطح مشترک میان دو فاز قرار گرفته است (شکل ۱- الف تا د). همچنین بر



شکل ۲- تصاویر TEM برای آمیخته‌های غنی از PET حاوی مقادیر مختلف نانوذرات خاک رس (کلویزیت 20A و کلویزیت 30B): (الف) و (ب) ۳ درصد وزنی و (ج) و (د) ۵ درصد وزنی.

میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)

تصاویر شکل‌شناسی نمونه‌های آمیخته با استفاده از آزمون SEM به کمک میکروسکوپ Vega Tescan به دست آمده است. بدین منظور، ابتدا نمونه‌ها در نیتروژن مایع شکسته و سطح شکست نمونه‌ها با طلا روکش داده شدند. تصاویر SEM به کمک نرم افزار JMicroVision v1.27 بررسی شد. قطر متوسط عددی (D_n)، قطر متوسط وزنی (D_w)، قطر متوسط حجمی (D_v)، شاخص توزیع اندازه ذرات (PDI) و فاصله بین ذرات (ID) با استفاده از معادله‌های زیر محاسبه شد [۳۰]. حداقل قطر دوپست ذره برای محاسبه پارامترها اندازه‌گیری شده است:

$$D_n = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

$$D_w = \frac{\sum n_i D_i^2}{\sum n_i D_i} \quad (2)$$

$$D_v = \frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i D_i^2} \quad (3)$$

$$PD = \frac{D_v}{D_n} \quad (4)$$

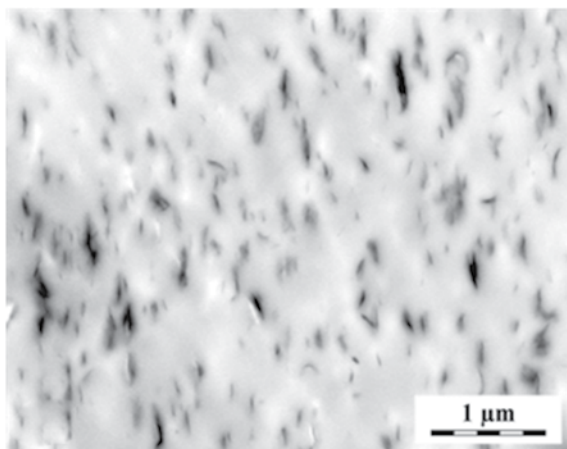
$$ID = D_w \left[\left(\frac{\pi}{6\phi} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (5)$$

در این معادله‌ها، n_i تعداد ذرات با قطر D_i و ϕ جزء حجمی فاز پراکنده آمیخته است.

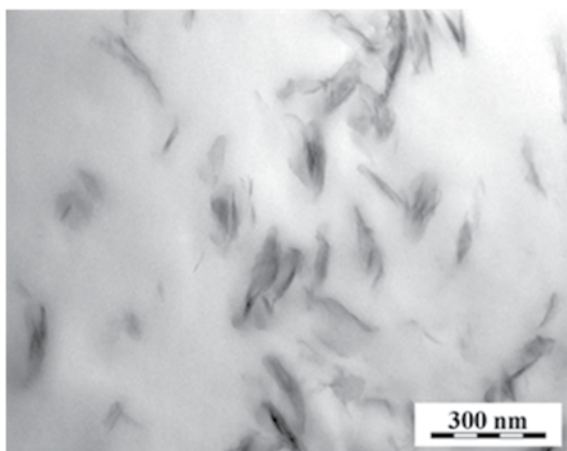
آزمون رئومتری

رفتار رئولوژیکی نمونه‌ها در میدان‌های جریان برشی گذار و جریان برشی نوسانی خطی با استفاده از دستگاه رئومتر Anton Paar Physica Shear Rheometer مدل MCR 300 بررسی شد. در این راستا، هندسه صفحات موازی با قطر صفحات ۲۵ mm و فاصله میان صفحات ۱ mm استفاده شده است.

به منظور انجام آزمون‌ها در میدان جریان برشی نوسانی در ناحیه گرانش‌کشسان خطی، آزمون‌های روبش کرنش در بسامد ثابت ۱ Hz انجام شده است. براین اساس، دامنه کرنش ثابت ۱٪ برای انجام آزمون‌های روبش بسامد در محدوده بین ۰/۰۳ تا ۶۰۰ rad/s معین شد. آزمون‌های رئولوژیکی در میدان جریان برشی گذار، در سرعت‌های برش ثابت ۰/۰۱ و ۱۰۰ s⁻¹ انجام شد. همه اندازه‌گیری‌های رئولوژیکی در دمای ۲۷۰°C و در جو نیتروژن انجام شد.



(الف)

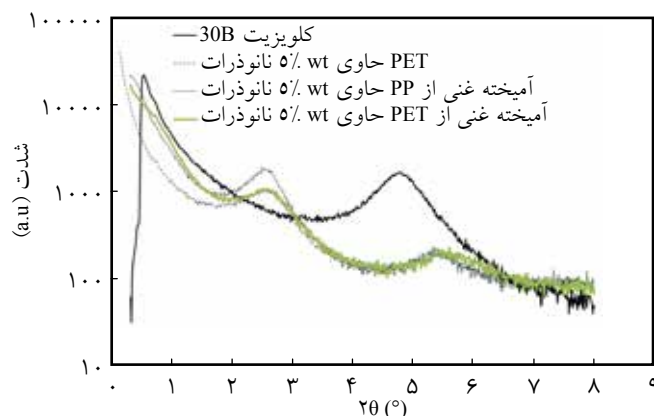


(ب)

شکل ۴- تصاویر TEM با بزرگ‌نمایی‌های مختلف برای نانوکامپوزیت PET حاوی ۵٪ وزنی نانوذرات (کلویزیت 30B).

را در کنار پراکنش ورقه‌ای برای نانوذرات خاک رس در زمینه PET نشان می‌دهد. همچنین، از نتایج آزمون SAXS (شکل ۳) مشخص می‌شود، پیک مشخصه نانوذرات خاک رس در هر دو آمیخته غنی از PP و غنی از PET در زاویه‌ای مشابه با آن در نانوکامپوزیت PET ظاهر می‌شوند. اما، شدت این پیک برای آمیخته‌ها، به‌ویژه برای آمیخته غنی از PP، بیشتر از آن برای نانوکامپوزیت PET است. با توجه به اینکه مقدار نانوذرات خاک رس در این سامانه‌ها یکسان است، شدت پیک SAXS بیشتر برای نانوذرات در آمیخته‌ها نسبت به شدت پیک SAXS برای نانوذرات در نمونه نانوکامپوزیت PET/Cloisite 30B، به ساختار بین‌لایه‌ای ذرات نانوکلیوزیت 20A در نمونه‌ها نسبت داده می‌شود.

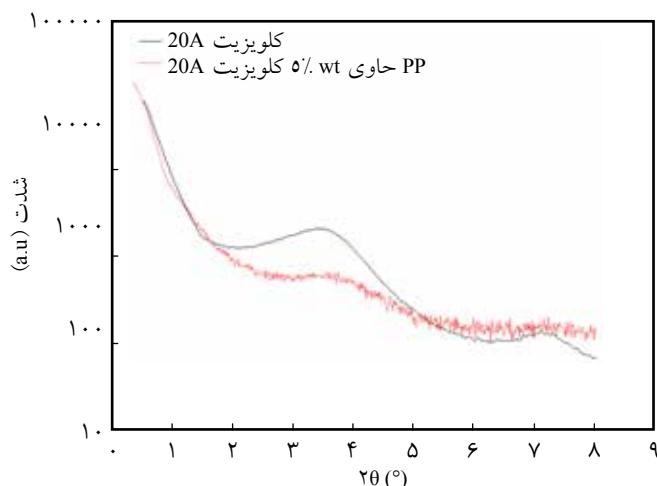
تصویر TEM نانوکامپوزیت PP/Cloisite 20A که در شکل ۵ نشان داده شده است، حاکی از آن است که پراکنش مناسبی از ذرات کلویزیت 20A در زمینه PP وجود ندارد. در تأیید این نتیجه، نمودار



شکل ۳- نمودارهای SAXS برای نمونه‌های کلویزیت 30B، نانوکامپوزیت PET حاوی ۵٪ وزنی ذرات کلویزیت 30B و نانوکامپوزیت‌های آمیخته‌های غنی از PP و غنی از PET حاوی ۵٪ وزنی نانوذرات (کلویزیت 20A و کلویزیت 30B).

اساس مشاهدات شکل ۱، نانوذرات خاک رس در آمیخته غنی از PP حاوی ۳ درصد وزنی از نانوذرات، دارای توزیع نایک‌نواخت در سطح مشترک میان دو فاز آمیخته است، این سطح را کامل پوشش نمی‌دهند. اما، با افزایش ۵ درصد وزنی از نانوذرات به آمیخته غنی از PP، تقریباً سطح مشترک بین دو فاز آمیخته به‌طور کامل با استفاده از نانوذرات پوشش داده می‌شوند. نانوذرات در آمیخته غنی از PET، علاوه بر سطح مشترک میان دو فاز در فاز زمینه PET نیز مشاهده می‌شوند (شکل ۲- الف تا د). هر دو نوع پراکنش بین‌لایه‌ای و ورقه‌ای برای نانوذرات خاک رس واقع در فاز زمینه PET در نانوکامپوزیت غنی از PET مشاهده می‌شوند.

شکل ۳، نمودارهای حاصل از آزمون SAXS را برای نمونه‌های نانوکامپوزیت غنی از PP و غنی از PET حاوی ۵ درصد وزنی از نانوذرات خاک رس، به همراه نمونه‌های نانوذرات خاک رس از نوع کلویزیت 30B و نانوکامپوزیت PET/Cloisite 30B با نسبت وزنی برابر با ۹۵/۵ نشان می‌دهد. بر اساس نتایج حاصل از این شکل، پیک مشخصه نانوذرات خاک رس (کلویزیت 30B) به زاویه کمتر در نانوکامپوزیت PET/Cloisite 30B منتقل می‌شود که حاکی از افزایش فاصله بین لایه‌های نانوذرات خاک رس از ۱/۸۸ nm برای کلویزیت 30B خالص به ۳/۵۷ nm برای این نانوذرات مستقر در زمینه PET است. این نتیجه بیانگر ایجاد پراکنش بین‌لایه‌ای برای ذرات نانوکلیوزیت 30B در نانوکامپوزیت PET/Cloisite 30B، ناشی از ورود زنجیرهای PET به لایه‌های نانوذرات خاک رس است. در تأیید نتیجه حاصل از آزمون SAXS، تصاویر TEM برای نانوکامپوزیت PET/Cloisite 30B (شکل ۴) نیز پراکنش بین‌لایه‌ای



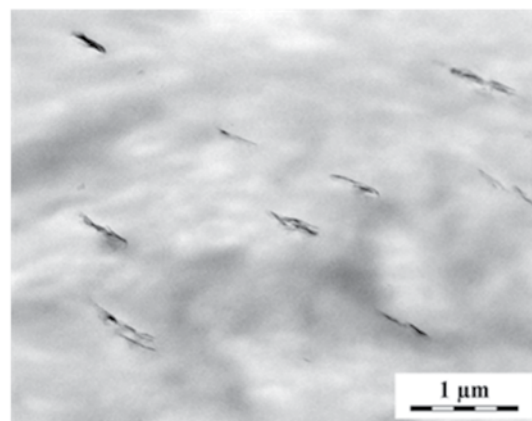
شکل ۶- نمودارهای SAXS برای نمونه‌های کلویزیت 20A و نانوکامپوزیت PP حاوی ۵٪ وزنی کلویزیت 20A.

آمیخته‌ها (شکل ۳)، استنباط می‌شود که هر دو نوع نانوذرات در هر دو آمیخته غنی از PP و غنی از PET باید فقط در تماس با زنجیرهای PET باشند. این نتیجه‌گیری بر اساس نتایج آزمون SAXS، در توافقی با مشاهدات ریزساختار نمونه‌های نانوکامپوزیت آمیخته‌ها به وسیله تصاویر TEM (شکل‌های ۱ و ۲) است که نشان می‌دهد، تمام نانوذرات در آمیخته‌ها در فاز PET و سطح مشترک میان دو فاز واقع می‌شوند. همچنین، فاصله بین لایه‌های کمتر برای ذرات کلویزیت 20A در نمونه‌های آمیخته نسبت به ذرات کلویزیت 30B، می‌تواند به سازگاری کمتر زنجیرهای PET با ذرات کلویزیت 20A نسبت به ذرات کلویزیت 30B نسبت داده شود.

بررسی شکل شناسی با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)

شکل‌های ۷ و ۸ به ترتیب، تصاویر شکل شناسی آمیخته‌های غنی از PP و غنی از PET را نشان می‌دهد. جدول ۲ قطرهای متوسط عددی، وزنی و حجمی به همراه توزیع اندازه ذرات و فاصله بین ذرات نواحی بین فاز پراکنده را برای نمونه‌های آمیخته خالص و نانوکامپوزیت‌ها نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است، هر دو آمیخته‌های غنی از PP و غنی از PET دارای شکل شناسی فاز زمینه- فاز پراکنده با نواحی فاز پراکنده نسبتاً گروی‌اند. آمیخته غنی از PET دارای اندازه و توزیع اندازه ذرات فاز پراکنده بزرگ‌تری نسبت به آمیخته غنی از PP است. این نتیجه ناشی از گرانشی و کشسانی بیشتر PP نسبت به PET است.

مشاهدات تصاویر شکل شناسی به‌خوبی آشکار می‌سازد، افزایش نانوذرات به نمونه‌های آمیخته منجر به کاهش اندازه و توزیع اندازه ذرات فاز پراکنده می‌شوند. این مشاهدات را Calcagno و همکاران



(الف)

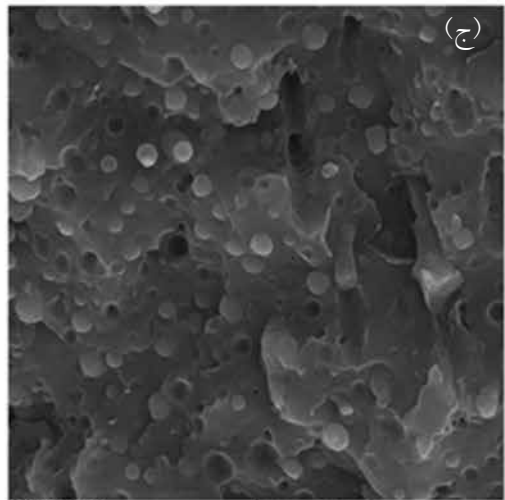
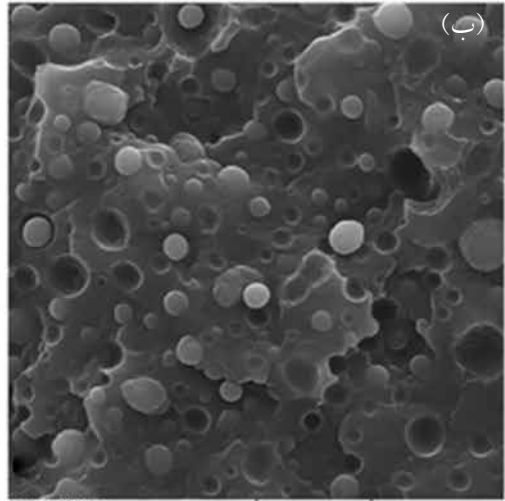
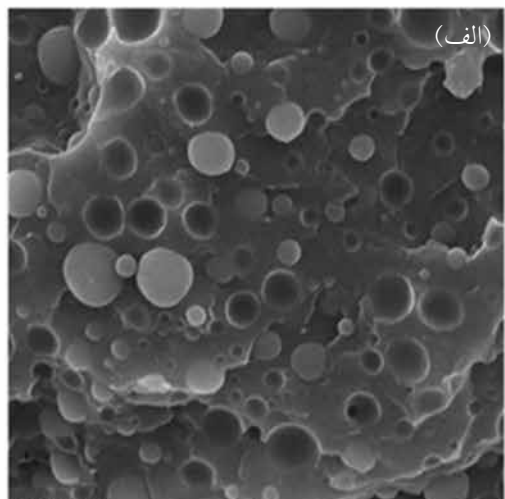
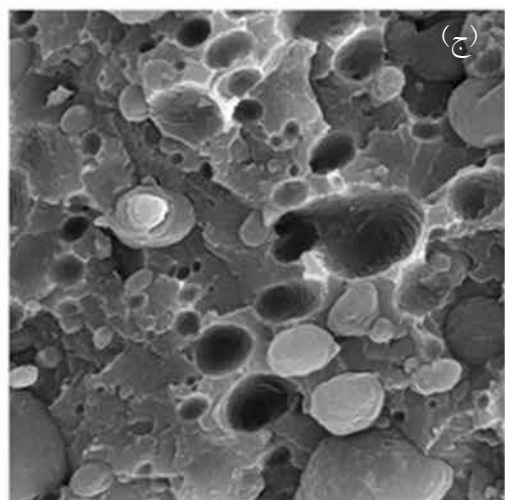
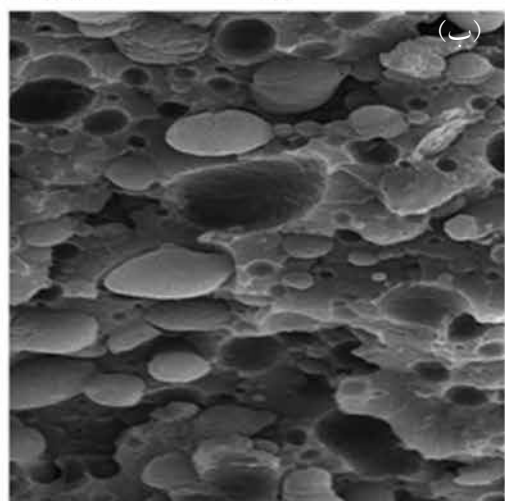
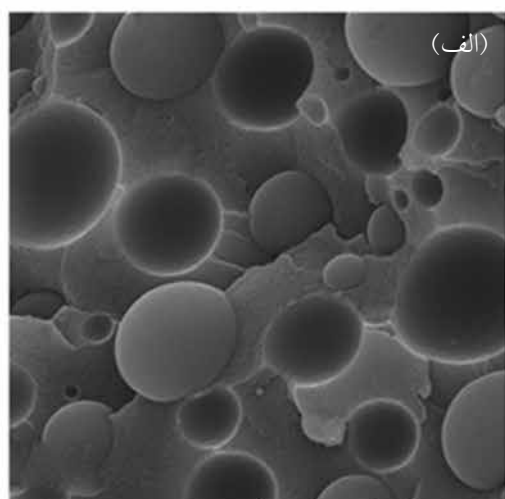


(ب)

شکل ۵- تصاویر TEM با بزرگ‌نمایی‌های مختلف برای نانوکامپوزیت PP حاوی ۵٪ وزنی کلویزیت 20A.

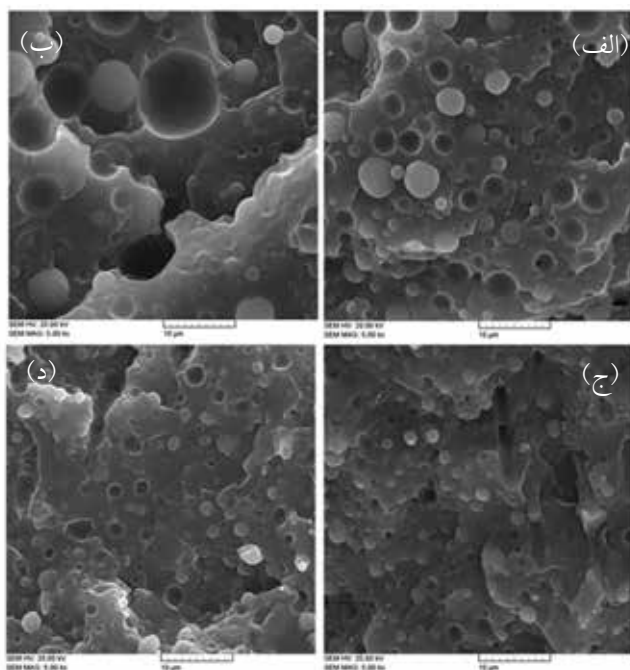
حاصل از آزمون SAXS برای نمونه نانوکامپوزیت 20A Cloisite/PP به همراه نتایج ذرات خالص کلویزیت 20A، در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل ۶ مشخص است، پیک مشخصه ذرات کلویزیت 20A در زمینه PP به زوایه کمتر از ذرات خالص کلویزیت 20A منتقل نمی‌شوند. بنابراین، نتایج آزمون TEM و SAXS حاکی از آن است که زنجیرهای PP قابلیت نفوذ به لایه‌های ذرات کلویزیت 20A و ایجاد ساختار بین‌لایه‌ای را برای این ذرات ندارند. بر این اساس نتیجه‌گیری می‌شود، ایجاد ساختار بین‌لایه‌ای برای ذرات کلویزیت 20A در آمیخته‌ها، که منجر به افزایش فاصله بین‌لایه‌های این ذرات از ۲/۶ nm برای ذرات خالص به ۳/۶ nm برای ذرات در آمیخته‌ها می‌شود، به علت نفوذ زنجیرهای PET به لایه‌های این ذرات است و زنجیرهای PP در این راستا نقشی ندارند.

بر اساس این نتیجه، در کنار عدم ظهور پیک مشخصه مربوط به ذرات کلویزیت 20A خالص یا پیک مشخصه ذرات کلویزیت 20A در زمینه PP (بر اساس شکل ۶ در زاویه $2\theta = 3/4^\circ$) در نمودار SAXS



شکل ۸- تصاویر SEM برای آمیخته‌های غنی از PET حاوی درصد‌های وزنی مختلف از نانوذرات خاکرس (کلویزیت 20A و کلویزیت 30B): (الف) ۰٪ wt، (ب) ۳٪ wt و (ج) ۵٪ wt.

شکل ۷- تصاویر SEM برای آمیخته‌های غنی از PP حاوی درصد‌های وزنی مختلف از نانوذرات (کلویزیت 20A و کلویزیت 30B): (الف) ۰٪ wt، (ب) ۳٪ wt و (ج) ۵٪ wt.



شکل ۹- تصاویر SEM برای: آمیخته خالص (الف) پس از فرایند تنش زدایی و (ب) پیش از فرایند تنش زدایی و آمیخته غنی از PP حاوی ۵٪ نانوذرات خاک رس (کلویزیت 20A و کلویزیت 30B) (ج) پیش از فرایند تنش زدایی و (د) پس از فرایند تنش زدایی.

گزارش شده است [۳۱]، ممکن است دلیل مهمی برای افزایش پدیده شکست نواحی فاز پراکنده حین فرایند اختلاط سامانه و در نتیجه کاهش ابعاد این نواحی باشد. با وجود این، اظهار نظر دقیق در راستای اثر نانوذرات بر تنش بین سطحی آمیخته PP/PET به مطالعات دقیقی نیاز دارد.

مشابه با آمیخته غنی از PP، با افزودن نانوذرات به آمیخته غنی از PET و استقرار آنها در سطح مشترک میان دو فاز آمیخته پدیده به هم پیوستگی میان نواحی فاز پراکنده کم می شود. از سوی دیگر، به دلیل وجود نانوذرات در فاز زمینه آمیخته غنی از PET کاهش پدیده به هم پیوستگی برای این آمیخته به مراتب بیشتر از کاهش این پدیده برای آمیخته غنی از PP است [۲۴، ۲۵]. همان طور که در بخش بعد بحث می شود، نتایج رئولوژیکی نشان می دهد، وجود نانوذرات در فاز زمینه آمیخته باعث افزایش گرانروی در ناحیه گرانروکشسان خطی آمیخته در بسامدهای زیاد، متناظر با سرعت های برش زیاد حین فرایند، می شود. ابتدا به نظر می رسد، این افزایش گرانروی عاملی برای افزایش نیروی هیدرودینامیک روی نواحی فاز پراکنده نانوکامپوزیت آمیخته غنی از PET باشد و این منجر به شکست بیشتر نواحی فاز پراکنده این سامانه نسبت به سامانه آمیخته غنی از PET خالص می شود. این استنباط توسط Ray و همکاران برای

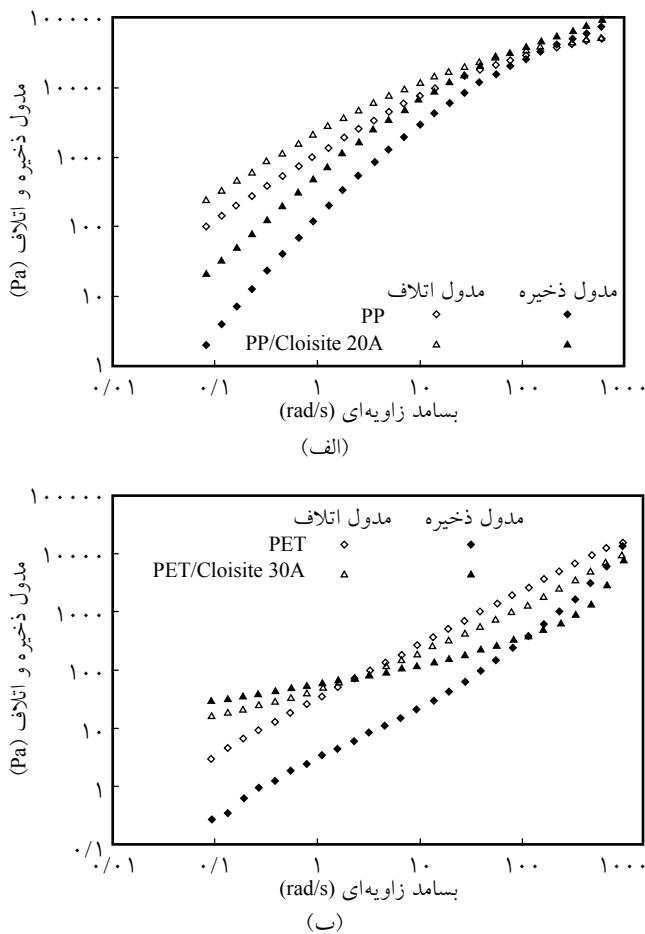
جدول ۲- مقادیر کمی حاصل از تصاویر آزمون SEM برای آمیخته های غنی از PP و غنی از PET حاوی مقادیر مختلف از نانوذرات (کلویزیت 20A و کلویزیت 30B).

آمیخته	D _n (μm)	D _v (μm)	D _w (μm)	PD	ID (μm)
غنی از PP خالص	۱/۷۹	۳/۴۸	۲/۵۱	۱/۹۴	۱/۰۴
غنی از PP با ۳٪ wt نانوذرات	۱/۴۹	۲/۳۳	۱/۷۶	۱/۵۲	۰/۷۴
غنی از PP با ۵٪ wt نانوذرات	۱/۲۴	۱/۵۶	۱/۳۷	۱/۲۵	۰/۵۸
غنی از PET خالص	۵/۶	۱۱/۱	۸/۴۹	۱/۹۸	۱/۲
غنی از PET با ۳٪ wt نانوذرات	۳/۰۴	۵/۶۲	۴/۰۱	۱/۸۵	۰/۵۹
غنی از PP با ۵٪ wt نانوذرات	۲/۷	۴/۸۸	۳/۹۲	۱/۸۱	۰/۶

نیز گزارش کرده اند [۲۷] که اثر سازگار سازی نانوذرات را در آمیخته ها تأیید می کند. در این راستا، کاهش اندازه نواحی فاز پراکنده با افزودن نانوذرات به آمیخته ها برای آمیخته غنی از PET مشهودتر از آمیخته غنی از PP است. این اختلاف ناشی از قرارگیری متفاوت نانوذرات در آمیخته های غنی از PP و غنی از PET است. قرارگیری نانوذرات در سطح مشترک میان دو فاز آمیخته غنی از PP باعث کاهش پدیده به هم پیوستگی میان نواحی فاز پراکنده حین فرایند اختلاط مذاب می شود. در این زمینه، نانوذرات واقع در سطح مشترک آمیخته به عنوان مانعی جامد در برابر پدیده به هم پیوستگی نواحی فاز پراکنده عمل می کنند [۲۵].

به منظور تأیید کاهش پدیده به هم پیوستگی میان نواحی فاز پراکنده با قرارگیری نانوذرات در سطح مشترک آمیخته، شکل شناسی آمیخته غنی از PP خالص و نانوکامپوزیت این آمیخته حاوی ۵ درصد وزنی از نانوذرات پس از قرار گرفتن در گرمخانه خلأ به مدت ۱ h و در دمای ۲۷۰°C بررسی شدند.

مقایسه تصاویر شکل شناسی نمونه های تنش زدایی شده (annealed) به همراه تصاویر نمونه های بدون تنش زدایی، (شکل ۹)، حاکی از آن است که طی فرایند تنش زدایی به دلیل پدیده به هم پیوستگی القای شده به وسیله گرما، اندازه نواحی فاز پراکنده در آمیخته غنی از PP افزایش می یابد، اما تغییری در اندازه نواحی فاز پراکنده نمونه نانوکامپوزیت طی این فرایند مشاهده نمی شود. این نتیجه تأیید می کند، کاهش اندازه نواحی فاز پراکنده در آمیخته غنی از PP با افزایش نانوذرات به آمیخته، از دیدگاه گرمایی - سینتیکی پایدار است [۱۱]. همچنین، کاهش احتمالی تنش بین سطحی میان اجزای آمیخته با قرارگیری نانوذرات در سطح مشترک میان دو فاز سامانه آمیخته، همان طور که برای سامانه نانوکامپوزیت آمیخته 30B/PE/PBT/Cloisite



شکل ۱۰- مدول‌های ذخیره و اتلاف بر حسب بسامد زاویه‌ای برای نمونه‌های: (الف) PP خالص و PP/Cloisite 20A با ۵٪ وزنی نانوذرات و (ب) PET خالص و نانوکامپوزیت PET/Cloisite 30B حاوی ۵٪ وزنی نانوذرات خاک رس.

PET/Cloisite 30B و عدم پراکنش مناسب نانوذرات را در فاز زمینه نمونه PP/Cloisite 20A تأیید می‌کند. افزون بر ساختار شبه شبکه‌ای میان ذرات نانوخاک رس، برهم‌کنش‌های ممکن میان نانوذرات کلویزیت 30B و زنجیرهای PET از نوع پیوندهای هیدروژنی که به عنوان عوامل شبکه‌ای‌کننده فیزیکی عمل می‌کنند، دلیل رفتار رئولوژیکی شبه جامد برای سامانه PET/Cloisite 30B است [۳۳، ۳۴].

شکل ۱۱، توابع گرانش‌کشسان خطی را برای نمونه‌های آمیخته غنی از PP و نمونه‌های نانوکامپوزیتی آن حاوی ۳ و ۵ درصد نانوذرات خاک رس نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است، در بسامدهای کم، افزایش نانوذرات به آمیخته نه تنها گرانشی مختلط و مدول ذخیره را افزایش می‌دهد، بلکه رفتار رئولوژیکی نمونه را نیز تغییر می‌دهد. آمیخته غنی از PP رفتار رئولوژیکی شبه مایع دارد، در حالی که نانوکامپوزیت‌های این آمیخته رفتار رئولوژیکی شبه جامد

سامانه PP/PS/Cloisite 20A گزارش شده است [۱۰]. اما در نگاهی عمیق‌تر، باید این مطلب در نظر گرفته شود که گرانشی در ناحیه گرانش‌کشسان خطی با اعمال تغییر شکل‌های کوچک حاصل می‌شود که ساختار نمونه چندان تغییری نمی‌کند. اما در شرایط فرایند و در سرعت‌های برش زیاد، نمونه در شرایط گرانش‌کشسان غیرخطی و تغییر شکل‌های بزرگ قرار دارد که به دلیل تغییر ساختار نمونه در این شرایط، خواص رئولوژیکی و به‌ویژه گرانشی نمونه کاملاً نسبت به این خواص در شرایط گرانش‌کشسان خطی متفاوت است. بدین دلیل، گرانشی آمیخته‌های غنی از PP و غنی از PET خالص و سامانه‌های نانوکامپوزیت آنها به‌وسیله آزمون‌های رئولوژیکی در شرایط جریان برشی گذار و یکنواخت در سرعت برش زیاد برابر با 100 s^{-1} اندازه‌گیری شدند. نتایج این اندازه‌گیری‌ها، ارائه شده در بخش بعد نشان داد، گرانشی و نیز تنش برشی در ناحیه یکنواخت برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی کمتر از نمونه‌های آمیخته‌های خالص است. بدین ترتیب به نظر می‌رسد، با افزودن نانوذرات به آمیخته‌ها، تغییر گرانشی آنها در شرایط فرایند در راستای افزایش تنش اعمال شده بر نواحی فاز پراکنده آمیخته‌ها نیست. بر این اساس، به نظر می‌رسد، عوامل اصلی برای کاهش نواحی فاز پراکنده آمیخته‌ها با افزودن نانوذرات، کاهش پدیده به هم پیوستگی میان نواحی فاز پراکنده و کاهش تنش بین سطحی است.

بررسی نتایج رئولوژیکی

مطالعات رئولوژیکی در میدان جریان برشی نوسانی

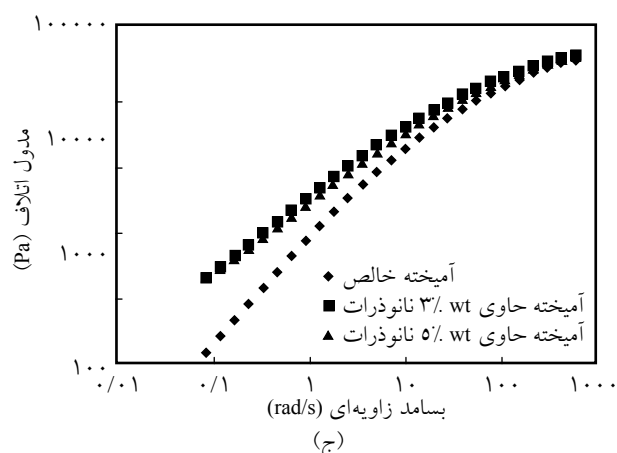
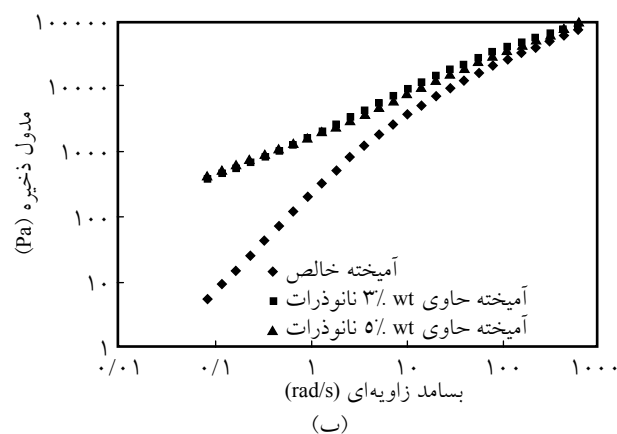
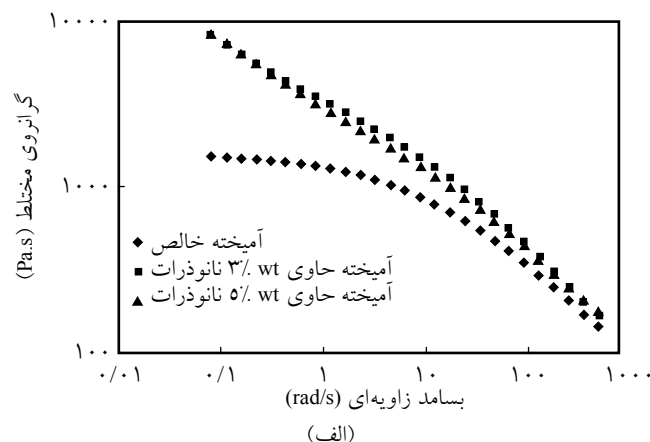
نمودارهای مدول ذخیره و مدول اتلاف بر حسب بسامد برای نمونه‌های PP خالص و PP/Cloisite 20A با ۵ درصد وزنی نانوذرات خاک رس و نیز برای نمونه‌های PET خالص و نانوکامپوزیت PET/Cloisite 30B حاوی ۵ درصد وزنی نانوذرات خاک رس به ترتیب در شکل ۱۰-الف و ب آمده است. همان‌طور که از شکل مشخص است، نمونه نانوکامپوزیت PP/Cloisite 20A رفتار رئولوژیکی مشابه PP خالص نشان می‌دهد (شکل ۱۰-الف). این نتیجه حاکی از آن است که نانوذرات کلویزیت 20A همانند ذره‌ای خنثی در زمینه PP عمل می‌کنند. اما نانوکامپوزیت PET/Cloisite 30B رفتار رئولوژیکی متفاوت نسبت به PET خالص نشان می‌دهد (شکل ۱۰-ب). کاهش نسبتاً زیاد شیب منحنی مدول‌ها، به‌ویژه مدول ذخیره نانوکامپوزیت PET در بسامدهای کم نشان از تشکیل ساختاری شبه شبکه‌ای برای این نمونه است. بدین ترتیب در توافق با نتایج حاصل از آزمون‌های TEM و SAXS، نتایج آزمون رئولوژی نیز پراکنش نسبتاً مناسب نانوذرات در فاز زمینه نمونه

آمیخته‌های پلیمری به وسیله خواص رئولوژیکی فاز زمینه کنترل می‌شود. بنابراین انتظار می‌رود، مقادیر توابع گرانروکشیان خطی مانند مدول ذخیره و گرانروی مختلط در بسامدهای زیاد با قرارگیری مقدار کافی نانوذرات در فاز زمینه آمیخته افزایش یابند [۲۷]. اما نتایج شکل ۱۱ نشان می‌دهد، در بسامدهای زیاد، افزایش مشهودی برای مدول ذخیره و گرانروی مختلط آمیخته غنی از PP به دلیل افزایش نانوذرات به آن وجود ندارد. این نتایج رئولوژیکی، در توافق با نتایج آزمون‌های TEM و SAXS، عدم جای‌گیری نانوذرات در فاز زمینه PP را برای آمیخته غنی از PP تأیید می‌کند.

تصاویر شکل‌شناسی نمونه نانوکامپوزیت آمیخته PP/PET با ترکیب درصد وزنی برابر با ۷۵/۲۵ نشان داد، فاصله میان نواحی فاز پراکنده ($1 \mu m$) برای این نمونه کم است. با توجه به مقدار زیاد نواحی فاز پراکنده و فاصله کم میان این نواحی برای نمونه نانوکامپوزیت آمیخته غنی از PP، رفتار رئولوژیکی شبه‌جامد مشاهده شده می‌تواند به دلیل برهم‌کنش‌های میان نانوذرات خاکرس مستقر در سطح مشترک دو فاز آمیخته باشد. در حقیقت، لایه‌های سیلیکات مستقر در سطح مشترک میان دو فاز آمیخته غنی از PP، قابلیت چرخش آزاد را به دلیل برهم‌کنش‌های میان نانوذرات خاکرس ندارند. این نتیجه‌گیری در توافق خوبی با مشاهدات تصاویر TEM برای آمیخته غنی از PP است (شکل ۱). در بسامدهای بیشتر ساختار شبه‌شبکه‌ای بین نانوذرات خاکرس فرو می‌ریزد و رفتار شبه‌پلاستیک قوی‌تری برای نانوکامپوزیت آمیخته غنی از PP مشاهده می‌شود [۳۵].

بر خلاف نتایج کار حاضر، Hiutric و همکاران گزارش کردند، نانوکامپوزیت آمیخته غنی از PE رفتار رئولوژیکی گرانروکشیان خطی شبه‌امولسیون‌ی نشان می‌دهد. این عدم توافق ناشی از ترکیب درصد و فاصله بین نواحی فاز پراکنده متفاوت آمیخته‌ها در دو کار پژوهشی است. در آن کار، آمیخته‌هایی با جزء وزنی کمتر و فاصله بیشتر بین نواحی فاز پراکنده مطالعه شده است.

پاسخ گرانروکشیان خطی آمیخته‌های غنی از PET و نمونه‌های نانوکامپوزیتی آن حاوی ۳ و ۵ درصد ذرات نانوکاکرس در شکل ۱۲ نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل مشخص است، مشابه با آمیخته غنی از PP، افزایش نانوذرات به آمیخته غنی از PET منجر به رفتار رئولوژیکی شبه‌جامد برای این آمیخته می‌شود. این رفتار با عدم وابستگی تقریبی مقادیر مدول ذخیره به بسامد و روند افزایشی گرانروی مختلط در بسامدهای کم برای نانوکامپوزیت آمیخته غنی از PET تأیید می‌شود. در بسامدهای زیاد، جایی که رفتار رئولوژیکی آمیخته‌ها اغلب به وسیله فاز زمینه کنترل می‌شود، مدول ذخیره و گرانروی مختلط آمیخته غنی از PET با افزودن نانوذرات افزایش



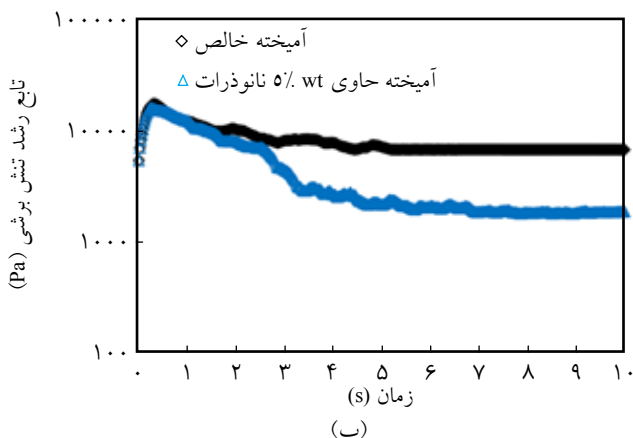
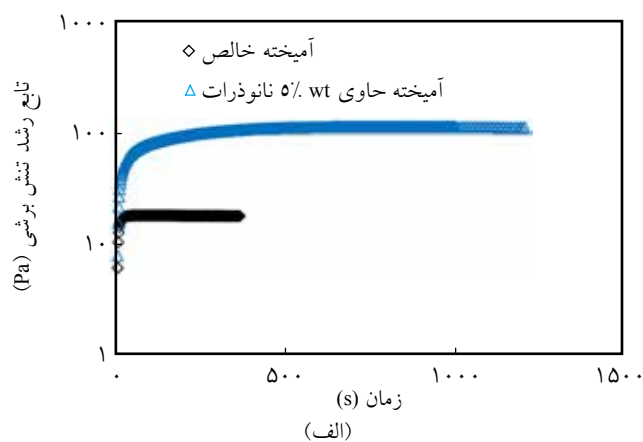
شکل ۱۱- توابع گرانروکشیان خطی برای نمونه‌های آمیخته غنی از PP حاوی مقادیر مختلف نانوذرات خاکرس.

نشان می‌دهند.

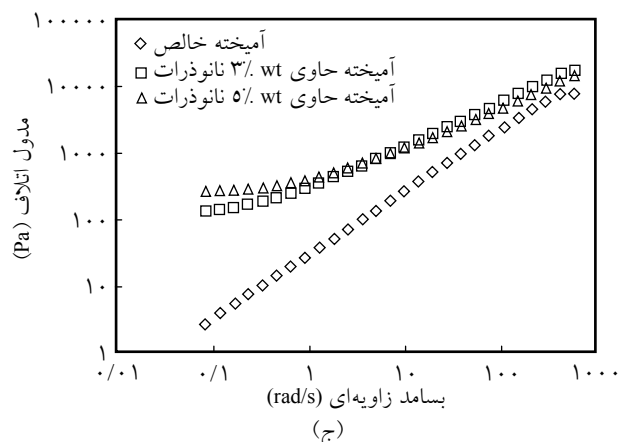
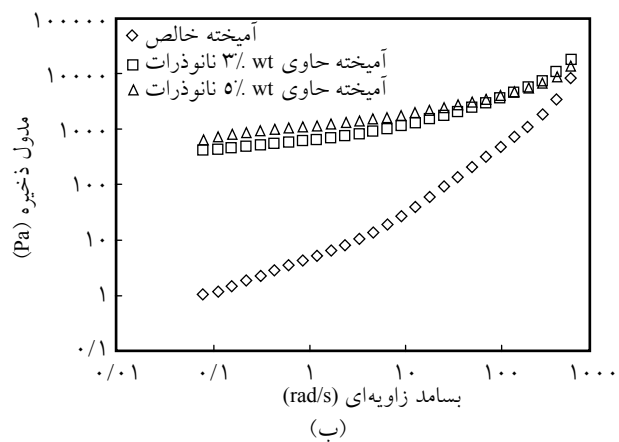
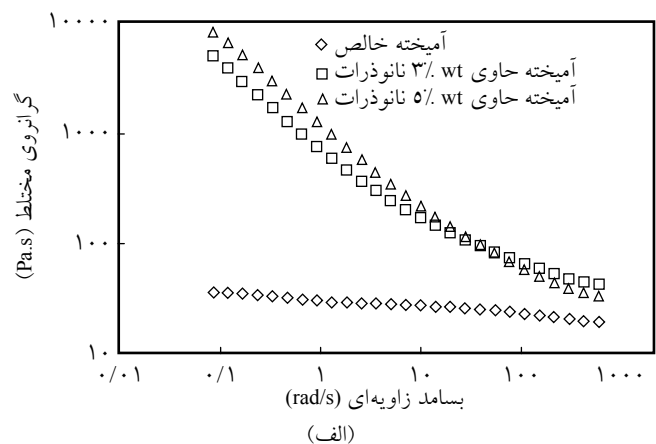
Huitric و همکاران رفتار رئولوژیکی مشابهی را برای سامانه نانوکامپوزیت آمیخته PE/PA6/Cloisite 30B، با جای‌گیری نانوذرات در فاز PA6 به عنوان فاز زمینه و به دلیل تشکیل ساختار شبه‌شبکه‌ای میان نانوذرات، گزارش کردند [۲۷]. از طرفی به‌خوبی شناخته شده است که در بسامدهای زیاد، رفتار رئولوژیکی گرانروکشیان خطی

آمیخته را نسبت به آمیخته غنی از PP بیشتر تحت تأثیر قرار می دهد. این نتیجه می تواند به تشکیل ساختار شبه شبکه ای قوی تر در نمونه نانوکامپوزیتی غنی از PET حاوی نانوذرات واقع در فاز زمینه و سطح مشترک بین دو فاز نسبت به تشکیل ساختار در آمیخته غنی از PP حاوی نانوذرات مستقر در سطح مشترک بین دو فاز نسبت داده شود. مطالعات رئولوژیکی در میدان جریان برشی گذار و پایا تابع رشد تنش برشی که در سرعت برش کم برابر با 0.1 s^{-1} و سرعت برش زیاد برابر با 100 s^{-1} به دست آمده است، برای نمونه های آمیخته غنی از PP، آمیخته غنی از PET و نانوکامپوزیت های این آمیخته ها حاوی ۵ درصد وزنی از نانوذرات خاک رس به ترتیب در شکل های ۱۳ و ۱۴ نشان داده شده است.

هیچ فرارفتی در ناحیه گذار منحنی تابع رشد تنش برشی برای آمیخته غنی از PP و نانوکامپوزیت آن در سرعت برش 0.1 s^{-1} مشاهده نشده است (شکل ۱۳-الف). این نتیجه حاکی از آن است که پدیده رهایش از تنش برای این سامانه ها در زمان های خیلی کوتاه یا



شکل ۱۳- تابع رشد تنش برشی برای آمیخته خالص غنی از PP و نانوکامپوزیت این آمیخته حاوی ۵٪ وزنی از نانوذرات خاک رس در سرعت های برش مختلف: (الف) 0.1 s^{-1} و (ب) 100 s^{-1} .



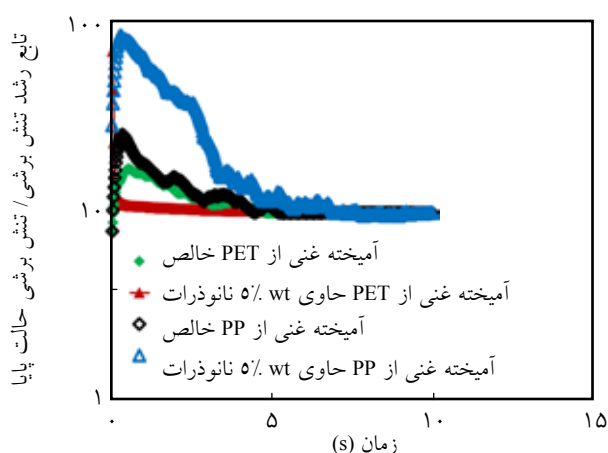
شکل ۱۲- توابع گرانیروکشسان خطی برای نمونه های آمیخته غنی از PET حاوی مقادیر مختلف نانوذرات خاک رس.

می یابند. این مشاهدات حاکی از وجود نانوذرات در فاز زمینه آمیخته (فاز PET) است. بنابراین، رفتار رئولوژیکی گرانیروکشسان خطی شبه جامد برای نانوکامپوزیت آمیخته غنی از PET ناشی از تشکیل ساختار شبه شبکه ای در آمیخته به واسطه جای گیری نانوذرات در فاز زمینه و سطح مشترک بین دو فاز آمیخته است.

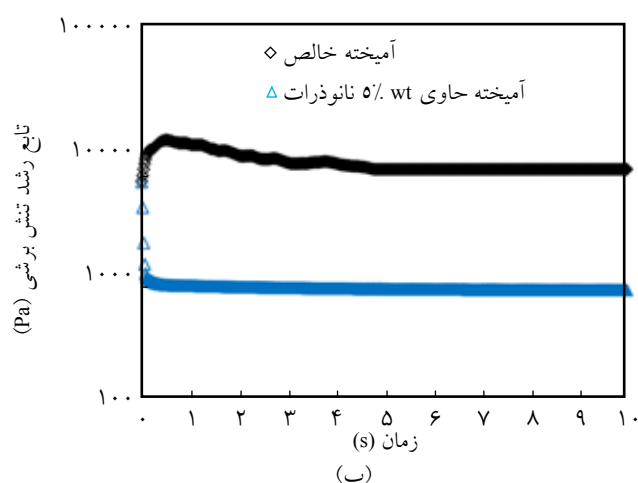
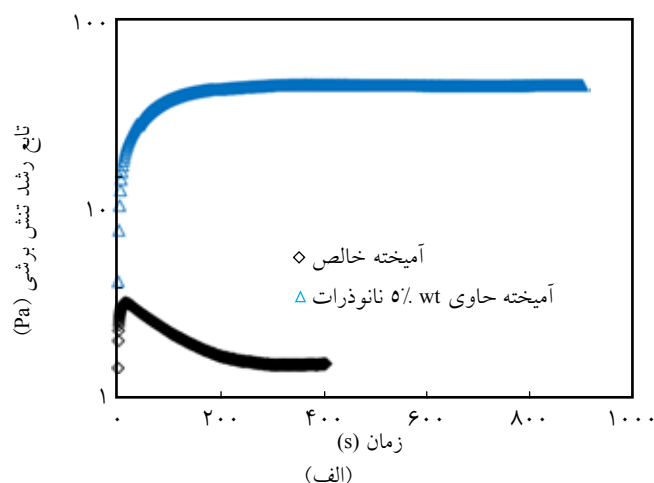
توابع گرانیروکشسان خطی در بسامدهای کم نشان می دهد، افزایش نانوذرات به آمیخته غنی از PET رفتار گرانیروکشسان خطی این

که دلیل آن تشکیل ساختار شبه‌شبکه‌ای میان نانوذرات خاک رس در این سامانه است. در کار پیشین، چنین رفتاری برای تابع رشد تنش برشی آمیخته PP/PET سازگار شده و دارای ساختاری شبه‌شبکه‌ای مشاهده شد [۲۸]. در سرعت برش 100 s^{-1} ، تابع رشد تنش برشی هر دو نمونه آمیخته غنی از PP و نانوکامپوزیت آن در ناحیه گذار فرارفت در شکل ۱۳-ب نشان داده شده است. تابع رشد تنش برشی نرمال و نسبت تابع رشد تنش برشی به مقدار این تابع در حالت پایا، برای تمام نمونه‌ها در سرعت برش 100 s^{-1} در شکل ۱۵ نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل مشخص است، مقدار فرارفت برای تابع رشد تنش برشی نرمال نمونه نانوکامپوزیت آمیخته غنی از PP بیشتر از نمونه آمیخته غنی از PP خالص است. از سوی دیگر، نتایج شکل ۱۳-ب نشان می‌دهد، مقدار تابع رشد تنش برشی در ناحیه یکنواخت و در سرعت برش 100 s^{-1} برای نمونه نانوکامپوزیت آمیخته غنی از PP کمتر از نمونه آمیخته غنی از PP خالص است. در حقیقت فرارفت زیاد برای نمونه نانوکامپوزیت آمیخته غنی از PP به دلیل وجود ساختار شبه‌شبکه‌ای میان نانوذرات و شکست این ساختار در این سامانه است که پس از شکست این ساختار کاهش گرانروی شدیدتری برای نمونه نانوکامپوزیت نسبت به نمونه آمیخته در سرعت برش 100 s^{-1} وجود دارد. بدین ترتیب، کاهش مقدار گرانروی و در نتیجه تابع رشد تنش برشی پایا برای نمونه نانوکامپوزیت آمیخته در سرعت برش 100 s^{-1} به مقادیر کمتری از آنها برای نمونه آمیخته مشاهده می‌شود [۳۵].

نتایج شکل ۱۴ نشان می‌دهد، تابع رشد تنش برشی آمیخته غنی



شکل ۱۵- تابع رشد تنش برشی نرمال، نسبت تابع رشد تنش برشی به مقدار این تابع در حالت پایا برای آمیخته‌های غنی از PP خالص و PET خالص و نانوکامپوزیت‌های این آمیخته‌ها حاوی ۵ درصد وزنی نانوذرات خاک رس در سرعت برش 100 s^{-1} .



شکل ۱۴- تابع رشد تنش برشی برای آمیخته خالص غنی از PET و نانوکامپوزیت این آمیخته حاوی ۵٪ وزنی از نانوذرات خاک رس در سرعت‌های برش مختلف: (الف) 0.1 s^{-1} و (ب) 100 s^{-1} .

در سرعت‌های برش زیاد اتفاق می‌افتد. افزایش نانوذرات خاک رس به آمیخته غنی از PP، تابع رشد تنش برشی آمیخته را در سرعت برش 0.1 s^{-1} افزایش می‌دهد که نشان از افزایش گرانروی آمیخته در این سرعت برش به دلیل افزایش نانوذرات به آن است. افزون بر این، روند افزایشی تابع رشد تنش برشی آمیخته غنی از PP در سرعت برش 0.1 s^{-1} با افزایش نانوذرات خاک رس تغییر می‌یابد. تابع رشد تنش برشی برای آمیخته غنی از PP پس از رشدی سریع در زمان‌های کوتاه، به‌طور یکنواخت به سمت مقادیر پایا افزایش می‌یابد (شکل ۱۳-الف). تابع رشد تنش برشی نانوکامپوزیت آمیخته غنی از PP در سرعت برش 0.1 s^{-1} پس از رشد سریع در زمان‌های کوتاه، وارد ناحیه‌ای می‌شود که روند افزایشی کندی را در مقایسه با آمیخته خالص نشان می‌دهد. در حقیقت، نانوکامپوزیت آمیخته غنی از PP زمان طولانی‌تری را برای رسیدن به تنش برشی پایا نیاز دارد

کاهش تابع رشد تنش برشی در ناحیه پایا برای نمونه نانوکامپوزیت با نسبت به نمونه آمیخته های خالص، برای سامانه آمیخته غنی از PET بیشتر از سامانه آمیخته غنی از PP است. به عبارت دیگر، در میدان جریان برشی در سرعت برش 100 s^{-1} ، نمونه نانوکامپوزیت آمیخته غنی از PET رفتار کاهش گرانیوی بیشتری نسبت به آمیخته غنی از PP نشان می دهد. این مشاهدات حاکی از آن است که نانوذرات خاکرس رفتار رئولوژیکی سامانه آمیخته غنی از PET را به مراتب بیشتر از سامانه آمیخته غنی از PP تحت تأثیر قرار می دهد. مقدار اثرگذاری متفاوت نانوذرات خاکرس بر رفتار رئولوژیکی دو سامانه آمیخته های غنی از PET و غنی از PP ناشی از مکان جای گیری متفاوت نانوذرات خاکرس در این سامانه ها و همچنین نسبت وزنی متفاوت ذرات کلویزیت 20A و 30B در آنهاست. در حقیقت، مقدار بیشتری از ذرات کلویزیت 30B را نسبت به ذرات کلویزیت 20A شامل می شوند.

ذرات کلویزیت 30B پراکنش بهتری در فاز زمینه PET نسبت به ذرات کلویزیت 20A دارند [۳۶]. همچنین، نانوذرات کلویزیت 30B قابلیت ایجاد پیوندهای هیدروژنی با زنجیرهای PET دارند که این پیوندها میان نانوذرات خاکرس و زنجیرهای PET به عنوان اتصالات عرضی فیزیکی عمل می کنند. بدین ترتیب، نانوکامپوزیت آمیخته غنی از PET با نانوذرات خاکرس واقع در فاز زمینه و مقدار بیشتر ذرات کلویزیت 30B دارای ساختار شبه شبکه ای قوی تری نسبت به نانوکامپوزیت آمیخته غنی از PP است که منجر به اثر شدیدتر نانوذرات خاکرس بر رفتار رئولوژیکی آمیخته های غنی از PET نسبت به آمیخته های غنی از PP می شود.

نتیجه گیری

آثار مکان جای گیری نانوذرات خاکرس بر رفتار رئولوژیکی و ریزساختار آمیخته های PP/PET با استفاده از آزمون های رئولوژیکی در میدان های جریان برشی نوسانی، گذار و پایا و همچنین با استفاده از آزمون های TEM، SAXS و SEM مطالعه شد. نتایج حاصل از آزمون های TEM و SAXS تأیید کرد، هر دو نوع ذرات کلویزیت 20A و کلویزیت 30B در سطح مشترک آمیخته های غنی از PP واقع می شوند، در حالی که نانوذرات در آمیخته غنی از PET علاوه بر سطح مشترک دو فاز در فاز زمینه PET نیز قرار گرفتند. بررسی تصاویر شکل شناسی حاصل از SEM نشان داد، افزودن نانوذرات به آمیخته ها باعث بهبود بیشتر شکل شناسی آمیخته غنی از PET نسبت

از PET در سرعت برش 10 s^{-1} در ناحیه گذار فرارفت است. با توجه به اینکه این فرارفت در منحنی های تابع رشد تنش برشی نمونه آمیخته غنی از PP و نمونه آمیخته غنی از PET (منحنی این نمونه نشان داده نشده است) مشاهده نشده است، بنابراین، فرارفت مشاهده شده در منحنی نمونه آمیخته PET را می توان به پدیده آسودگی از تنش یا آسودگی شکلی نواحی فاز پراکنده PP در این نمونه نسبت داد. نکته جالب توجه دیگر در شکل ۱۴ این است که فرارفت در منحنی تابع رشد تنش برشی نانوکامپوزیت آمیخته غنی از PET در سرعت برش 10 s^{-1} مشاهده نمی شود. همچنین، مشابه با نانوکامپوزیت آمیخته غنی از PP، علاوه بر افزایش قابل توجه تابع رشد تنش برشی، رفتار رئولوژیکی آمیخته غنی از PET در سرعت برش 10 s^{-1} با افزایش نانوذرات خاکرس به آن افزایش می یابد. این مشاهدات حاکی از آن است که بر خلاف آمیخته غنی از PET، رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیت آمیخته غنی از PET در سرعت برش کم 10 s^{-1} به وسیله نواحی فاز پراکنده PP کنترل نمی شود، بلکه به وسیله ساختار شبه شبکه ای تشکیل شده میان نانوذرات خاکرس در فاز PET کنترل می شود. استنباط مشابهی را Huitric و همکاران در نانوکامپوزیت آمیخته PE/PA حاوی نانوذرات مستقر در فاز زمینه PA گزارش کردند [۲۷]. البته، آنها رفتار جریان نانوکامپوزیت آمیخته ها را در سرعت های برش کم (کمتر از 1 s^{-1}) مطالعه کردند.

همچنین نتایج شکل ۱۴ نشان می دهد، فرارفتی آنی در ناحیه انتقال تابع رشد تنش برشی در سرعت برش 100 s^{-1} برای آمیخته غنی از PET و نانوکامپوزیت آن وجود دارد. افزون بر این، مقادیر تابع رشد تنش برشی در ناحیه پایا برای نمونه نانوکامپوزیت آمیخته غنی از PET کمتر از نمونه آمیخته است، اگرچه فرارفت در منحنی تابع رشد تنش برشی نمونه نانوکامپوزیت آمیخته غنی از PET به طور کامل مشاهده نمی شود، اما از نتایج شکل ۱۵ مشخص می شود که این فرارفت شدت بیشتری نسبت به فرارفت مشاهده شده برای نمونه آمیخته غنی از PET خالص دارد. دلیل این مشاهدات وجود ساختار شبه شبکه ای میان نانوذرات در نمونه نانوکامپوزیت آمیخته غنی از PET است که این ساختار در میدان جریان برشی با سرعت برش نسبتاً زیاد 100 s^{-1} شکسته می شود.

مقایسه آثار نانوذرات روی توابع رشد تنش برشی آمیخته غنی از PP و آمیخته غنی از PET بعضی اختلاف های مهم در این راستا را بین دو سامانه مشخص می کند. در سرعت برش کم 10 s^{-1} و در ناحیه پایا، افزایش مقدار تابع رشد تنش برشی با افزودن نانوذرات خاکرس به آمیخته ها برای نمونه آمیخته غنی از PET مشهودتر از نمونه آمیخته غنی از PP است. همچنین در سرعت برش 100 s^{-1} ،

حاوی ساختار شبه‌شبکه‌ای میان نانوذرات، رفتار رئولوژیکی مشابهی در میدان جریان برشی گذار و پایا نشان داده‌اند. بر اساس نتایج حاصل از این آزمون‌های رئولوژیکی مشخص شد، در سرعت‌های برش کم مشابه بسامدهای کم در آزمون‌ها در میدان گرانش‌کشسان خطی، رفتار رئولوژیکی هر دو سامانه‌های نانوکامپوزیت آمیخته غنی از PP و آمیخته غنی از PET به وسیله ساختار شبه‌شبکه‌ای میان نانوذرات و نه به وسیله نواحی فاز پراکنده، کنترل می‌شود. در سرعت‌های برش زیاد، مقادیر توابع رشد تنش برشی در ناحیه پایا برای نمونه‌های نانوکامپوزیت نسبت به نمونه‌های آمیخته خاص کمتر بود. این موضوع حاکی از کاهش گرانش برای نمونه‌های نانوکامپوزیت، پس از شکست ساختار شبه‌شبکه‌ای در آنها در سرعت‌های برش زیاد، نسبت به نمونه‌های آمیخته خالص است. به دلیل وجود نانوذرات خاکرس در فاز زمینه آمیخته غنی از PET و مقدار بیشتر ذره نانو (کلویزیت 30B) با پراکنش و برهم‌کنش بهتر در فاز PET این آمیخته، ساختار شبه‌شبکه‌ای قوی‌تری در آن نسبت به آمیخته غنی از PP ایجاد می‌شود که منجر به آثار بیشتر نانوذرات بر رفتار رئولوژیکی آمیخته غنی از PET می‌شوند.

مراجع

1. Lebaron P.C., Wang Z., and Pinnavaia T.J., Polymer-layered Silicate Nanocomposites: An Overview, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 11-29, 1999.
2. Bharadwaj R.K., Modeling the Barrier Properties of Polymer-layered Silicate Nanocomposites, *Macromolecules*, **34**, 1989-1992, 2001.
3. Giannelis E.P., Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications, *Appl. Organomet. Chem.*, **12**, 675-680, 1998.
4. Gilman J.W., Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 31-49, 1999.
5. Karim A., Liu D.W., Douglas J.F., Nakatani A.I., and Amis E.J., Modification of the Phase Stability of Polymer Blends by Fillers, *Polymer*, **41**, 8455-8458, 2000.
6. Lipatov Y.S., Nesterov A.E., Ignatova T.D., and Nesterov D.A., Effect of Polymer-filler Surface Interactions on the Phase Separation in Polymer Blends, *Polymer*, **43**, 875-880, 2002.
7. Voulgaris D. and Petridis D., Emulsifying Effect of Dimethyldioctadecylammonium-Hectorite in Polystyrene/Poly(ethyl methacrylate) Blends, *Polymer*, **43**, 2213-2218, 2002.
8. Karim A., Yurekli K., Meredith C., Amis E., and Krishnamoorti R., Effect of Polymer-filler Surface Interactions on the Phase Separation in Polymer Blends, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1836-1840, 2002.
9. Gelfer M.Y., Hyun H.S., Lizhi L., Hsiao B.S., Chu B., Rafailovich M., Si M., and Zaitsev V., Effects of Organoclays on Morphology and Thermal and Rheological Properties of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Blends, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**, 44-55, 2003.
10. Ray S.S., Pouliot S., Bousmina M., and Utracki L.A., Role of Organically Modified Layered Silicate as an Active Interfacial Modifier in Immiscible Polystyrene/Polypropylene Blend, *Polymer*, **45**, 8403-8413, 2004.
11. Khatua B.B., Lee D.J., Kim H.Y., and Kim J.K., Effect of Organoclay Platelets on Morphology of Nylon-6 and Poly(ethylene-ran-propylene) Rubber Blends, *Macromolecules*, **37**, 2454-2459, 2004.

12. Vermant J., Cioccolo G., Golapan Nair K., and Moldenaers P., Coalescence Suppression in Model Immiscible Polymer Blends by Nano-sized Colloidal Particles, *Rheol. Acta*, **43**, 529-538, 2004.
13. Sau M. and Jana S., A study on the Effects of Chaotic Mixer Design and Operating Conditions on Morphology Development in Immiscible Polymer Systems, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 407-422, 2004.
14. Lee K.Y. and Goettler L.A., Structure-property Relationships in Polymer Blend Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 1103-1111, 2004.
15. Dharaiya D. and Jana S., Nanoclay-induced Morphology Development in Chaotic Mixing of Immiscible Polymers, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **43**, 3638-3651, 2005.
16. Hong J.S., Namkung H., Ahn K.H., Lee S.J., and Kim C., The Role of Organically Modified Layered Silicate in the Break up and Coalescence of Droplets in PBT/PE Blends, *Polymer*, **47**, 3967-3975, 2006.
17. Elias L., Fenouillot F., Majest J.C., Alcouffe P., and Cassagnau P., Immiscible Polymer Blends Stabilized with Nano-silica Particles: Rheology and Effective Interfacial Tension, *Polymer*, **49**, 4378-4385, 2008.
18. Fenouillot F., Cassagnau P., and Majeste J.C., Uneven Distribution of Nanoparticles in Immiscible Fluids: Morphology Development in Polymer Blends, *Polymer*, **50**, 1333-1350, 2009.
19. Li W., Karger-Kocsis J., and Thomann R., Compatibilization Effect of TiO₂ Nanoparticles on the Phase Structure of PET/PP/TiO₂ Nanocomposites, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **47**, 1616-1624, 2009.
20. Steinmann S., Gronski W., and Friedrich C., Influence of Selective Filling on Rheological Properties and Phase Inversion of Two-Phase Polymer Blend, *Polymer*, **43**, 4467-4477, 2002.
21. Lipatov Y.S., Polymer Blends and Interpenetrating Polymer Networks at the Interface with Solids, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1721-1801, 2002.
22. Ashabi L., Jafari S.H., Baghaei B., Khonakdar H.A., Potschke P., and Bohme F., Structural Analysis of Multicomponent Nanoclay-Containing Polymer Blends Through Simple Model Systems, *Polymer*, **49**, 2119-2126, 2008.
23. Zhang Q., Yang H., and Fu Q., Kinetics-controlled Compatibilization of Immiscible Polypropylene/Polystyrene Blends Using Nano-SiO₂ Particles, *Polymer*, **45**, 1913-1922, 2004.
24. Clacagno C.I.W., Mariani C.M., Teixeira S.R., and Mauler R.S., The Role of the MMT on the Morphology and Mechanical Properties of the PP/PET Blends, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 2193-2200, 2008.
25. Clacagno C.I.W., Mariani C.M., Teixeira S.R., and Mauler R.S., Morphology and Crystallization Behavior of the PP/PET Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 29-36, 2009.
26. Ray S.S. and Okamoto M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539-1641, 2003.
27. Huitric J., Ville J., Mederic P., Moan P., and Aubry T., Rheological, Morphological and Structural Properties of PE/PA/Nanoclay Ternary Blends: Effect of Clay Weight Fraction, *J. Rheol.*, **53**, 1102-1119, 2009.
28. Entezam M., Khonakdar H.A., Yousefi A.A., Jafari S.H., Wagenknecht U., Kretzschmar B., and Heinrich G., Influence of Interfacial Activity and Micelle Formation on Rheological Behavior and Microstructure of Reactively Compatibilized PP/PET Blends *Macromol. Mater. Eng.*, **297**, 312-328, 2012.
29. Southern Clay Products, <http://www.nanoclay.com>, 2013.
30. Faker M., Razavi Aghjeh M.K., Ghaffari M., and Seyyedi S.A., Rheology, Morphology and Mechanical Properties of Polyethylene/Ethylene Vinyl Acetate Copolymer (PE/EVA) Blends, *Eur. Polym. J.*, **44**, 1834-1842, 2008.
31. Hong J.S., Kim K.Y., Ahn K.H., Lee S.J., and Kim C., Interfacial Tension Reduction in PBT/PE/Clay Nanocomposite, *Rheol. Acta*, **46**, 469, 2007.
32. Krishnamoorti R. and Yureki K., Rheology of Polymer Layered Silicate Nanocomposites, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **6**, 464-470, 2001.
33. Winter H. and Mours M., Rheology of Polymers Near Liquid-Solid Transitions, *Adv. Polym. Sci.*, **134**, 165-234, 1997.
34. Vaia R.A. and Giannelis P., Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates, *Macromolecules*, **30**, 7990-7999, 1997.
35. Krishnamoorti R., Ren J., and Silva A.S., Shear Response of Layered Silicate Nanocomposites, *J. Chem. Phys.*, **114**, 4968-4973, 2001.
36. Gurmendi U., Eguiazabal J.I., and Nazabal J., Structure and Properties of Nanocomposites with a Poly(ethylene terephthalate) Matrix, *Macromol. Mater. Eng.*, **292**, 169-175, 2007.