

بررسی واکنش‌های تبادل استری آمیخته پلی‌کربنات - پلی‌(بوتیلن ترفتالات) در مجاورت نانو خاکرس و اثر آن بر شکل‌شناسی آمیخته

راضیه مهرابی کوشکی، اسماعیل قاسمی*، محمد کرابی

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

دریافت: ۹۱/۷/۱، پذیرش: ۹۲/۲/۲۳

چکیده

آمیخته پلی‌کربنات - پلی‌(بوتیلن ترفتالات)، PC/PBT، از جمله آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر است که واکنش تبادل استری رخ داده در سطح مشترک دو فاز آن می‌تواند به عنوان سازگارکننده واکنشی عمل کند و موجب ریزتر شدن شکل‌شناسی شود. هدف پژوهش حاضر، بررسی واکنش تبادل استری آمیخته PC/PBT در مجاورت نانو ذرات خاکرس و بررسی اثر آن بر شکل‌شناسی نانوکامپوزیت است. بدین منظور، از سه نوع نانو ذرات خاکرس به نام‌های تجاری کلویزیت 20A، 30B و 15A استفاده شد. نتایج آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه در نانوکامپوزیت‌های حاوی کلویزیت 20A و 15A نشان‌دهنده افزایش شدت واکنش تبادل استری در مجاورت نانو ذرات خاکرس است. همچنین، نتایج آزمون پراش پرتو X با زاویه کوچک (SAXS) از نمونه‌های حاوی این نانو ذرات خاکرس، نشان‌دهنده افزایش فاصله صفحات نانو خاکرس در آنها و دستیابی به شکل‌شناسی یکپارچه در آمیخته است. این رفتار نشان‌دهنده وابستگی بین واکنش‌های بین‌فازی، شکل‌شناسی نانو ذرات خاکرس و شکل‌شناسی آمیخته به یکدیگر است، نتایج حاصل از آزمون SAXS نشان‌دهنده تخریب گرمایی در نمونه‌های حاوی کلویزیت 30B و کاهش فاصله بین صفحات نانو خاکرس در این آمیخته‌ها به دلیل تخریب گرمایی است. ریزنگار میکروسکوپ الکترونی پویشی این آمیخته‌ها، شکل‌شناسی قطره - ماتریس در ترکیب درصد ۷۰/۳۰ از PC/PBT و شکل‌شناسی به هم پیوسته را در ترکیب درصد ۵۰/۵۰ از PC/PBT نشان داد، با افزایش درصد نانو خاکرس شکل‌شناسی ریزتر شد. اگرچه کلویزیت B ۳۰ در شرایط فرایند تخریب شده و فاصله بین صفحات آن کاهش یافته بود، اما افزایش نانو خاکرس به دلیل افزایش واکنش تبادل استری موجب ریزتر شدن شکل‌شناسی در ترکیب درصد ۷۰/۳۰ از PC/PBT و تبدیل شکل‌شناسی به هم پیوسته به شکل‌شناسی میکرو - به هم پیوسته در ترکیب درصد ۵۰/۵۰ از PC/PBT شد. نتایج آزمون دینامیکی - مکانیکی - گرمایی که مؤید نزدیک شدن دو دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرها بود نشان داد، واکنش تبادل استری از وجود نانو ذرات اثر پذیرفته و روند بهبود آن در سازگاری بیشتر دو پلیمر مشخص است. بنابراین، رفتار نمونه‌های حاوی این نانو خاکرس نیز نشان‌دهنده ارتباط بین واکنش‌های بین‌فازی و شکل‌شناسی نانو ذرات خاکرس بر شکل‌شناسی آمیخته است.

واژه‌های کلیدی

آمیخته PC/PBT،
واکنش تبادل استری،
نانو خاکرس،
شکل‌شناسی،
نانوکامپوزیت

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
i.ghasemi@ippi.ac.ir

مقدمه

به‌طور کلی، آمیخته‌های پلیمری به دو گروه امتزاج‌پذیر و امتزاج‌ناپذیر دسته‌بندی می‌شوند [۱]. پلیمرهای امتزاج‌پذیر از نظر ترمودینامیکی تک‌فازی هستند. این آمیخته‌ها یک دمای انتقال شیشه‌ای نشان می‌دهند و خواص آنها را می‌توان به کمک قانون مخلوط‌ها معین کرد. درحالی‌که پلیمرهای امتزاج‌ناپذیر دو دمای انتقال شیشه‌ای و جدایی فاز نشان می‌دهند و خواص نهایی به خواص اولیه هریک از فازها، شکل‌شناسی آمیخته و خواص بین‌سطحی فازهای پلیمری بستگی دارد. سازگاری روشی کلیدی در کنترل شکل‌شناسی و بهبود خواص آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر است. آمیخته‌های سازگار شده چسبندگی بین‌فازی خوب و مقاومت زیاد در برابر انعقاد فازی نشان می‌دهند. با استفاده از روش‌های زیر می‌توان پلیمرهای امتزاج‌ناپذیر را با هم سازگار کرد [۲-۴]:

- افزودن کوپلیمر پیوندی یا قطعه‌ای [۲، ۵، ۶]،
- استفاده از عوامل ویژه غیر پیوندی [۲]،
- افزودن عامل اتصال‌دهنده با وزن مولکولی کم [۷-۹، ۲] و
- استفاده از سازگارکننده واکنشی.

پلی‌کربنات، پلیمری با ساختار بی‌شکل است که خواصی نظیر مدول، مقاومت و کشش زیاد نشان می‌دهد، اما در برابر حلال‌ها و آب‌کافت ضعیف است. آمیخته‌کردن پلی‌کربنات با پلی(بوتیلن ترفتالات) به دلیل ساختار نیمه‌بلوری PBT می‌تواند خواصی نظیر مقاومت شیمیایی، گرمایی و مقاومت به ضربه زیاد به آمیخته بدهد. استفاده از نانو خاک‌رس در آمیخته PC/PBT سختی و سختی لازم را برای بعضی از کاربردهای خاص فراهم می‌کند [۱۰، ۱۱].

آمیخته PC/PBT را می‌توان در گروه آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر دسته‌بندی کرد. ولی با این حال گزارش شده است، در این آمیخته

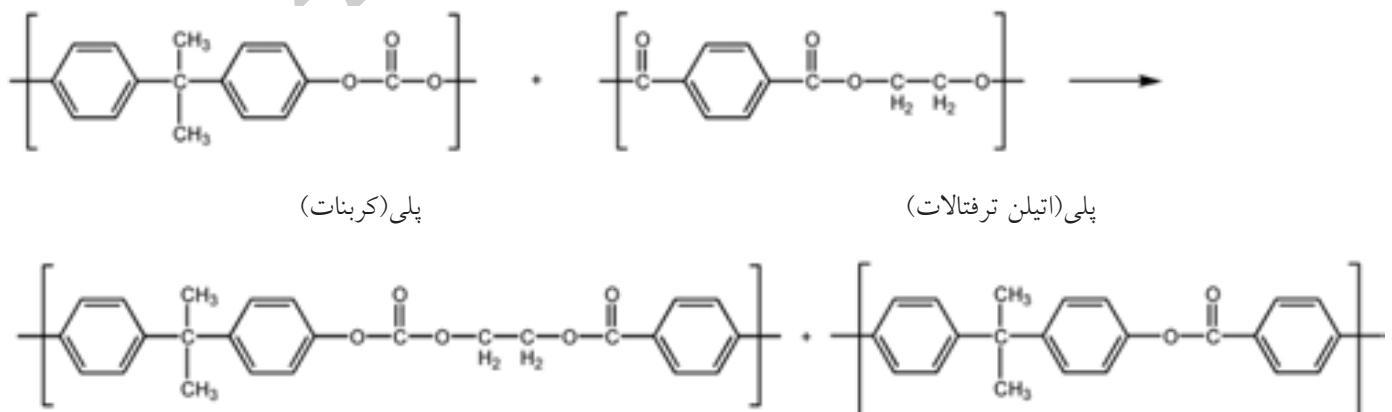
واکنش تبادل استری در سطح مشترک دو پلیمر رخ می‌دهد. کوپلیمرهای قطعه‌ای ایجاد شده به عنوان سازگارکننده واکنش عمل می‌کنند و موجب نیمه‌امتزاج‌پذیر شدن آنها می‌شوند [۱۴-۱۲]. سازگارکننده واکنشی به دلیل کاهش انعقاد و کاهش کشش بین‌سطحی می‌تواند موجب ریزتر شدن شکل‌شناسی و همچنین از راه افزایش شکست قطره‌های بزرگ، موجب ریزتر شدن و باریک شدن توزیع ذرات پراکنده شود [۹، ۱۵، ۱۶].

Devaux و همکاران و Santos و همکاران بیان کردند، سه نوع از واکنش تبادل استری ممکن است حین اختلاط مذاب بین PC و PBT رخ دهد [۱۲، ۱۴]:

- اسیدی شدن (واکنش بین گروه کربنات PC با گروه کربوکسیل انتهایی PBT)،
- الکی شدن (واکنش بین گروه کربنات PC با گروه هیدروکسیل انتهایی PBT) و
- واکنش تبادل استری مستقیم (واکنش بین گروه کربنات PC با گروه استر PBT).

پژوهشگران معتقدند، محتمل‌ترین واکنش در این آمیخته، واکنش از نوع سوم یا تبادل استری مستقیم است [۱۴، ۱۷]. واکنش تبادل استری در PC/PET که مشابه واکنش انجام شده در PC/PBT است، در طرح ۱ نشان داده شده است [۱۸].

Santos و همکاران [۱۲] اعتقاد دارند، واکنش تبادل استری با تیتان یا سایر کاتالیزورهایی که در پلیمر شدن PBT استفاده شده‌اند و هنوز در درون آن وجود دارند، کاتالیز می‌شود. این واکنش موجب افزایش رنگ زرد آمیخته می‌شود و می‌توان با افزودن برخی پایدارکننده‌ها، نظیر اسیدهای فسفات‌دار یا فسفردار آن را محدود کرد، اما جلوگیری کامل از آن امکان‌پذیر نیست [۱۹].



طرح ۱ - واکنش تبادل استری در PC/PET.

جدول ۲- مشخصات و ترکیب درصد نمونه‌ها.

مقدار نانو خاک رس (phr)	کلویزیت	PC:PBT (%wt)	کد نمونه
۰	-	۳۰ : ۷۰	PC30
۲	30B	۳۰ : ۷۰	PC30n32
۴	30B	۳۰ : ۷۰	PC30n34
۶	30B	۳۰ : ۷۰	PC30n36
۲	20A	۳۰ : ۷۰	PC30n22
۲	15A	۳۰ : ۷۰	PC30n12
۰	-	۵۰ : ۵۰	PC50
۲	30B	۵۰ : ۵۰	PC50n32
۴	30B	۵۰ : ۵۰	PC50n34
۶	30B	۵۰ : ۵۰	PC50n36
۲	20A	۵۰ : ۵۰	PC50n22
۴	20A	۵۰ : ۵۰	PC50n24
۶	20A	۵۰ : ۵۰	PC50n26
۲	15A	۵۰ : ۵۰	PC50n12

استفاده شده است. نمونه‌ها در دمای 260°C و سرعت 60 rpm فرایند شدند. ابتدا مواد پلیمری به داخل مخلوط‌کن ریخته شدند. پس از ذوب پلیمرها، نانو خاک رس به آن اضافه شد و اختلاط به مدت 10 min ادامه یافت. سپس، مخلوط در دمای محیط خنک شد. نمونه‌های مورد نیاز برای آزمون‌های مختلف در دمای 260°C یا 300°C به مدت 5 min پس از 2 min پیش‌گرمادهی با دستگاه قالب‌گیری فشاری Toyoseki ساخت ژاپن تهیه شدند. جدول ۲ فرمول‌بندی نمونه‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. روش نام‌گذاری به این ترتیب است که دو حرف و دو عدد از سمت چپ درصد پلی‌کربنات را مشخص می‌کند. برای مثال در نمونه با کد PC50n32،

هدف از انجام این مطالعه، بررسی واکنش تبادل استری در آمیخته PC/PBT در مجاورت نانو ذرات خاک رس است. بدین منظور، آمیخته مزبور در درصد‌های وزنی مختلف از PC/PBT با درصد‌های مختلف از نانو ذرات خاک‌های رس تجاری کلویزیت 30B، 20A و 15A به روش اختلاط مذاب تهیه شد. واکنش تبادل استری با استفاده از روش‌های مناسب ردگیری شد. افزون بر این، شکل‌شناسی نانو ذرات خاک رس نیز مشخص شد. در این راستا، شکل‌شناسی آمیخته با میکروسکوپ الکترونی و اثر واکنش تبادل استری بر Tg پلیمرها به کمک آزمون دینامیکی - مکانیکی بررسی شد.

تجربی

مواد

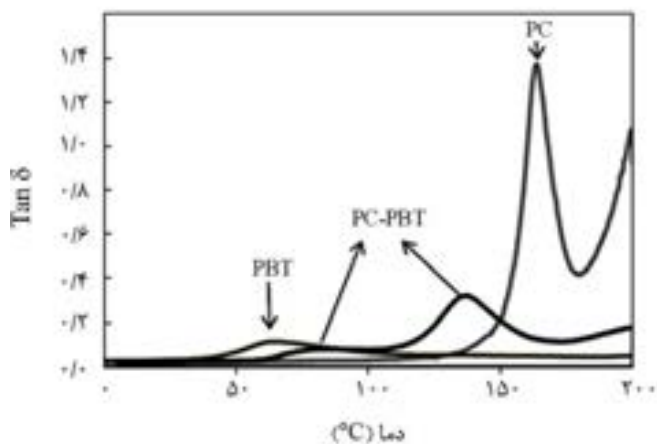
پلی‌کربنات استفاده شده در این پژوهش با نام تجاری Makrolon 2858 محصول Bayer آلمان با دمای انتقال شیشه‌ای 163°C و چگالی 1.32 g/cm^3 بود. پلی(بوتیلن ترفتالات) استفاده شده با نام تجاری Tecodur PB 70 NL از شرکت یوروتک با دمای انتقال شیشه‌ای 63°C و چگالی 1.32 g/cm^3 بود. از سه نوع نانو خاک رس به نام‌های تجاری کلویزیت 30B (Cloisite 30B)، کلویزیت 20B (Cloisite 20A) و کلویزیت 15B (Cloisite 15A) از شرکت Southern Clay Products آمریکا استفاده شد. در بین این سه نوع خاک رس، کلویزیت 15A کمترین قطبیت و بیشترین فاصله بین صفحه‌ای و کلویزیت 30B بیشترین قطبیت و کمترین فاصله بین صفحه‌ای را دارند. مشخصات سه نوع نانو خاک رس استفاده شده در جدول ۱ آمده است.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تمام نانو کامپوزیت‌های مطالعه شده در این پژوهش با استفاده از فرایند اختلاط مذاب تهیه شده‌اند. بدین منظور از یک مخلوط‌کن داخلی آزمایشگاهی برابندر با حجم 50 mL به عنوان آمیزه‌ساز

جدول ۱- مشخصات نانو خاک‌های رس استفاده شده.

کلویزیت	اصلاح‌کننده آلی	ساختار اصلاح‌کننده	غلظت اصلاح‌کننده (meq/100g clay)	$2\theta(^{\circ})$	$d_{001}(\text{\AA})$
30B	MT2EtOH	$\text{CH}_3\text{-N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{-T}$	۹۰	۴/۸	۱۸/۵
20A	2M2HT ^a	$\text{CH}_3\text{N}^+\text{CH}_3(\text{HT})_2$	۹۵	۳/۷	۲۴/۲
15A	2M2HT ^a	$\text{CH}_3\text{N}^+\text{CH}_3(\text{HT})_2$	۱۲۵	۲/۸	۳۱/۵



شکل ۱- ضریب بدون بعد اتلاف برای آمیخته ۵۰/۵۰ از PC/PBT و PC و PBT.

نیمه‌امتزاج‌پذیر دو Tg نشان می‌دهند که نسبت به Tg پلیمرهای خالص به هم نزدیک‌تر شده‌اند. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌کربنات خالص 163°C و برای پلی(بوتیلن ترفتالات) 63°C است. درحالی‌که آمیخته آنها دو پیک در دماهای 139°C و 78°C نشان داده است که به ترتیب مربوط به فاز PC و PBT است. وجود دو Tg در آمیخته PC/PBT و نزدیک‌تر شدن آنها در آمیخته نسبت به مقادیر خالص آنها، نشانگر نیمه‌امتزاج‌پذیری در آمیخته PC/PBT به دلیل رخ دادن واکنش تبادل استری است. با انجام واکنش تبادل استری، کوپلیمرهای تشکیل شده در سطح مشترک دو فاز به عنوان سازگارکننده عمل می‌کنند و کشش بین‌سطحی دو فاز را کاهش می‌دهند.

وقوع واکنش تبادل استری بین PC و PBT به کمک آزمون FTIR تأیید می‌شود. با انجام این آزمون، سه پیوند قابل ردیابی که متأثر از واکنش تبادل استری است، شامل پیک در 1775 cm^{-1} که مربوط به کشش کربونیل گروه کربنات آروماتیک پلی‌کربنات، پیک در 1720 cm^{-1} که مربوط به کشش کربونیل گروه استر آلیفاتیک PBT و پیک در 1740 cm^{-1} که مربوط به مخلوط کربنات آروماتیک و آلیفاتیک است و با این واکنش ایجاد می‌شود. طیف FTIR مربوط به PC و PBT در شکل ۲ (الف و ب) نشان داده شده است.

با انجام واکنش تبادل استری و تشکیل کوپلیمر قطعه‌ای در آمیخته (شکل ۲- ج) شدت پیک مربوط به PC کاهش یافته، درحالی‌که پیک مربوط به PBT افزایش می‌یابد. همچنین، پیک جدیدی در 1740 cm^{-1} به وجود می‌آید که حاصل واکنش تبادل استری استر کربنات است. شدت یافتن این واکنش موجب هم‌پوشانی بیشتر این دو پیک می‌شود (ناحیه مشخص شده در شکل ۲- ج). طیف

۵۰ درصد وزنی پلی‌کربنات و در نمونه با کد PC30n32، ۳۰ درصد وزنی پلی‌کربنات وجود دارد. حرف n نشانگر وجود نانو خاک رس است. دورقم سمت راست نوع و درصد نانو خاک رس (به ازای ۱۰۰ قسمت رزین) را مشخص می‌کند. بدین ترتیب که دومین عدد از سمت راست نشانگر نوع نانو خاک رس است. برای مثال عدد ۳، ۲ و ۱ به ترتیب نشان‌دهنده کلویزیت 30B، کلویزیت 20B و کلویزیت 15B است. اولین عدد از سمت راست درصد نانو خاک رس را مشخص می‌کند.

آزمون‌ها

آزمون SEM به کمک میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل Tescan VEGA-II ساخت آمریکا انجام شد. نمونه‌ها ابتدا درون نیتروژن مایع تا زیر دمای انتقال شیشه‌ای سرد و سپس شکسته شدند. سطح شکست نمونه‌ها به مدت 30 min درون دی‌کلرومتان (حلال پلی‌کربنات) قرار گرفت تا فاز پلی‌کربنات از آن خارج شود. نمونه‌ها پس از پوشش‌دهی با طلا تحت آزمون قرار گرفتند.

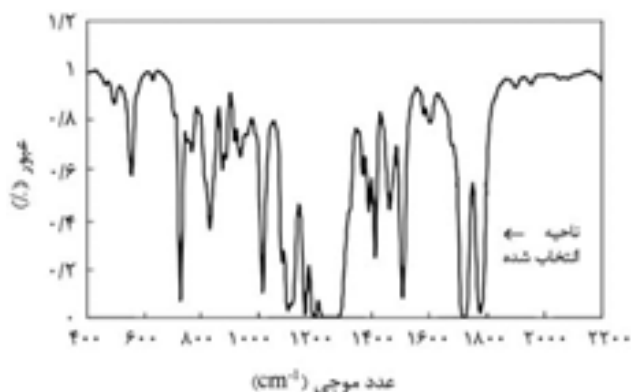
فاصله میان صفحات نانو خاک رس در نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از آزمون SAX در دستگاه Hecus مدل S3-MICROPix معین شد. طول موج استفاده شده به کمک دستگاه، $1/542\text{ \AA}$ و ولتاژ برابر با 50 kV بود و جریان عبوری از آن برابر 1 mA تنظیم شد. طیف تمام نمونه‌ها از زاویه 1° تا 8° بررسی شد.

آزمون FTIR به کمک دستگاه Perkin Elmer مدل 2000 با دقت 4 cm^{-1} و در محدوده 600 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} روی فیلم نازک تهیه شده به وسیله دستگاه قالب‌گیری فشاری انجام شد. آزمون ضریب اتلاف از نوع خمشی سه نقطه‌ای به کمک دستگاه TRITON-DMA مدل TRITEC 2000 DMA انجام شد. این آزمون‌ها با بسامد ثابت 1 Hz ، سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و محدوده دمایی 0°C تا 180°C روی نمونه‌های مستطیلی شکل به ضخامت 2 mm ، طول 20 mm و عرض 10 mm انجام شد.

نتایج و بحث

اثر شرایط فرایند بر واکنش تبادل استری در آمیخته PC/PBT

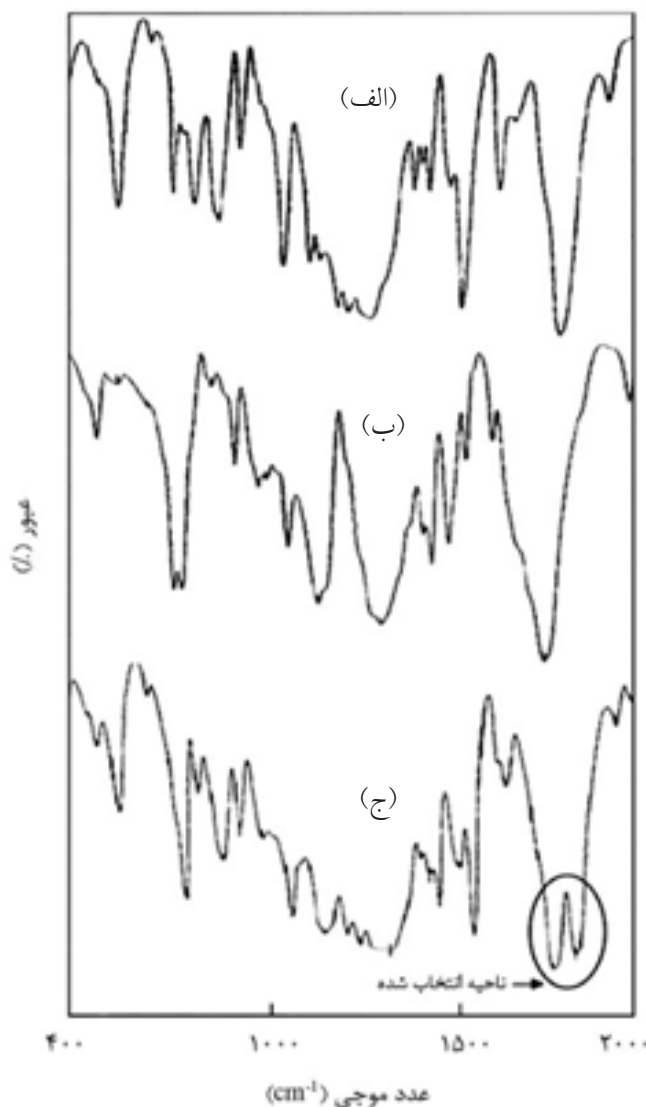
شکل ۱، ضریب بدون بعد اتلاف را برای آمیخته ۵۰/۵۰ درصد وزنی از PC/PBT و PC و PBT نشان می‌دهد. پیک در نمودار $\text{Tan}\delta$ نشان‌دهنده دمای انتقال شیشه‌ای ماده است. آمیخته امتزاج‌پذیر یک Tg نشان می‌دهد، درحالی‌که آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر دو Tg نشان می‌دهند که دقیقاً با Tg پلیمرهای خالص برابر است. پلیمرهای



شکل ۳- طیف FTIR آمیخته ۵۰/۵۰ از PC/PBT تهیه شده در دمای ۲۶۰°C و زمان ۱۰ min.

PBT خالص (۲۲۰°C) رخ می‌دهد. از آنجا که دمای فرایند به اندازه کافی بیشتر از دمای ذوب PBT است، با افزایش دما از ۲۶۰°C به ۳۰۰°C شدت واکنش تبادل استری فقط به مقدار کمی افزایش می‌یابد [۱۲].

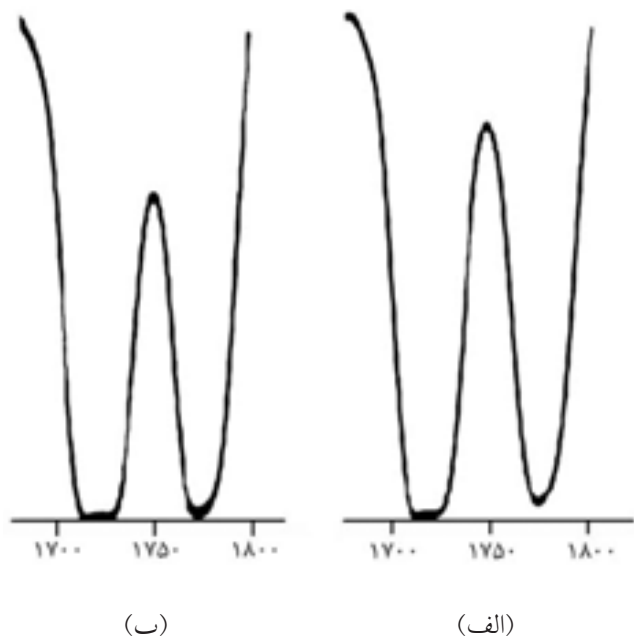
شکل ۵، طیف FTIR نمونه‌های تهیه شده در محدوده ۱۷۰۰ cm⁻¹ تا ۱۸۰۰ cm⁻¹ را در زمان‌های فرایند ۱۰ و ۶ min و دمای ۲۶۰°C نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ازدیاد زمان فرایند شدت این واکنش را افزایش می‌دهد. زیرا، انجام این واکنش و تماس سطح مشترک دو فاز با یکدیگر به دلیل فرایندهای انعقاد و شکست قطره‌ها



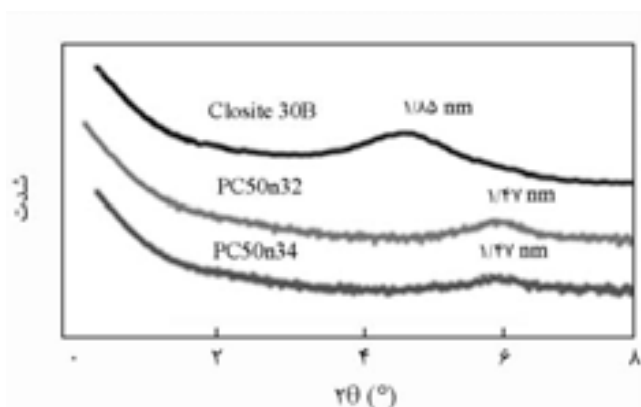
شکل ۲- طیف FTIR: (الف) PC، (ب) PBT، و (ج) آمیخته PC/PBT.

FTIR آمیخته ۵۰/۵۰ از PC/PBT تهیه شده در دمای ۲۶۰°C و زمان ۱۰ min در شکل ۳ نشان داده شده است. ناحیه مشخص شده در شکل، پیک مشخصه انجام واکنش تبادل استری در آمیخته است و افزایش شدت این واکنش موجب هم‌پوشانی بیشتر این دو پیک می‌شود. پژوهشگران اعتقاد دارند، واکنش تبادل استری به شدت تحت تأثیر شرایط فرایند مانند دما و زمان فرایند است.

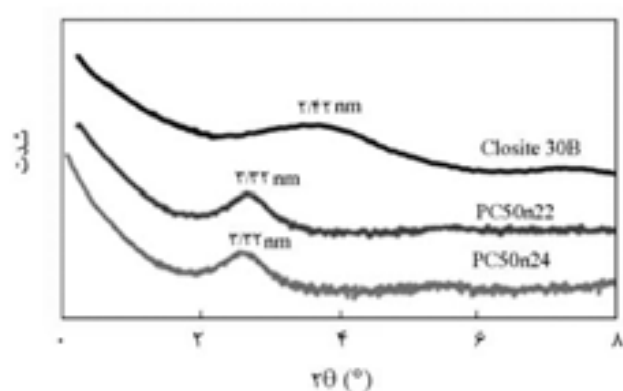
طیف FTIR نمونه‌های تهیه شده در محدوده ۱۷۰۰ cm⁻¹ تا ۱۸۰۰ cm⁻¹ در دماهای ۲۶۰°C و ۳۰۰°C و زمان ۱۰ min در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش دما موجب افزایش کمی در این واکنش شده است. برخی پژوهشگران اعتقاد دارند، واکنش تبادل استری در دماهای بیش از دمای ذوب



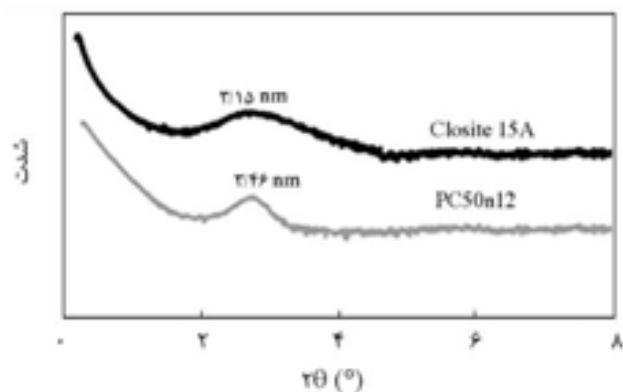
شکل ۴- طیف FTIR نمونه‌های تهیه شده در زمان ۱۰ min و دماهای: (الف) ۲۶۰°C و (ب) ۳۰۰°C.



(الف)



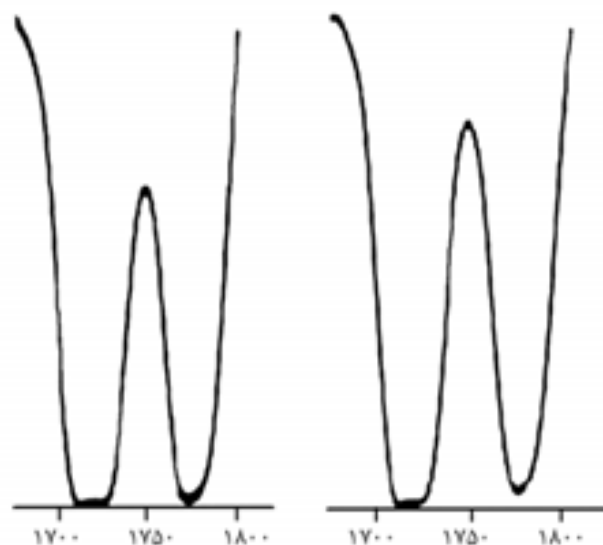
(ب)



(ج)

شکل ۶- الگوی پراش پرتو X: (الف) کلویزیت 30B و نمونه‌های با ترکیب درصد ۵۰/۵۰ از PC/PBT حاوی (ب) کلویزیت 20A و (ج) کلویزیت 15A.

تجزیه نمک آلکیل آمونیوم از واکنش حذف هافمن یا یک واکنش جاننشینی هسته‌دوست SN_2 (طرح ۲) انجام می‌شود. سازوکارهای دیگری مانند تجزیه یون‌های آمونیوم چهارتایی، جداسدن گروه قطبی CH_2CH_2OH و تجزیه گروه تالو هم گزارش شده است [۲۰، ۲۳].



(ب)

(الف)

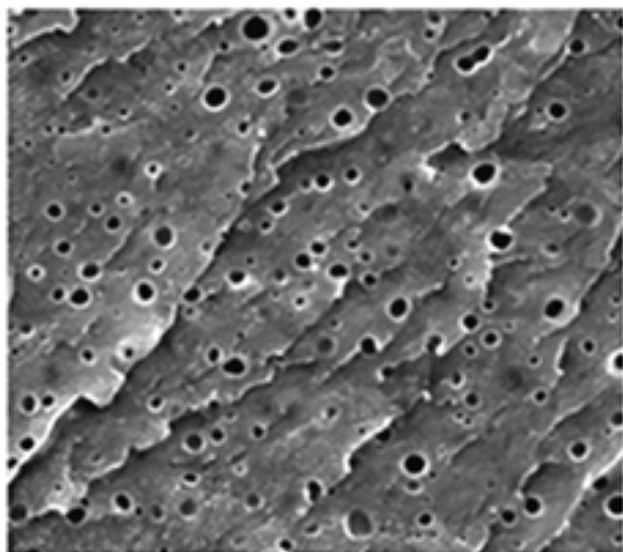
شکل ۵- طیف FTIR نمونه‌های تهیه شده در دمای $260^\circ C$ و زمان‌های فرایند: (الف) ۱۰ min و (ب) ۱۶ min.

به زمان نیاز دارد و با افزایش زمان، شدت این واکنش افزایش می‌یابد.

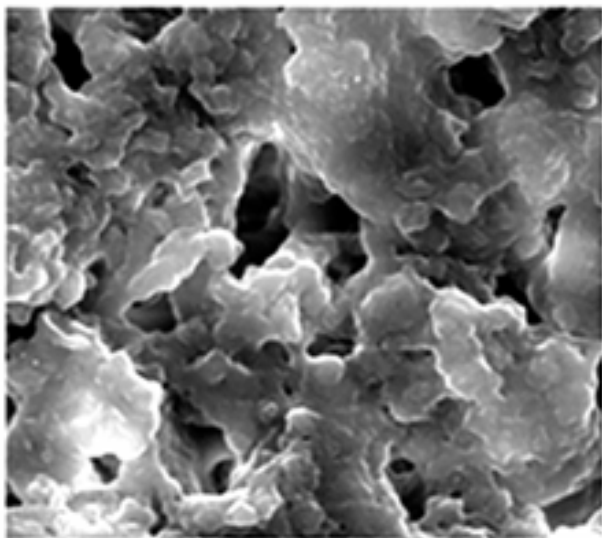
اثر وجود نانوخاک رس بر واکنش تبادل استری در نانوکامپوزیت PC/PBT

شکل‌شناسی نانوذرات می‌تواند بر انجام واکنش تبادل استری در آمیخته اثرگذار باشد. از این رو، مطالعه آن مفید است. شکل ۶ الگوی پراش پرتو X را برای نانوخاک‌های رس خالص و نمونه‌های حاوی نانوخاک‌های رس مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در نمونه‌های حاوی کلویزیت 20A و 15A پیک مشخصه نسبت به نانوخاک‌های رس خالص به زوایایی کوچک‌تر جابه‌جا شده است. این رفتار نشان‌دهنده افزایش فاصله بین‌صفحه‌ای صفحات نانوخاک رس و بین‌لایه‌ای شدن آنهاست. درحالی‌که پیک مشخصه نمونه‌های حاوی کلویزیت 30B نسبت به نانوخاک رس خالص آن به زوایای بزرگ‌تر جابه‌جا شده است. این مورد نمایانگر کم‌شدن فاصله بین صفحات نانوخاک رس در کامپوزیت نسبت به نانوخاک رس خالص است. به نظر می‌رسد، این مسئله به دلیل تخریب گرمایی مواد سطح فعال آلی متصل به کلویزیت 30B در دمای فراورش $260^\circ C$ است [۲۰].

پژوهش‌های زیادی توسط پژوهشگران درباره تخریب گرمایی نانوخاک رس اصلاح شده با گروه‌های آلکیل آمونیوم به کمک آزمون‌های GC، FTIR، TGA و TGA-FTIR انجام شده است [۲۱-۲۵]. نتایج نشان می‌دهد، معمول‌ترین واکنش تخریب گرمایی با



(الف)

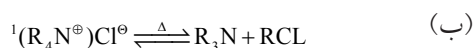
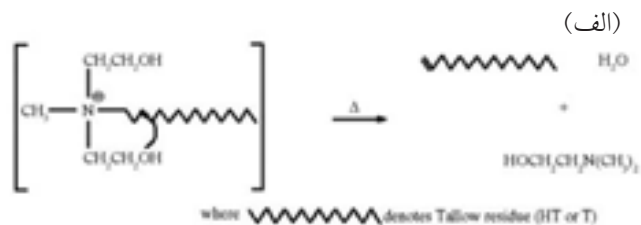


(ب)

شکل ۷ - ریزنگار SEM از سطح شکست آمیخته‌های PC/PBT بدون نانوحاک‌رس در ترکیب درصد‌های مختلف: (الف) ۳۰/۷۰ و (ب) ۵۰/۵۰.

بهبود شکل‌شناسی آنها می‌شود که این موضوع ناشی از پراکندگی بهتر و ممانعت از به هم پیوستگی قطره‌های فاز پراکنده و افزایش کشش بین سطحی فازها در اثر وجود نانوذرات است. در شرایط تعادل، متمرکز شدن نانوذرات خاک‌رس به کمک ترمودینامیک کنترل می‌شود.

نانوذرات می‌توانند به‌طور عمده و یکنواخت در یکی از فازها توزیع شوند یا اینکه در سطح مشترک بین دو فاز متمرکز شوند. شکل ۸، ریزنگارهای مربوط به سامانه‌های نانوکامپوزیتی حاوی ۰، ۲، ۴ و

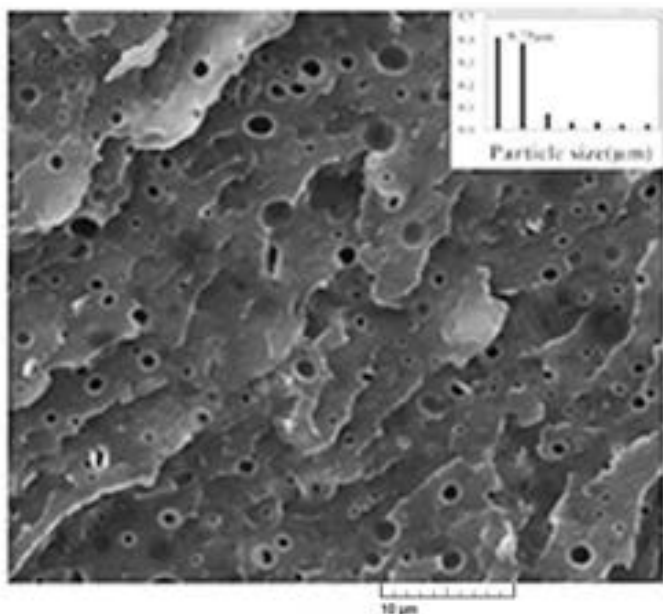


طرح ۲- (الف) واکنش حذف هافمن و (ب) واکنش جانشینی هسته دوست SN_2 [۲۰].

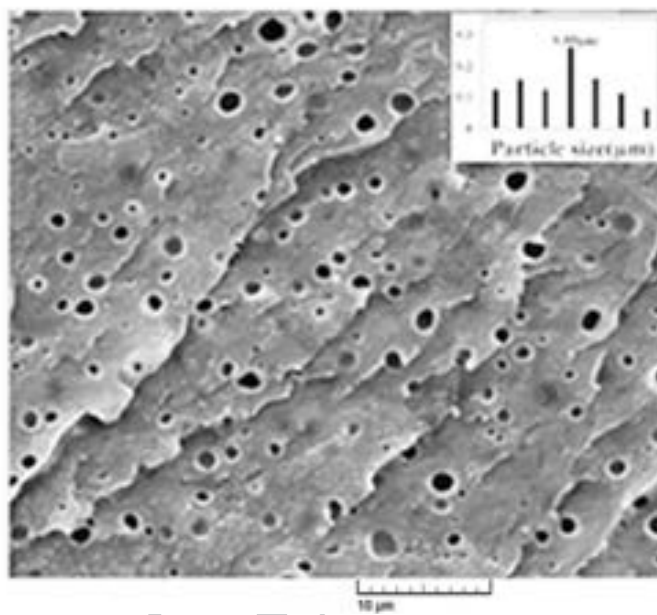
Cervantes و همکاران [۲۳] تجزیه گرمایی نانوحاک‌های رس صنعتی معمول را به کمک TGA-FTIR بررسی کرده و گزارش کردند، کلویزیت 30B بیشترین مقدار تخریب گرمایی و کاهش وزن را در دمای 298°C نشان می‌دهد. در حالی که دمایی که در آن بیشترین مقدار تخریب گرمایی و کاهش وزن برای کلویزیت 20A و 15A رخ می‌دهد، به ترتیب برابر 336°C و 331°C است. آنها اعتقاد دارند، ساختار کلویزیت 30B به این دلیل که شامل دو گروه قطبی هیدروکسیل است، مستعد واکنش حذف هافمن است، در حالی که کلویزیت 5A در معرض واکنش جانشینی هسته دوست SN_2 قرار دارد.

در این مطالعه نانوکامپوزیت‌ها در دمای 260°C فراورش شدند. به دلیل وجود جریان برشی در مخلوط‌کن و ایجاد گرمای گرانبه و اثر برش، دمای مذاب از 260°C نیز فراتر می‌رود و به دمایی نزدیک می‌شود که بیشترین تخریب گرمایی برای کلویزیت 30B در آن رخ می‌دهد. در حالی که دمای اختلاط همچنان از دمایی که بیشترین تخریب گرمایی برای کلویزیت 15A و 20A در آن رخ می‌دهد، دور خواهد بود و تخریب گرمایی مواد سطح‌فعال برای نمونه‌های حاوی کلویزیت 15A و 20A کمتر مشاهده شده یا اصلاً مشاهده نمی‌شود. همان‌طور که مشخص شد، کلویزیت 15A در نانوکامپوزیت PC/PBT بیشترین مقدار پراکنش و بیشترین فاصله بین صفحات را نسبت به دو نانوحاک‌رس دیگر نشان داد.

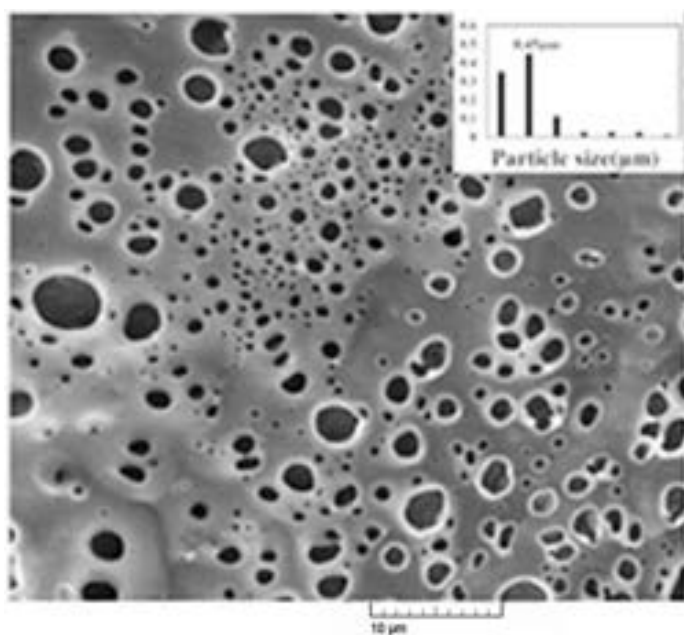
شکل ۷، ریزنگارهای آمیخته‌های پلی‌کربنات-پلی(بوتیلن ترفتالات) حاوی ۳۰ و ۵۰ درصد وزنی پلی‌کربنات را نشان می‌دهد که در آنها فاز پلی‌کربنات به وسیله حلال دی‌کلرومتان استخراج شده و مکان PC استخراج شده به شکل حفره‌های توخالی دیده می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش درصد وزنی پلی‌کربنات از ۳۰ به ۵۰ درصد وزنی شکل‌شناسی از حالت ماتریس - قطره با فاز PBT به عنوان فاز ماتریس به شکل‌شناسی به هم پیوسته تغییر می‌کند. اضافه کردن نانوذرات به آمیخته‌های پلیمری اغلب باعث ریزتر شدن و



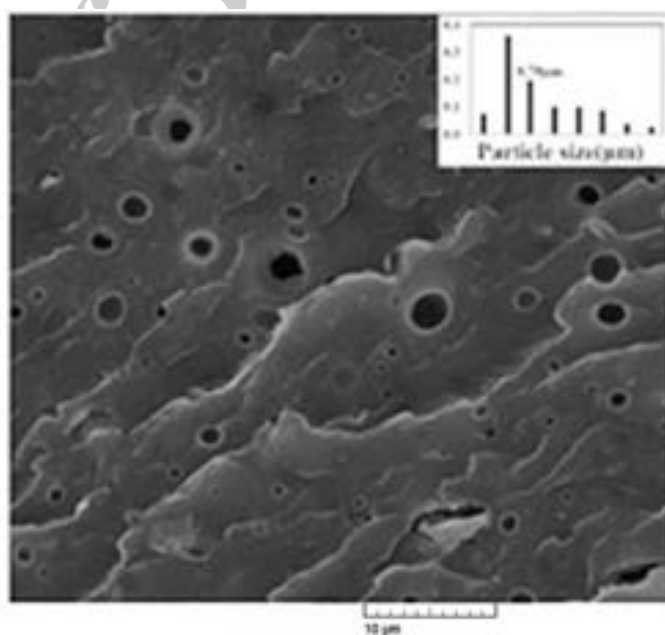
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

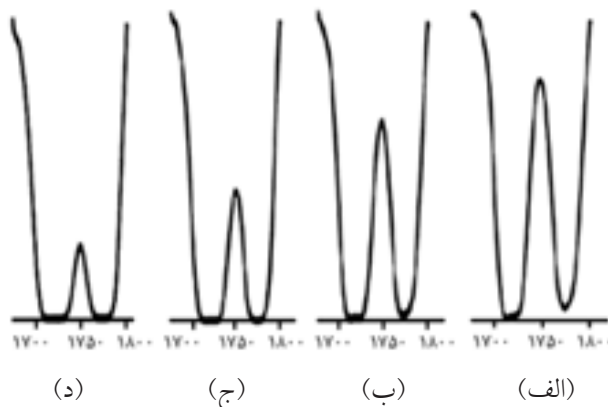
شکل ۸- ریزنگار SEM و فراوانی از سطح شکست آمیخته ۳۰/۷۰ از PC/PBT حاوی مقادیر مختلف کلویزیت 30B: (الف) ۰ phr، (ب) ۲ phr، (ج) ۴ phr و (د) ۶ phr.

متوسط عددی قطر قطره‌های PC در آمیخته خالص حدود $0.8 \mu\text{m}$ است که نمودار فراوانی آن در گوشه سمت راست شکل ۸-الف مشاهده می‌شود. با افزودن ۲ phr از کلویزیت 30B به آمیخته خالص متوسط عددی قطر قطره‌های PC به $0.75 \mu\text{m}$ کاهش یافت و نمودار فراوانی قطر قطره‌ها (نمودار فراوانی موجود در شکل ۸-ب) به سمت قطرهای

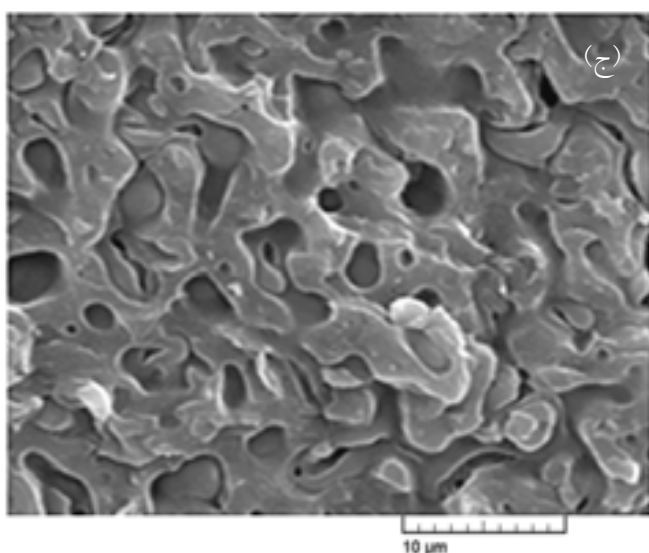
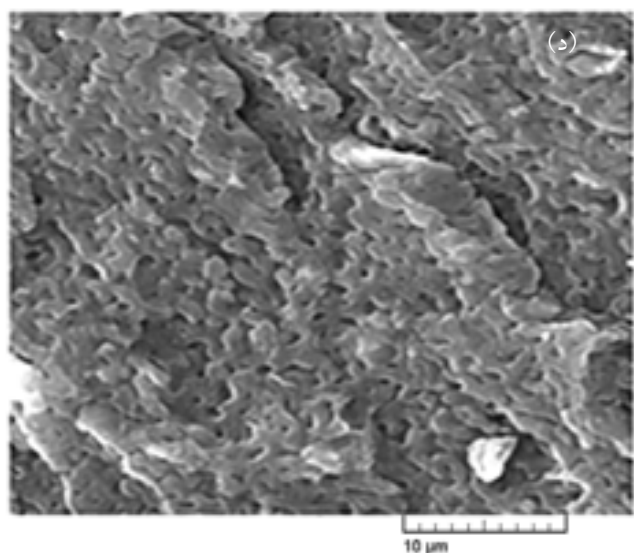
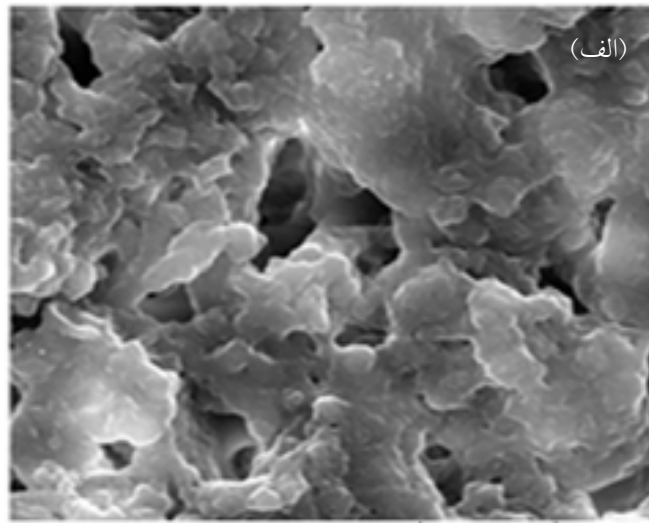
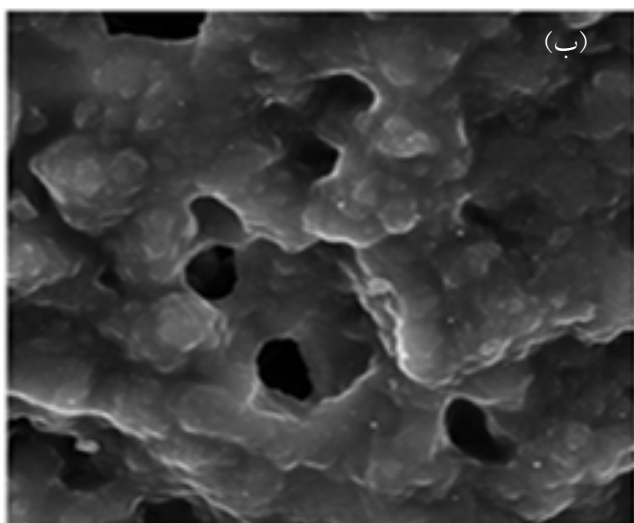
۶ از کلویزیت 30B دارای ۳۰ درصد وزنی پلی‌کربنات را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تمام نمونه‌ها در این ترکیب درصد از آمیخته شکل‌شناسی قطره - ماتریس با فاز PBT را به عنوان فاز ماتریس نشان می‌دهند. در این نمونه‌ها نیز فاز پلی‌کربنات با حلال استخراج شده است و به شکل حفره‌های توخالی دیده می‌شوند.

کوچک‌تر جابه‌جا شد. افزایش مقدار کلویزیت 30B به مقادیر ۴ و ۶ phr باعث کاهش بیشتر اندازه ذرات فاز پراکنده به $0.70 \mu\text{m}$ برای ۴ phr و $0.45 \mu\text{m}$ برای ۶ phr شد. نمودارهای فراوانی آنها به ترتیب در گوشه سمت راست شکل ۸- ج و ۸- د مشاهده می‌شود.

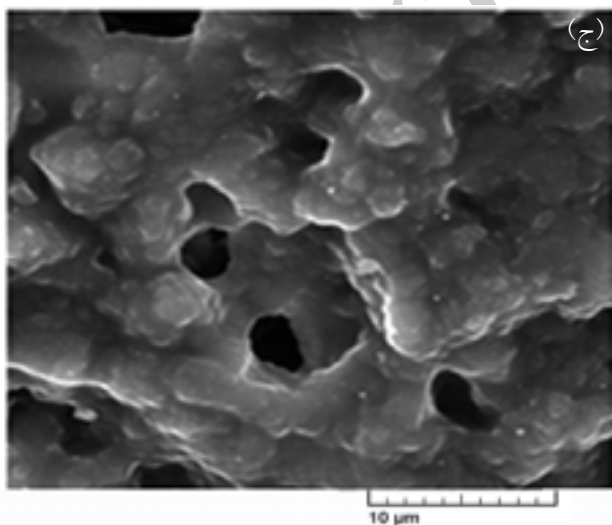
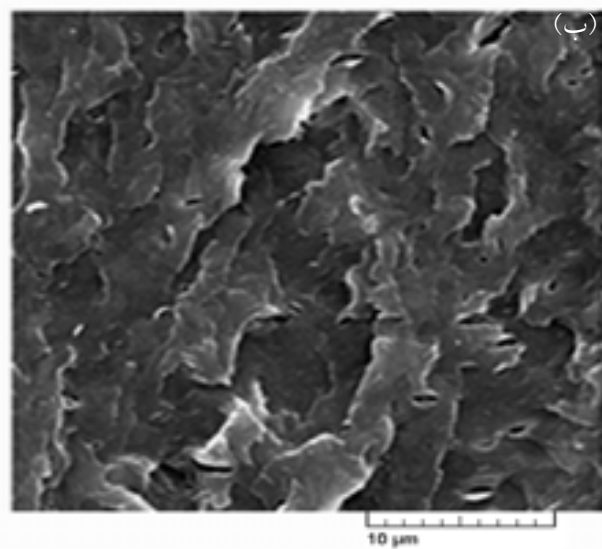
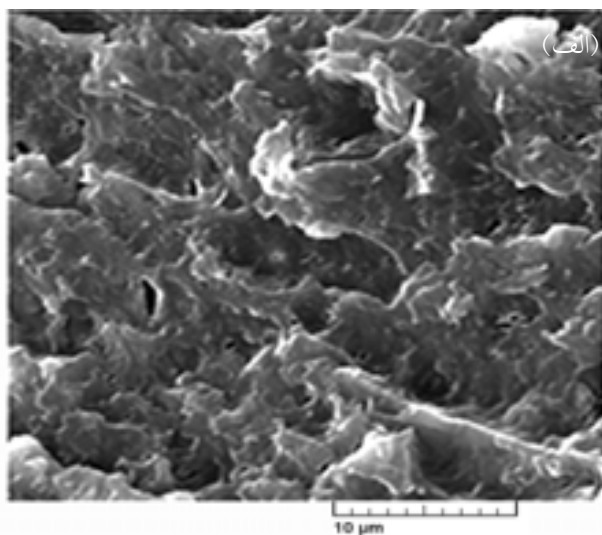
با توجه به مطالعات انجام شده توسط پژوهشگران وجود نانوخاک‌رس در یک فاز می‌تواند باعث افزایش گرانیروی آن فاز نسبت به فاز دیگر شود. این موضوع موجب جلوگیری از انعقاد آن فاز شده و باعث ایجاد شکل‌شناسی ریزتر برای آن فاز می‌شود. کاهش اندازه قطر متوسط فاز PC می‌تواند نمایانگر وجود کلویزیت 30B در این فاز باشد. برای ردگیری وجود نانوذرات در فازهای مختلف تلاش‌های زیادی انجام شده است. در این راستا، از انرژی



شکل ۹ - ناحیه انتخاب شده از طیف FTIR مربوط به آمیخته‌ها: (الف) PC30، (ب) PC30n32، (ج) PC30n34 و (د) PC30n36.



شکل ۱۰ - ریزنگار SEM و فراوانی از سطح شکست آمیخته ۵۰/۵۰ از PC/PBT حاوی مقادیر مختلف کلویزیت 30B: (الف) ۰ phr، (ب) ۲ phr، (ج) ۴ phr و (د) ۶ phr.



شکل ۱۱ - ریزنگار SEM از سطح شکست آمیخته‌های ۵۰/۵۰ از PC/PBT حاوی ۲ phr از کلویزیت: (الف) 20A، (ب) 15A و (ج) 30B.

بین سطحی نانوذرات و پلیمرهای موجود در آمیخته در قالب ضریب خیس‌کنندگی استفاده شده است [۲۶].

شکل ۹ ناحیه انتخاب شده از طیف FTIR مربوط به نانوکامپوزیت‌های حاوی ۲ phr تا ۶ phr کلویزیت 30B را نشان می‌دهد که نمایانگر وقوع واکنش تبادل استری است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار کلویزیت 30B از ۲ phr به ۶ phr این دو پیک هم‌پوشانی بیشتری نشان می‌دهند. این موضوع نمایانگر افزایش شدت واکنش تبادل استری با افزایش مقدار کلویزیت 30B است. به نظر می‌رسد، با کاهش سرعت انعقاد در اثر وجود نانوخاک‌رس، سطح مشترک دو فاز مدت زمان بیشتری در تماس با یکدیگر بوده‌اند که امکان رخ دادن واکنش بین‌فازی تبادل استری در سطح مشترک دو فاز PC و PBT را افزایش داده است. این واکنش بین‌فازی به عنوان سازگارکننده برای فازهای PC و PBT عمل می‌کند و موجب ریزتر شدن شکل‌شناسی می‌شود.

شکل ۱۰، ریزنگارهای مربوط به نمونه‌های نانوکامپوزیتی حاوی ۰، ۲، ۴، ۶ phr از کلویزیت 30B را در ترکیب درصد ۵۰ - ۵۰ از PC به PBT نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تمام نمونه‌ها در این ترکیب درصد در مجاورت کلویزیت 30B شکل‌شناسی به هم پیوسته نشان می‌دهند.

با افزایش درصد وزنی نانوخاک‌رس اندازه فازهای به هم پیوسته ریزتر می‌شود و در نهایت نمونه در ۶ درصد وزنی از شکل‌شناسی کلویزیت 30B، شکل‌شناسی به هم پیوسته زیر میکرون نشان می‌دهد. این اصطلاح به سامانه‌هایی اطلاق می‌شود که فازها به هم پیوسته باشند، ولی اندازه هر یک از آنها بسیار ریز و در حد میکرون باشد. شکل‌شناسی یادشده می‌تواند نشانگر این موضوع باشد که در اثر بیشتر شدن مقادیر نانوخاک‌رس سرعت انعقاد کند و زمان در تماس بودن سطح مشترک دو فاز با یکدیگر افزایش می‌یابد که در نتیجه، واکنش بین‌فازی تبادل استری بیشتر رخ می‌دهد.

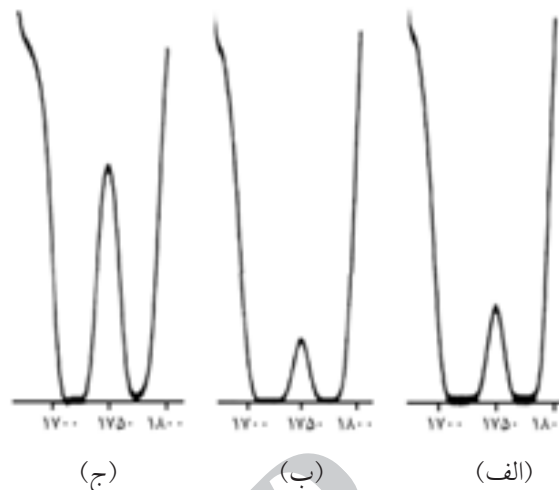
این واکنش به عنوان سازگارکننده عمل می‌کند و موجب ریزتر شدن شکل‌شناسی می‌شود. شکل ۱۱ ریزنگار مربوط به اثر نوع نانوخاک‌رس را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۱۱ - الف و ب دیده می‌شود، برخلاف نمونه حاوی کلویزیت 30B که ریزنگار آن در شکل ۱۱ - ج آمده است، هیچ ناحیه سیاه نشان‌دهنده خارج شدن فاز PC در نمونه‌های حاوی کلویزیت 20A و 15A دیده نمی‌شود. این رفتار بیانگر عدم خروج کامل فاز PC با حلال دی‌کلرومتان است. این مسئله می‌تواند مربوط به نحوه پراکنش این نانوخاک‌های رس در نانوکامپوزیت باشد.

همان‌طور که نتایج پراش پرتو X نشان داد (شکل ۶)، شکل‌شناسی

نتیجه گیری

در این پژوهش، اثر وجود ذرات نانوخاک‌کرس بر واکنش تبادل استری در آمیخته PC/PBT ارزیابی شد. نمونه‌ها به روش اختلاط مذاب با سه نوع نانوخاک‌کرس به نام‌های تجاری کلویزیت 20A، 30B و 15A تهیه شدند. نتایج آزمون FTIR نشان داد، وجود ذرات نانوخاک‌کرس شدت واکنش تبادل استری را افزایش داده است. از طرفی، نانوکامپوزیت‌هایی که در آن نانوخاک‌کرس رفتار بین‌لایه‌ای نشان داده‌اند (کلویزیت 20A و 15A) شکل‌شناسی یکپارچه داشته‌اند که نشانگر شدت زیاد واکنش تبادل استری در این نمونه‌هاست. به عبارت دیگر به نظر می‌رسد، نفوذ زنجیرهای پلیمری درون لایه‌های نانوسیلیکا، منجر به تأخیر در حرکت زنجیرها شده و موجب تسهیل واکنش تبادل استری می‌شود. در نمونه‌های حاوی کلویزیت 30B که فاصله بین صفحات آن به دلیل تخریب گرمایی کاهش یافته بود، شکل‌شناسی قطره - ماتریس یا شکل‌شناسی به هم پیوسته مشاهده و با افزایش درصد نانوخاک‌کرس شکل‌شناسی ریزتر شد.

شکل‌شناسی مزبور می‌تواند نشانگر این موضوع باشد که وجود مقادیر بیشتر از نانوخاک‌کرس به دلیل کندشدن سرعت انعقاد و افزایش زمان تماس سطح مشترک دو فاز با یکدیگر، واکنش بین‌فازی تبادل استری بیشتر رخ می‌دهد. این واکنش به عنوان سازگارکننده عمل می‌کند و موجب ریزتر شدن شکل‌شناسی می‌شود. شدت واکنش تبادل استری با مقدار پراکنش نانوخاک‌کرس در نانوکامپوزیت رابطه مستقیم دارد و در نمونه‌هایی که بیشترین مقدار پراکنش را نشان داده بودند، بیشترین بود. به طوری که واکنش تبادل استری در مجاورت کلویزیت 20A و 15A نسبت به کلویزیت 30B شدت بیشتری داشته است. همچنین، شدت این واکنش در نمونه‌های حاوی کلویزیت 15A که بیشترین مقدار پراکنش را در بین دو نانوخاک‌کرس دیگر داشته‌اند، بیشتر از سایر نمونه‌هاست.



شکل ۱۲- ناحیه انتخاب شده از طیف FTIR مربوط به آمیخته‌های ۵۰/۵۰ از PC/PBT حاوی ۲ phr از کلویزیت: (الف) 20A، (ب) 15A و (ج) 30B.

ذرات کلویزیت 20A و 15A از نوع بین‌لایه‌ای است. در حالی که فاصله صفحات کلویزیت 30B به دلیل تخریب گرمایی کاهش یافته است. بین‌لایه‌ای شدن صفحات کلویزیت 20A و 15A و نفوذ زنجیرهای پلیمری در بین آنها می‌تواند موجب افزایش قابل توجه در شدت واکنش تبادل استری بین دو فاز شود و خارج کردن فاز PC با حلال را سخت می‌سازد. به عبارت دیگر، به نظر می‌رسد که نفوذ زنجیرهای پلیمری درون لایه‌های نانوسیلیکا، منجر به تأخیر در حرکت زنجیرها شده و موجب تسهیل واکنش تبادل استری می‌شود. شکل ۱۲ نیز نشان می‌دهد، واکنش تبادل استری در مجاورت کلویزیت 20A و 15A نسبت به کلویزیت 30B شدت بیشتری داشته است. همچنین، واکنش مزبور در نمونه‌های حاوی کلویزیت 15A که بیشترین مقدار پراکنش را در بین دو نانوخاک‌کرس دیگر داشته‌اند، بیشتر از سایر نمونه‌هاست.

مراجع

- Kok Loon L., *Morphological, Mechanical and Thermal Properties of Amorphous Copolyester/Polyoxymethylene Blends*, MSc Thesis, University Sains, Malaysia, 2005
- Baker W.E., Scott C.E., and Hu G.H., *Reactive Polymer Blending*, Hanser Gardner, 2001.
- Chow W.S., Mohd Ishak Z.A., Karger-Kocsis J., Apostolov A.A., and Ishiaku U.S., *Compatibilizing Effect of Maleated Polypropylene on the Mechanical Properties and Morphology of Injection Molded Polyamide 6/Polypropylene/Organoclay Nanocomposites*, *Polymer*, **44**, 7427-7440, 2003.
- Lai S.M., Liao Y.C., and Chen T.W., *Properties and Preparation of Compatibilized Nylon 6 Nanocomposites/ABS Blends Using Functionalized Metallocene Polyolefin Elastomer. I. Impact Properties*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 1364-1371, 2006.

5. Kim J., Sandoval R.W., Dettmer C.M., Nguyen S.T., and Torkelson J.M., Compatibilized Polymer Blends with Nanoscale or Sub-micron Dispersed Phases Achieved by Hydrogen-Bonding Effects: Block Copolymer vs Blocky Gradient Copolymer Addition, *Polymer*, **49**, 2686-2697, 2008.
6. Mohammadian-Gezaz S., Ghasemi I., and Oromiehie A., Study of the Properties of Compatibilized ABS/PA6 Blends Using Response Surface Methodology, *J. Vinyl Add. Technol.*, **15**, 191-198, 2009.
7. Huneault M.A. and Li H., Morphology and Properties of Compatibilized Polylactide/Thermoplastic Starch Blends, *Polymer*, **48**, 270-280, 2007.
8. Cheung M.K. and Chan D., Mechanical and Rheological Properties of Poly(ethylene terephthalate)/Polypropylene Blends, *Polym. Int.*, **43**, 281-287, 1997.
9. 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.
10. DePolo W. and Baird D., Particulate Reinforced PC/PBT Composites. II. Effect of Nanoclay Particles on Dimensional Stability and Structure-Property Relationships, *Polym. Compos.*, **30**, 200-213, 2009.
11. DePolo W. and Baird D., Particulate Reinforced PC/PBT Composites. I. Effect of Particle Size (Nanotalc Versus Fine Talc Particles) on Dimensional Stability and Properties, *Polym. Compos.*, **30**, 188-199, 2009.
12. Santos J.M. and Guthrie J.T., Polymer Blends: The PC-PBT Case, *J. Mater. Chem.*, **16**, 237-245, 2005.
13. Pompe G. and Häußler L., Investigations of Transesterification in PC/PBT Melt Blends and the Proof of Immiscibility of PC and PBT at Completely Suppressed Transesterification, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **35**, 2161-2168, 1997.
14. Devaux J., Godard P., and Mercier J., The Transesterification of Bisphenol-A Polycarbonate (PC) and Polybutylene Terephthalate (PBTP): A New Route to Block Copolycondensates, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 229-233, 1982.
15. Elias L., Fenouillot F., Majesté 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.
16. Hong J.S., Kim Y.K., Ahn K.H., Lee S.J., and Kim C., Interfacial Tension Reduction in PBT/PE/Clay Nanocomposite, *Rheologica Acta*, **46**, 469-478, 2007.
17. Noeei Ancheh V., *A Study of Polycarbonate/Poly(butylene terephthalate) Compounding in a Twin Screw Extruder*, MSc Thesis, Waterloo, Ontario, Canada, 2008.
18. Al-Omairi L., *Crystallization, Mechanical, Rheological and Degradation Behavior of Polytrimethylene Terephthalate, Polybutylene Terephthalate and Polycarbonate Blend*, PhD Thesis, School of Civil, Environmental and Chemical Engineering, RMIT University, 2011.
19. Lei C. and Chen D., Effect of Di-n-Dodecyl Phosphate on the Transesterification Reaction in a Poly(butylene terephthalate)/Polycarbonate Blend, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 1099-1104, 2008.
20. Cervantes-Uc J.M., Cauich-Rodríguez J.V., Vázquez-Torres H., Garfias-Mesias L.F., and Paul D.R., Thermal Degradation of Commercially Available Organoclays Studied by TGA-FTIR, *Thermochim. Acta*, **457**, 92-102, 2007.
21. Yoon P., Hunter D., and Paul D., Polycarbonate Nanocomposites: Part 2. Degradation and Color Formation, *Polymer*, **44**, 5341-5354, 2003.
22. Cui L., Khranov D.M., Bielawski C.W., Hunter D.L., Yoon P.J., and Paula D.R., Effect of Organoclay Purity and Degradation on Nanocomposite Performance, Part 1: Surfactant Degradation, *Polymer*, **49**, 3751-3761, 2008.
23. Dharaia D. and Jana S.C., Thermal Decomposition of Alkyl Ammonium Ions and Its Effects on Surface Polarity of Organically Treated Nanoclay, *Polymer*, **46**, 10139-10147, 2005.
24. Edwards G., Halley P., Kerven G., and Martin D., Thermal Stability Analysis of Organo-Silicates, Using Solid Phase Microextraction Techniques, *Thermochim. Acta*, **429**, 13-18, 2005.
25. Scaffaro R., Mistretta M., and La Mantia F., Compatibilized Polyamide 6/Polyethylene Blend-Clay Nanocomposites: Effect of the Degradation and Stabilization of the Clay Modifier, *Polym. Degrad. Stabil.*, **93**, 1267-1274, 2008.
26. Gomari S., Ghasemi I., Karabi M., and Azizi H., Organoclay Localization in Polyamide 6/Ethylene-Butene Copolymer Grafted Maleic Anhydride Blends: The Effect of Different Types of Organoclay, *J. Polym. Res.*, **19**, 9769-9774, 2011.