روش مفید جدید برای پایدارسازی اکسایش نوری و حرارتی نانوکامپوزیت پلی الفین/نانوذرات رس

**نادکا تانکوا دینچواa,b[[1]](#footnote-1)، ساحار المالیکاb، روسلا آرریگوa، الیزابتا ماریچیa**

a گروه مدرن، محیط زیست، هوافضا، مهندسی مواد، دانشگاه پالرمو وایله دل سزن، ساختمان 6 ، پالرمو 90128، ایتالیا

b واحد تحقیق و عملکرد فرآیند پلیمر، دانشکده مهندسی و علوم کاربردی، دانشگاه آستون، آستون ترینگل، بیرمینگهام B4 7ET، انگلستان

|  |  |
| --- | --- |
| اطلاعات مقالهتاریخچه مقاله:دریافت 3 مارچ 2017دریافت بعد از شکل بازنگری29 مارچ 2017پذیرش شده 11 آوریل 2017دسترسی آن لاین21 آوریل 2017کلمات کلیدینانوکامپوزیت‌های پلیمری خاک رس(CPN)پلی الفین‌هاتثبیت کننده آلی مونتموریلونیتتثبیت کننده اکسایش نوری و حرارتیفنل‌های تاخیراندازنده | **چکیده** نانوکامپوزیت‌های پلی الفین/خاک رس توسط اختلاط مذاب تهیه شدند و پایداری اکسایشی آنها تحت شرایط تست اکسیایش نوری و حرارتی برای مدت زمان طولانی در غیاب و حضور خاک رس مونتموریلونیت آلی اصلاح شده (OM-MMT) حاوی یک پیوند شیمیایی عامل ضد اکسایش فنلی تاخیر OM-Mt(AO) مورد مطالعه قرار گرفتند. . مشخص شد که نانوکامپوزیت‌ها بر پایه هر دو پلی اتیلن(PE) و پلی اتیلن پیوند شده با مالییک انیدرید (PEgMA) حاوی OM-Mt(AO) پایداری اکسیایش بالاتر همراه با پراکندگی بهتر، در مقایسه با نانوکامپوزیت‌های مشابه بر پایه PE یا PEgMA حاوی افزودن (آزاد) ضد اکسنده‌های معمولی با یک تاخیرانداز عامل فنلی (استفاده از تاخیر انداز عامل فنلی تجاری Irganox®1076) می‌دهد. این یافته‌ها را می‌توان از نظر توانایی اصلاح‌کننده آلی حاوی عامل ضد اکسایش داخلی جهت عملکرد محلی در فصل مشترک بین لایه‌های سیلیکاتی خاک رس و درشت مولکولهای پلیمری توضیح داد بدین ترتیب مشاهده شده که بر بهبود پایدرای پلیمر بر رفتارهای اکسایش نوری و حرارتی در طول مدت زمان طولانی دخیل بود. |

1. **مقدمه**

پلی اتیلن (PE) یکی از پلیمرهایی است که به علت خواص جذاب، به طور عمده هزینه کم، مقاومت شیمیایی بالا، ایمنی و فرآیندپذیری خوب بیشترین مصرف دارد]1[. برای مصارف ویژه، PE را می‌توان به وسیله پیوند زدن گروه‌های عاملی مختلف مانند مالییک انیدرید یا اکریلیک اسید اصلاح کرد]2،3[. در سال‌های اخیر، توجه به توسعه نانوکامپوزیت‌های پلی الفین/خاک رس برای بررسی پتانسیلشان در بیشتر کاربردهای مورد تقاضا و به عنوان گزینه ایی با عملکرد بالا در مقیاس ماکرو و کامپوزیت‌هایی در مقیاس میکرو کاربردشان در زمینه‌های مختلف به عنوان مثال بسته بندی مواد غذایی و کشاورزی افزایش یافته است]4-6[. خاک رس بسیار ارزان، و حتی در مقادیر کم خاک رس به راحتی قابل دستیابی هستند. نانوکامپوزیت‌ها برپایه PE زمانیکه با ماتریس خالص مقایسه می‌شوند، پایداری ابعادی بهتر مقاومت در برابر شعله، خواص مکانیکی و ممانعت در برابر نفوذ گاز از خود نشان می‌دهند]7-9[. می‌توان با توزیع خوب و پراکنش همگن صفحات خاک رس در پلیمر میزبان این خواص را افزایش داد. برای دستیابی به این،برای خاک رس‌های (طبیعی و دست نخورده) که معمولا در ابتدا به طور طبیعی با نمک‌های چهارظرفیتی آمونیوم اصلاح شده‌اند، رخ می‌دهد، بنابراین ماحصل ارگانوکِلی نامیده می‌شود]10،11[. در حال حاضر پذیرفته شده که حضور اورگانوکلی‌ها هردو فرآیند و پایداری اکسایش طولانی مدت نانوکامپوزیت‌های پلیمر-خاک رس را تحت تاثیر قرار می‌دهد؛ صرفنظر از نوع پلیمر استفاده شده آنها فرآیند تخریب را سرعت می‌بخشند]12،15[. همچنین تایید شده است ]16،18[، که فرآیند تخریب محصولات خیلی مشابه با پلیمر میزبان خودشان هستند اگرچه نرخ تشکیلشان خیلی سریعتر است. نشان داده شده است که مقدار محصولات شکل گرفته شده با افزایش جز خاک رس افزایش یافته است]19[. به طور گسترده، اثر القای تنشهای اکسید کننده بر پرکننده‌های نانوکِلی در نانوکامپوزیت‌های پلی الفینی، که تحت پیرسازی حرارتی و در قرار گرفتن در معرض UV رخ می دهد برای نانوکامپوزیت‌های LDPE/اورگانوکلی مستند شده است]20،21[. پایداری پایین نانوکامپوزیت‌های پلیمر-خاک رس با توجه به ماتریس خالص اساسا مربوط است به: (a) تخریب یون‌ چهارظرفیتی آمونیوم(از طریق واکنش حذفی هوفمان)، با ایجاد سایتهای کاتالیزوری فعال(پذیرش تک الکترون‌ها از مولکول‌های اهدا کننده ماتریس با پتانسیل کم یونیزه شدن)، و تشکیل نمونه‌های جدید رادیکالی]22،23[؛ (b) ناخالصی خاک رس، مانند یون‌های آهن، که اثر کاتالیستی روی تجزیه هیدروپراکسیدهای تولید شده در طی تخریب ماتریس دارد]24[ و (c) جذب شدن تثبیت کننده‌ها روی سطح خاک رس منجر به غیر فعال شدن آنها می‌شود]25[. برای غلبه بر مساله مربوط به پایداری اکسیایش نوری و حرارتی کم نانوکامپوزیت‌های حاوی خاک رس، آنتی اکسیدان (ضداکسایش) و پایدارکننده های نوری معمولا برای افزایش طول عمرنانوکامپوزیت‌ها افزوده می‌شوند. با این حال، تلاش‌هایی مستمری برای توسعه فرمولاسیون جدید و روش‌هایی برای پایداری نانوکامپوزیت‌های پلیمر خاک رس صورت گرفته که پیشرفت مورد نظر را تولید نکرده‌اند. جدای از مشکلات فوق‌الذکر(a-c) همچنین دلیل دیگر برای نقص بالا می‌تواند به توزیع ضعیف پایدارکننده(ها) درون ماتریس پلیمری و رفتار انحرافی و مهاجرتی آنها در طول فرآیند و مدت زمان طولانی سرویس دهی نسبت داده شود]26،27[. اخیرا ]28،29[ رویکرد نوآورانه بکارگرفته شده برای پایدارکننده‌های پلیمرهای زیست سازگار برپایه نانوکامپوزیت‌های حاوی خاک رس با استفاده از یک اورگانوکلی اصلاح شده حاوی عامل پایداری داخلی موفقیت آمیز بود. این پایداری، در طول فرآیند مذاب و تحت شرایط اکسایش حرارتی طولانی مدت روی دو نانوکامپوزیت‌ بر پایه پلی آمید - 11 و پلی لاکتیک اسید با توجه به اینکه نانوکامپوزیت‌ها حاوی خاک رس تجاری و فاقد مولکولهای ضداکسایش (آنتی اکسیدان) بودند به طور قابل توجهی بهبود یافت. در این کار، روش جدید پایدارسازی نانوکامپوزیت‌های پلی الیفنی خاک رس شرح داده شده است. PE و PEgMA به عنوان ماتریس‌های پلیمری استفاده شدند که با ارگانوکلی اصلاح شده حاوی عامل آنتی اکسیدان فنلی تاخیرانداز داخلی ((AO)OM-MMAt) (به طور شیمیایی متصل شده) برای تولید نانوکامپوزیت پایدارشده درجا تحت فرآیند ذوبی قرار گرفته اند. حالت پراکنش خاک رس و مورفولوژی نانوکامپوزیت‌ها توسط پراش اشعه X، میکروسکوپ الکترونی روبشی و انتقالی (TEM و SEM)، تجزیه و تحلیل ریولوژی و گرماسنجی اختلاف روبشی (DSC) مورد بررسی قرار گرفتند. پایداری اکسایش نوری و حرارتی نانوکامپوزیت‌های PE/(AO)OM-MMt و PEgMA/(AO)OM-MMt از طریق سیرتکاملی تجزیه و تحلیل محصولات اکسایش یافته با زمان توسط طیف سنجی مادون قرمز مورد ارزیابی قرار گرفتند و با آن نانوکامپوزیت‌های کاملا مشابه تولید شده با ماتریس خالص حاوی خاک رس اصلاح شده تجاری مقایسه شدند اما محصولات در غیاب و حضور مقدار مساوی ( آزاد ) افزوده شده از آنتی اکسیدان فنلی تاخیرانداز تجاری Irganox®1076 تولید شدند.

**2 تجربی**

**1-2 مواد**

پلی الفین استفاده شده پلی اتیلن با دانسیته کم (LDPE) تولید شده توسط Versalis Spa تحت نام تجاری "Riblene FC30" می‌باشد که شاخص جریان مذاب 0.27 گرم بر 10 دقیقه (190 درجه سانتیگراد، 2.16 کیلوگرم)دارد.سازگار کننده، Polybond3009(Cromton) یک پلی اتیلن دانسیته بالا پیوند زده شده با مالییک انیدرید (PEgMA)، با نقطه ذوب 127 درجه سانتیگراد می باشد. که شاخص جریان مذاب 5 گرم بر 10 دقیقه (190 درجه سانتیگراد،2.16 کیلوگرم) دارد و 1.2-0.8 درصد وزنی مالییکه می‌باشد(برگه اطلاعات Addivant).

مونتموریلونیت کلوزیت سدیم بار مثبت (montmorillonite Cloisite® Na+) اصلاح نشده طبیعی (MMt) که از محصولات خاک رس سابق خلیج جنوبی (تگزاس، ایالات متحده آمریکا ) با ظرفیت تغییرات یونی 92.6 میلی اکی‌والان/ 100 گرم، وزن مخصوص 2.86 گرم بر سانتیمتر مکعب و d 001 = 1.17 nm ( 2 θ=7.5̊). مونتموریلونیت کلوزیت 30B (montmorillonite Cloisite® 30B) ارگانیک اصلاح شده تجاری(CL30B)، (OM-MMt) از محصولات خاک رس سابق خلیج جنوبی (تگزاس ایالات متحده آمریکا) با تغییرات ظرفیت یونی 90 میلی اکی‌والان/ 100 گرم، وزن مخصوص 1.98 گرم بر سانتیمترمکعب و d 001 = 1.85 nm ( 2 θ=4.8̊) می‌باشد. اصلاح کننده آلی درگیر شده بین صفحات خاک رس کاتیون بیس-(2- هیدروکسی اتیلن) متیل تالو آلکیل آمونیوم است. سازگارکننده اورگانوکلی استفاده شده در اینجا (AO)OM-MMt، که محتوی یک انتی اکسیدان با اتصالات شیمیایی به اصلاح کننده آلی است، توسط پروتکل سنتز شیمیایی دو مرحله ایی زیر طبق پروسه قبلا گزارش شده ]28،29[ تولید شد. به طور ویژه، مرحله اول شامل تهیه آنتی اکسیدان حاوی اصلاح کننده آلی در اینجا (AO)OM نامیده می‌شود و مرحله دوم برای تولید خاک رس اصلاح شده آلی حاوی آنتی اکسیدان OM-MMt(AO) بود، شکل 1را ببینید. به طور خلاصه، برای تهیه (AO)OM، یک آنتی اکسیدان تاخیرانداز فنلی حاوی گروه عاملی کربوکسیلیک اسید، برای ساختار شکل 1 را ببینید، که به طور شیمیایی روی نمک آمونیوم چهار ظرفیتی (2- هیدروکسی اتیل) اولیل متیل بیس آمونیوم کلراید (نام تجاری ETHOQUAD®O/12P)، وزن مولکولی = 370.64 گرم بر مول با فرمول C23H48NO2Cl از Akzo Nobel ) واکنش داده است، واکنش می‌دهد. نمک آمونیوم چهارظرفیتی که برای تهیه (AO)OM استفاده شده بود همان چیزی است که در خاک رس کلوزیت 30B اصلاح شده آلی تجاری بود. همانطور که قبلا گزارش شده بود ]28[، (AO)OM حاوی ترکیبی از آمیزه‌های تک و دو گانه جایگزین شده دارای یک یا دو مولکول AO است (به عبارت دیگرIrganox اسید داخلی ، 3-(5،3- دی – ترت – بوتیل – 4 – هیدروکسی فنیل) پروپانوئیک اسید (ساختار شیمیایی در شکل 1 گزارش شده است ببینید) سنتز شده از تاخیرانداز فنل Irganox® 1076 تجاری (اکتادسیل – 3 – (5،3 – دی ترت بوتیل – 4 – هیدروکسی فنیل) – پروپانوات ) تقریبا در نسبت 3:2 ((AO)OM-1 : (AO)OM-2). سپس (AO)OM-MMt به وسیله واکنش تبادل کاتیونی (AO)OM با خاک رس اصلاح نشده طبیعی (MMt) به دست می‌آید، شکل 1 را ببینید. محتوای کلی AO در خاک رس (AO)OM-MMt تقریبا 9.1 درصد وزنی ( از آنالیز گرماوزن سنجی ) تخمین زده شد و فاصله بین لایه‌ایی (AO)OM-MMt مقدار d 001 = 2.05nm ( 2 θ=4.3̊). تخمین زده شد.

**2.2 تهیه نانوکامپوزیت‌ها بر پایه پلی الفین**

نانوکامپوزیت‌ها برپایه خاک رس از روش اختلاط مذاب با استفاده از اکسترودری مخروطی دو مارپیچه همسوگرد، مخلوط کن mini lab micro model CTW5 در دمای 180 درجه سانتیگراد به مدت 5 دقیقه در 100 دور بر دقیقه تهیه شدند. بعد از دو دقیقه خاک رس‌های متفاوت درون پلیمر مذاب افزوده شد و مخلوط گردیدند. ترکیب جزئی همه نانوکامپوزیت‌ها بر پایه پلی الفین با خاک رس‌های اصلاح شده و اصلاح نشده پلی الفین/خاک رس در 5:95 درصد وزنی (بر پایه جز آلی خاک رس )، جدول 1 را ببینید، تولید شده بودند. برای مقایسه، نانوکامپوزیت‌ها برپایه PE (PE/OM-MMt و PEgMA/OM-MMt/AO) حاوی آنتی اکسیدان تاخیراندازه فنلی معمول (Irganox®1076) اضافه شده، تهیه شدند. مقدار (0.45 درصد وزنی) Irganox1076 افزوده شده معادل با خاک رس پیوند شده با عامل AO در (AO)OM-MMt بود. فیلم‌های نازک نانوکامپوزیت‌ها (ضخامت حدود 100 میلیمتر ) به وسیله قالبگیری فشاری ، با استفاده از ماشین فشار هیدرولیک در دمای 180 درجه سانتیگراد برای 5 دقیقه تحت فشار 1500 پوند بر اینچ مربع تهیه شده بودند.

**3.2 شناسایی**

نانوکامپوزیت‌های برپایه پلی الفین با استفاده از تفرق اشعه X مدل(PANalytical) Empyrean series 2 انجام شد: طیف فیلم نمونه‌ها در دامنه 3-30 درجه (سایز پله = 0.025، نرخ روبش = 60 ثانیه بر پله) و تابش cu-kα در طول موج =0.1542nmλ ثبت شده است. فاصله بین لایه،d، براساس فرمول براگ : nλ=2dsinθ(1) تعیین شد. درحالیکه، n درجه تفرق، λ طول موج، θ زاویه بازتابش می‌باشد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی ((SEM و میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) برای شناسایی مورفولوژهای دو ماتریس پلیمری و نانوکامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار گرفتند.تجزیه و تحلیل SEM سطوح شعاعی شکسته درون نیتروژن مایع (سطوح طلا) توسط میکروسکوپ فیلیپس (هلند) مدل ESEM XL30 انجام شد. تصاویر TEM نمونه‌های میکروتوم با استفاده از میکروسکوپ JEOL JEM-2100 تحت ولتاژ شتاب‌دهنده 200 کیلوولتی فیلم‌های فوق نازک (تقریبا 100 نانومتری ) از نمونه‌های قرار داده شده درون رزین برش داده شده با استفاده از فوق میکروتوم Leica EM-UC6 به دست آمد. رئومتر چرخشی برای ارزیابی خصوصیات رئولوژی PE، PEgMA و نانوکامپوزیت‌هایشان استفاده شد. رئومتر چرخشی صفحه‌ایی ( تجهیزات TA)ARES G2 در دمای 180 درجه سانتیگراد تحت تغییر شکل کرنشی 5% (پس از انجام نوسان جارویی برای اطمینان از انجام آزمایش دینامیکی در ناحیه وسیکوالاستیک خطی انتخاب شدند). ویسکوزیته کمپلکس (η\*) و مدول ذخیره (G’) و اتلاف (G”) به عنوان تابع فرکانس در دامنه 0.1-100 رادیان بر ثانیه ثبت شدند. گرماسنجی تفاضل روبشی (DSC) با استفاده گرماسنج Perkin –Elmer DSC7 انجام شد. همه آزمایشات تحت نیتروژن خشک با نمونه‌هایی در حدود 10 میلی گرم در کفه های بسته‌بندی‌ شده 40 میلی‌گرمی آلومینیومی انجام شدند. چهار روبش گرماسنجی (درجه حرارت روبش: 30 تا 160 درجه سانتیگراد) برای هر نمونه با نرخ گرمایش و سرمایش 10 درجه سانتیگراد بر دقیقه انجام شدند.

طیف سنجی مادون قرمز فوریهFTIR (Spectrom One, Perkin Elmer)، برای ثبت طیف های IR (16روبش، رزولوشن $4Cm^{-1}$) مورد استفاده قرار گرفت. تجزیه و تحلیل FTIR روی فیلم PE خالص، PEgMA و نانوکامپوزیت‌هایشان انجام شد. اندازه‌گیری ها روی سه بسته جداگانه تهیه شده از نمونه‌های ساخته شده انجام شد.

**4.2 پایداری اکسایش نوری و حرارتی**

اکسایش حرارتی فیلم نازک پلیمری و فیلم‌های نانوکامپوزیتی (حدود 100 میلیمتر) در یک آون گردش هوای فعال در95 درجه سانتیگراد انجام شد. آزمایش های قرار گرفتن در معرض اشعه ماورابنفش (UV) در اتاقک /QU-V حاوی هشت لامپ UV-B (Q-lab Corp، آمریکا) انجام شد. شرایط چرخه 8 ساعت در معرض نور در دمای 55 درجه سانتیگراد قرارگرفتن و به دنبال آن 4 ساعت متراکم شدن در دمای 35 درجه سانتیگراد بود. فرآیند هر دو تخریب نوری و حرارت به وسیله طیف سنجی FTIR دنبال شد. شاخص کربونیل (CI) به عنوان نسبت مساحت پیک جذب تجمع کربونیل (بین $Cm^{-1}$1850 و 1600 گرفته شده)محاسبه شدکه پیک برای پلیمر مرجع بین $Cm^{-1}$ 1979 و 2110 اندازه‌گیری شد).

**3 – بحث و نتایج**

**1-3- شناسایی گرماسنجی،رئولوژیکی، مورفولوژی نانوکامپوزیت‌های بر پایه PE و PEgMA**

الگوهای پراش اشعه X پلیمرهای خالص (PE,PEgMA) و نانوکامپوزیتهای خاک رس مربوط به آنها در شکل 2 نشان داده شده است. همانطور که انتظار می‌رود، PE/MMt و PEgMA/MMt پیک های کوچک پراش در حدود 2θ=7.5̊ به علت حضور توده‌های MMt نشان می‌دهند. نمونه‌های PE/OM-MMt و PE/OM-MMt/AO پیک های پراش در حدود 2θ=4.5̊ مربوط به حضور توده‌های جاداده شده OM-MMt را نشان می‌دهد. با این حال این پیک در نانوکامپوزیت بر پایه PEgMA خیلی ضعیف ظاهر می‌شود ( حاوی OM-MMt و OMMMt/AO می‌باشد)، شکل 2b، که مورفولوژی پخش ورقه ورقه شدن را پیشنهاد میکند. شانه کوچک مشاهده شده در 2θ اطراف 6.0̊ ممکن است به علت کاهش توده‌های MMt باشد]10[. در مورد PE/(AO)OM-MMt و PEgMA/(AO)OM-MMt پیک های شناسایی خاک رس در الگوهای XRD، قابل شناسایی نمی باشد که می تواند غالب شدن مورفولوژی ورق ورقه شدن خاک رس که از طریق ممانعت فضایی زیاد ذاتی بخش (AO)OM حاصل شده است را نشان دهد.

حالت پراکنش خاک رس در نانوکامپوزیت‌های برپایه PE و PEgMA توسط SEM بیشتر مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی تصاویرمیکرو نزدیک (شکل 3 ) نشان دهنده حضور ذرات سیلیکاتی بزرگ (در حدود 2 میلیمتر) است که مربوط به حالت پراکنش ضعیف خاک رس اصلاح نشده درون نمونه‌های حاوی MMt است.

پراکنش در نانوکامپوزیت‌های PE و PEgMA حاوی OM-MMt همگن‌تر شد و هیچ کلوخه ایی از خاک رس در تصاویر میکرو نانوکامپوزیت‌ها حاوی (AO)OM-MMAT ظاهر نشد. . بهبود پراکنش احتمالا به علت فاصله‌های بیشتر بین لایه بین صفحات در این نمونه‌ها می‌باشد که کمک می‌کند به کمک کردن تقویت لایه‌های سیلیکاتی درون شبکه پلیمری که در توافق با نتایج XRD می‌باشد. مورفولوژی ورقه ورقه شدن در دو نانوکامپوزیت PE و PEgMA حاوی (AO)OM-MMt به میزان بیشتری توسط آنالیز TEM (شکل 4 ) تایید شد. علاوه براین، حالت پراکندگی پرکننده‌های نانو در نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری همچنین به وسیله اندازه‌گیری‌های رئولوژی مورد بررسی قرار گرفتند]12[. ویسکوزیته، و مدول ذخیره(G') و مدول اتلاف (G') تعیین شدند و وابستگی آنها به فرکانس دنبال شد. این اندازه‌گیری‌ها نشان می‌دهد که افزودن خاک رس تنها اثر ناچیزی روی رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌ها برپایه PE دارد، شکل 5 (a,b). در واقع، مقادیر توابع رئولوژی نانوکامپوزیت‌های برپابه PE خیلی مشابه ماتریس های خالص آنها بودند. به عنوان نانوکامپوزیت‌های برپایه PEgMA افزودن نانوخاک رس موجب می‌شود حدودا مقادیر مدول‌ها و ویسکوزیته افزایش یابد، شکل 5 (d,c) راببینید، نشان می‌دهد که عامل دار کردن PE با MA اثر مثبتی بر حالت پراکنش نانو خاک رس دارد.

تجزیه و تحلیل گرماسنجی روبشی تفاضلی ، شکل 6 و جدول 2 را ببینید، نشان می دهد که رس‌های مختلف هیج اثری روی تشکیل هسته دادن بیان نمی‌کند درحالیکه دماهای مذاب و آنتالپی‌ها (مقادیر آنتالپی تصحیح شده برای برپایه جز خاک رس روی روبش گرمایی دوم) همه نانوکامپوزیت‌های بر پایه PE و PEgMA تقریبا مشابه ماتریس های خالص آنها بودند.

**2.3 پایداری اکسایش حرارتی طولانی مدت نانوکامپوزیت‌ها برپایه PE و PEgMA**

به منظور بررسی اثر بخشی روش پیشنهادی برای پایدارسازی نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن-خاک رس، فیلم‌های نازک از نانوکامپوزیت‌ها بر پایه PE و PEgMA درون یک آون مجهز به گردش هوا در 95 ذرجه سانتیگراد در معرض اکسایش پیرسازی حرارتی قرار گرفت و پیشرفت پدیده تخریب به وسیله تجزیه و تحلیل‌های FTIR نظارت شد. در شکل 7 (a-e)، طیف های جمع‌آوری شده نمونه‌های مختلف نانوکامپوزیتی بر پایه PE به عنوان اکسایش حرارتی تابع زمان گزارش شده است. به خوبی شناخته شده است که ]21[ سازوکار پروسه‌های اکسایش حرارتی از طریق تشکیل گروه‌های حاوی اکسیژن می‌باشد. انباشت آنها در رشد گسترده شدن پیک جذب کربونیل طیف FTIR در دامنه $Cm^{-1}$ 1850-1600 منعکس شده است. به طور خاص، محصولات اصلی تخریب PE (شکل 7) کربوکسیلیک اسید ($1710Cm^{-1}$) و کتون‌ها ($1713Cm^{-1}$)، استرها ($1730Cm^{-1}$) و g-لاکتون‌ها ($1780Cm^{-1}$) هستند.همچنین بررسی بیشتر نمونه‌های مختلف در مقالات قبلی ]21،24[ تایید می‌کند که حضور OM-MMt نانو خاک رس فرآیند تخریب PE را تشدید می‌کند.با این حال، نمونه آزمایشی PE/(AO)OM-MMt مورد آزمایش قرارگرفته در اینجا اثرات اکسایش قابل تشخیص در طیف IR -َش حتی بعد از 500 ساعت اکسایش پیرسازی حرارتی (شکل 7 (c) را ببینید) نشان نداد، که اشاره خواهد داشت براینکه، تحت این شرایط، خاک رس حاوی AO ماتریس PE را در مقابل تخریب اکسایش حرارتی پایدار سازد. به طور کیفی پیشرفت تخریب اکسایشی در نمونه‌های پلیمر-خاک رس ارزیابی شد، شاخص کربونیل به عنوان اکسایش حرارتی تابع زمان نمودار شد، شکل 7 (d) را ببینید. همانطور که از تجزیه و تحلیل طیف FTIR نتیجه گیری شد، حضور دو خاک‌های رس تجاری (MMt و OM-MMt) منجر به انباشت سریعتر محصولات تخریب اکسایشی (بر پابه کربونیل) با توجه به PE خالص می‌شود. نانوکامپوزیت PE حاوی خاک رس پیوندی با انتی اکسیدان تاخیرانداز فنلی ((AO)OM-MMt)، به عبارت دیگر، کاهش قابل توجهی در نرخ اکسایش حرارتی نانوکامپوزیت نشان می‌دهد، این مشابه یا احتمالا کمی بهتر از زمانی است که مولکول‌های فنل تاخیرانداز تجاری (Irganox 1076) به صورت آزاد درون فرمول افزوده شود.

به طور مشابه رفتار اکسایش حرارتی نانوکامپوزیت‌های برپایه PEgMA توسط در معرض قرار دادن فیلم‌های نازک در برابر اکسایش پیرسازی حرارتی ارزیابی شدند و سیرتکاملی مشخصات اکسایش توسط IR با زمان پیرسازی دنبال شد، شکل 8 (a,b) برای PEgMA خالص و PEgMA/(AO)OM-MMt ببینید. می توان مشاهده کرد که فقط تغییرات اندکی بعد از حدود 500 ساعت از پیرسازی مشاهده شده است. این شناخته شده است]30[ که پیش رفتن تخریب اکسایش حرارتی PEgMA با تشکیل گروه‌های حاوی اکسیژن و گروه‌های هیدروکسیل شکل گرفته به عنوان نتیجه اکسایش حرارتی قادر به واکنش بیشتر با عوامل MA برای تشکیل ساختار اتصال عرضی شده می‌باشد، از این رو انباشت گروه‌های حاوی اکسیژن در تجزیه و تحلیل‌ها به وسیله FTIR به راحتی قابل شناسایی نیست. اگر ساختارهای اتصال عرضی شده تشکیل شود، سپس میتوان انتظار داشت در همان زمان یک افزایش در وزن مولکولی و ویسکوزیته پلیمر رخ دهد. برای بررسی این احتمال، تجزیه و تحلیل‌های رئولوژی این نانوکامپوزیت‌ها انجام شد. نمودارهای ویسکوزیته نمونه‌های نانوکامپوزیتی PEgMA قرار گرفته در معرض 500 ساعت اکسایش پیرسازی حرارتی و انطباق مقادیر نرمال شده ویسکوزیته (بطوریکه ویسکوزیته بعد از پیرسازی،ηt، بر مقادیر منطبق با η0 پیرسازی نشده، ηt/η0) در شکل 8 (cو d) نشان داده شده است. به طور واضح روشن است که مقادیر ویسکوزیته نرمال شده برای نانوکامپوزیت‌های PEgMA حاوی MMt و OM-MMt خیلی بالاتر از 1 هستند که نشاندهنده یک افزایش در ویسکوزیته-ِشان و بطور ضمنی وزن مولکولیشان می‌باشد، ، درنتیجه تشکیل ساختارهای اتصال عرضی در بعضی از پلیمرها در طول اکسایش حرارتی را حمایت می‌کند. افزودن آنتی اکسیدان معمولی Irganox 1076 منجر به برجسته شدن اثر مثبت کم شدن مقادیر ویسکوزیته نرمال شده در اثر افزودن آنتی اکسیدان می‌شود. با این حال، برای نانوکامپوزیت‌های حاوی خاک رس پیوند شده با آنتی اکسیدان ((AO)OM-MMt)، حتی مقادیر پایین ویسکوزیته نرمال‌شان را می‌توان مشاهده کرد ( مقادیر نزدیک به 1) نشان می‌دهد که محدوده تغییرات در ویسکوزیته و وزن مولکولی، به عنوان نتیجه اکسایش پیرسازی حرارتی در حضور آنتی اکسیدان داخلی در مقایسه با افزودن AO پایین‌تر است. این نشان می‌دهد که در حضور خاک رس پیوند خورده با آنتی اکسیدان در مقایسه با افزودن AO معمولی، به عنوان نتیجه مستقیم اکسایش حرارتی کمترین مقدار اتصال عرضی اتفاق می‌افتد که به احتمال زیاد به دلیل اثر ثبات بالاتر از قبل صورت می‌گیرد.

بطور کلی عملکرد پایدارکننده OM-از جنبش و از حرکت بازدارنده-AO می‌تواند به تعدادی از عوامل مرتبط باشد: (i) محکم شدن عوامل AO از مسایل معمولی مهاجرت و تبخیر مربوط به حرکت آزادنه مولکول‌های AO جلوگیری می‌کند، (ii) جمع شدن عوامل AO در ناحیه فصل مشترک بین خاک رس آلی و ماتریس (در مورفولوژی ورقه ورقه شدن) گروههای AO را به راحتی در دسترس منطقه بحرانی برای شروع تخریب قرار می‌دهد.

**3.3 پایداری اکسایش نوری نانوکامپوزیت‌ها برپایه PE و PEgMA**

برای بررسی احتمال اثر مثبت از جنبش و حرکت باز داشتن گروه AO خاک رس روی پایدارکننده اکسایش نوری نانوکامپوزیت‌ها برای مدت طولانی، همه نمونه‌های فیلم‌های نازک تحت آزمایش قرار گرفتن در معرض UVB قرار گرفتند و پیشرفت تخریب نوریشان به وسیله تجزیه و تحلیل FTIR نظارت شد طیف‌های نانوکامپوزیت‌ها بر پایه PE و PEgMA به عنوان تابعی از زمان در معرض قرار گرفتن عکس به ترتیب در شکل 9 (a-c) و 10 (a-c)، همراه با مقادیر محاسبه شده شاخص کربونیل (شکل 9 (d) و 10 (d) ) نشان داده شده است. این اضافه کردن OM-MMt به PE منجر به افزایش قابل توجهی در نرخ اکسایش نوری، به علت حضور ناخالصی یون‌های آهن در سیلیکات‌ها و تشکیل سایت‌های اسیدی روی لایه‌های سیلیکاتی و α – الفین‌ها حاصل از واکنش حذفی هافمن OM درطی فرآیند نانوکامپوزیت‌ها می‌شود]21،24[. شکل 9 (d) نیز نشان می‌دهد که در حضور AOاضافه شده (به صورت آزاد) (Irganox 1076) نرخ اکسایش نوری نمونه نانوکامپوزیت (PE/OM-MMt/AO) به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. AO اضافه شده (Irganox 1076) همراه فعالیت ضعیف پایداری در برابر UV، این توانایی را دارد تا رادیکالهای آزاد اولیه شکل گرفته در طول مرحله فرآیند مذاب به طور موثر از بین ببرد، مسئولیت برای مشاهده بهبود پایداری اکسایش نوری در نانوکامپوزیت در مقایسه با زمانیکه که هیچ آنتی اکسیدانی وجود ندارد را خواهد داشت. با این حال، همچنین از این عکس خیلی واضح است، که اتصال مولکولهای AO به OM در خاک رس، حتی موجب افزایش سطح موثرتر پایداری بازتاب شده در یک نرخ اکسایش نوری پایینتر نانوکامپوزیت حاوی AO – درجا اصلاح شده خاک رس (PE/(AO)OM-MMt)، نرخ اکسایش نوری (از محصولات اکسایش حاوی کربونیل داخلی) نانوکامپوزیت حاوی خاک رس پیوند زده شده AO کمی کندتر از PE در زمانهای بالاتر در معرض قرار گرفتن است. این اثر فوقالعاده پایداری نتیجه دستیابی به از بین رفتن رادیکاهای آزاد خاک رس پیوند خورده با AO می‌باشد درحالیکه به فصل مشترک بین لایه‌های سیلیکاتی آلی و شبکه پلیمری نیازی است.

در مورد PEgMA و نانوکامپوزیتهایش، نرخ تخریب این نمونه‌ها پس از در معرض UVB قرار گرفتن به وسیله ناپایداری فتولیتیک عامل MA تحت تاثیر است(شکل 10 (d) نشان می‌دهد که اکسایش نوری PEgMA سریعتر از PE است). حضور MMt به طورقابل توجهی بر نرخ اکسایش نوری PEgMA موثر است احتمالا چون ناپایداری فتولیتیک عوامل MA قبل از پایداری PEgMA/MMt تحت چنین شرایط اکسایش نوری تعیین شده است. با این حال مشاهده شد که حضور خاک رس اصلاح شده معدنی (OM-MMt) می‌تواند نرخ اکسایش نوری نانوکامپوزیت را بشدت افزایش دهد، و این در مقاله ]21[ نشان داده شده است، در این مورد به علت تحت در معرض قرار گرفتن شرایط UVB برهمکنش‌های نامطلوبی بین عوامل MA، خاک رس و سورفکتانت آلکیل آمونیوم و محصولات تجزیه آن رخ می‌دهد. علاوه بر AO معمولی، Irganox 1076، نرخ اکسایش نوری نانوکامپوزیت PEgMA/OM-MMt به دلیل فعالیت حفاظتی در برابر شکل گیری رادیکال در طول مرحله فرآیند کاهش می‌یابد اما اندکی. در مقابل مولکول‌های AO داخلی درون ساختار خاک رس به وضوح دیده می‌شوند( شکل 10(d)) کاهش بیشتر در نرخ اکسایش نوری نمونه نانوکامپوزیت PEgMA/OM-MMt را به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهد. این باید به دلیل توانایی بیشتر بهبود مولکول‌های خاک رس پیوند زده شده با AO در به دام انداختن رادیکالهای بیشتر در طول فرآیند برای تمام دلایل برجسته در بالا باشد.

**4 نتیجه گیری**

برای موفقیت در مقیاس بزرگ کاربرد نانوکامپوزیت‌ها بر پایه پلی الفین‌ها حاوی خاک رس ، کنترل پایداری اکسایشی نوری و حرارتی برای مدت طولانی یک نقطه مهم می‌باشد. در این کار، نانوکامپوزیت‌ها برپایه PEgMA و PE دارای اورگانوکلی اصلاح شده حاوی باند شیمیایی مولکول‌های آنتی اکسیدان تاخیرانداز فنلی ((AO)OM-MMt) که به وسیله اختلاط مذاب تهیه شده‌اند و پایداری اکسایشی نوری و حرارتی بلند مدتشان با نانو کامپوزیتهای حاوی OM-MMt و آنتی اکسیدان تجاری آزاد (افزوده شده) دارای گروه AO مشابه (Irganox 1076) مقایسه شدند. نتایج اثر مثبتی که خاک رس با آنتی اکسیدان داخلی (AO)OM-MMt از فرآیند شدن مذابی نانوکامپوزیت-خاک رس حاصل می شود را با توجه به افزایش هر دو پایداری نوری و حرارتیشان به طور کلی برجسته می‌سازد. مولکولهای آنتی اکسیدان محکم شده روی خاک رس (در (AO)OM-MMt) از امکان حذف و از دست رفتن فیزیکی آنها جلوگیری می‌کند.و دسترسیشان در فصل مشترک بین ماکرومولکول‌ها و سیلیکات‌ها افزایش می‌یابد. این، همراه با خیلی خوب جا داده شدن و مورفولوژی ورقه ورقه شدن خاک رس آنها سیستم های نانوکامپوزیتی را بیان می‌کنند، این رویکرد مسیر بسیار مناسبی برای پایداری نانوکامپوزیت‌های پایه الفینی حاوی خاک رس می‌سازد.

**تقدیر و تشکر**

این کار توسط حمایت مالی اتحادیه اروپا در زمینه فعالیت مردمی ماری کوری 2011-IEF، (N:300302)، پروژه :NANOSTAB-GB – ابداع پایدارکننده‌های نانو برای نانوکامپوزیت پلاستیک‌های زیستی سبز انجام گرفته است.

شکل 1: پروتکل شیمیایی دو مرحله ایی برای تولید (AO)OM-MMt

پروتکل شیمیایی مرحله اول – OM نمک چهارظرفیتی آمونیوم – AO فنل تاخیرانداز

پروتکل شیمیایی مرحله دوم – جاییکه یا R’= (AO)OM-1 (AO)OM-MMt

جدول یک : ترکیب فرمول بندی شده سیستم ها بر پایه PE و PEgMA

شکل 2 الگوهای پراش اشعه X برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی برپایه (a) PE و (b) PEgMA

شکل 3 میکرو تصاویر الکترون میکروسکوپی روبشی برای ماتریس های نمونه‌های نانوکامپوزیتی برپایه PE و PEgMA

شکل 4 میکروتصاویر میکروسکوپ الکرتونی انتقالی PE/(AO)OM-MMt و PEgMA/(AO)OM-MMt

شکل 5 نمودارهای ویسکوزیته و مدول ذخیره (G’) و اتلاف (G”) نمونه‌های نانوکامپوزیتی (a-b )PE و PEgMA (c-d)

نانوکامپوزیتها بر پایه PE – نانوکامپوزیتها بر پایه PEgMA

جدول 2 : دمای ذوب (Tm) و آنتالپی ذوب (ΔHm)، نسبت به روبش دوم حرارتی از تجزیه و تحلیل گرماسنج روبشی تفاضلی، برای ماتریس‌های خالص و بررسی تمام نانوکامپوزیت‌ها

شکل 6 : ردیابی گرماسنج روبشی تفاضلی (روبش حرارتی دوم) ماتریس‌های خالص و نمونه‌های نانوکامپوزیتی برپایه (a) PE و (b) PEgMA

شکل 7 : طیف FTIR (a) (d),PE/(AO)OM-MMt (c),PE/OM-MMt (b),PE شاخص کربونیل همه نمونههای بررسی شده به عنوان تابعی از زمان اکسایش حرارتی

شکل 8 طیف FTIR PEgMA (a) و (b) PEgMA/(AO)OM-MMt به عنوان تابعی از زمان اکسایش حرارتی، (c) نمودارهای ویسکوزیته و (d) روند ویسکوزیته نرمال شده برای همه نمونه ها بر پایه PEgMA

شکل 9 طیف FTIR (a) PE (b) PE/OM-MMt، (c) PE/(AO)OM-MMt و (d) شاخص کربونیل همه نمونه‌های بررسی شده به عنوان تابعی از زمان اکسایش نوری

شکل 10 طیف FTIR (a) PEgMA،(b) PEgMA/OM-MMt، (c) PEgMA/(AO)OM-MMt و (d) شاخص کربونیل همه نمونه‌های بررسی شده به عنوان تابعی از زمان اکسایش نوری

1. مسئول مکاتبات

E-mail address: nadka.dintcheva@unipa.it (N.T. Dintcheva). [↑](#footnote-ref-1)