Investigation of dispersion, selective localization and compatibilizing effect of graphene nanosheets in PET/PEN compounds

بررسی پراکنش، قرارگیری انتخابی و اثر سازگارسازی نانوصفحات گرافن در کامپاند PET/PEN

اعظم قدمی*[۱]، مرتضی احسانی[۲]، حسین‌علی خنکدار[۳]

۱- دانشجوی دوره دکتری پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران ، *A.ghadami@ ippi.ac.ir*
۲- عضو هیئت علمی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران *M.ehsani@ ippi.ac.ir*
۳- عضو هیئت علمی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران *H.khonakdaar@ ippi.ac.ir*

در این پژوهش با توجه به مزایای گرافن در بهبود خواص کامپاندهای پلیمری، روشی جدید در سازگارسازی پلیمرهای امتزاج ناپذیر پلی اتیلن ترفتالات (PET) و پلی اتیلن نفتالات (PEN) مورد بررسی قرار گرفته است. کامپوزیت‌ها با استفاده از روش اختلاط مذاب تهیه و با استفاده از آزمون SEM و TEM مورد تحلیل قرار گرفتند. نتایج نشان داد تنها با ترکیب ۱ درصد وزنی گرافن در آمیخته امتزاج ناپذیر PET/PEN (PET/PEN:75/25) قطرات فاز پراکنده (PEN) از بین رفته و سازگاری بسیار زیادی در آمیخته پلیمری دارای گرافن مشاهده شده است که می‌تواند در نتیجه بر هم کنش‌های مناسب گرافن با هر دو پلیمر PET و PEN و جلوگیری از انعقاد قطرات فاز پراکنده با ایجاد موانع فیزیکی و در نتیجه تغییر مورفولوژی آلیاژ پلیمری باشد. همچنین با توجه به اثر محل قرار گیری نانو گرافن در تعیین موفولوژی نهایی و کنترل خواص مخلوط امتزاج‌ناپذیر، این موضوع با استفاده از معادلات Owens و Wu به صورت تئوری با استفاده از نتایج به دست آمده از آزمون اندازه گیری کشش سطحی مورد بررسی قرار گرفته است. پراکنش مطلوب و خوب نانوگرافن در کامپاندهای تهیه شده از هر یک از پلی استرها و همچنین آمیخته آن‌ها در روش اختلاط مذاب با استفاده ازپراش اشعه ایکس (XRD) مورد تایید قرار گرفته است. این مطالعه می‌تواند راه‌گشای فرصتی برای تولید سازگارکننده‌های جدیدی که بسیار مورد توجه صنعت نیز می‌باشد گردد.

واژه های کلیدی:PET ، PEN، گرافن، قرارگیری انتخابی، سازگارسازی

مقدمه

آمیخته‌سازي پلیمرها امروزه، روشي بسیار مناسب و پر بازده برای دستیابی به مواد جدید با ویژگی‌های مناسب است. این روش، معمولاً اقتصادی‌تر از توسعه پلیمرهای جدید است. مهم‌ترین دلایل اقتصادی آمیخته‌سازی پلیمرها، عبارتند از: ۱- استفاده بهتر و بیشتر از پلیمرهای مهندسی، به وسیله اختلاط آن‌ها با پلیمرهای ارزان قیمت. ۲- تهیه مواد با خواص مورد نظر ۳- دست یابی به آمیخته‌هایی با کارآیی بالا با استفاده از پلیمرهایی که اثرات هم‌افزایی[1] دارند. ۴- بهینه سازی ترکیب درصد اجزاء آمیخته با مشخصات مورد نیاز مصرف کننده. ۵- بازیافت ضایعات پلاستیک‌های مصرفی و وارد کردن آنها در آمیخته سازی.

آمیخته‌سازي پلیمرها غالبا در دستگاه‌هاي فرآیند پلیمرها مانند اکسترودرها انجام مي‌گیرد که نسبت به سایر روش‌ها، از قبیل تولید مونومرهاي جدید و پلیمریزاسیون که نیاز به راکتورها و دستگاه‌هاي جدا سازي اجزاي مختلف موجود در محیط واکنش پس از انجام پلیمریزاسیون و غیره را دارند، روشي ارزانتر، آسانتر و سریعتر مي‌باشد. بر این اساس آمیخته‌هاي پلیمري در چند دهه اخیر از نقطه نظر تجاري، صنعتي و تحقیقاتي اهمیت ویژه‌اي یافته‌اند. آمیخته‌هاي پلیمري در یک دسته‌بندي بر اساس رفتار فازي‌شان به آمیخته‌های امتزاج‌پذیر و ناپذیر تقسیم مي‌شوند. آمیخته‌هاي پلیمري امتزاج ناپذیر نیز به دو دسته آمیخته‌هاي سازگار و ناسازگار تقسیم مي شوند. کنترل مورفولوژي فازي، حین فرآیند آمیخته‌سازي روشي کلیدي براي تولید مواد جدید با خواصي بهبود بخشیده شده نسبت به اجزاي سازنده آمیخته‌هاي امتزاج‌ناپذیر مي‌باشد.

در این تحقیق مطالعه و تحلیل ریزساختار آمیخته‌ی گرافن /PET/PEN و خواص سطح مشترك میان اجزاء آن با استفاده از صورت پذیرفته است. همچنین اثر ذرات گرافن بر ریزساختار و رفتار رئولوژیکي و الکتریکی آمیخته بررسي شده است. این کار علاوه بر تهیه‌ی کامپاندی با خواص ویژه مي تواند در راستای رفع مشکلات موردنیاز صنعت نیز کاربرد داشته باشد.

بحث و بررسی

برای شناخت بهتر ساختار نانوکامپوزیت‌ها و نحوه پخش صفحات نانو گرافن، پراکنش گرافن در نانوکامپوزیت‌ها به وسیله‌ی پراش اشعه‌ی ایکس با زاویه بزرگ(WAXS) مشخص می‌شود. نمودارهای WAXS گرافن خالص و نانوکامپوزیت‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. گرافن دارای پیک‌های مشخصه مطابق با آنچه در برگه مشخصات آن توسط شرکت تولید کننده گزارش شده است، می‌باشد.

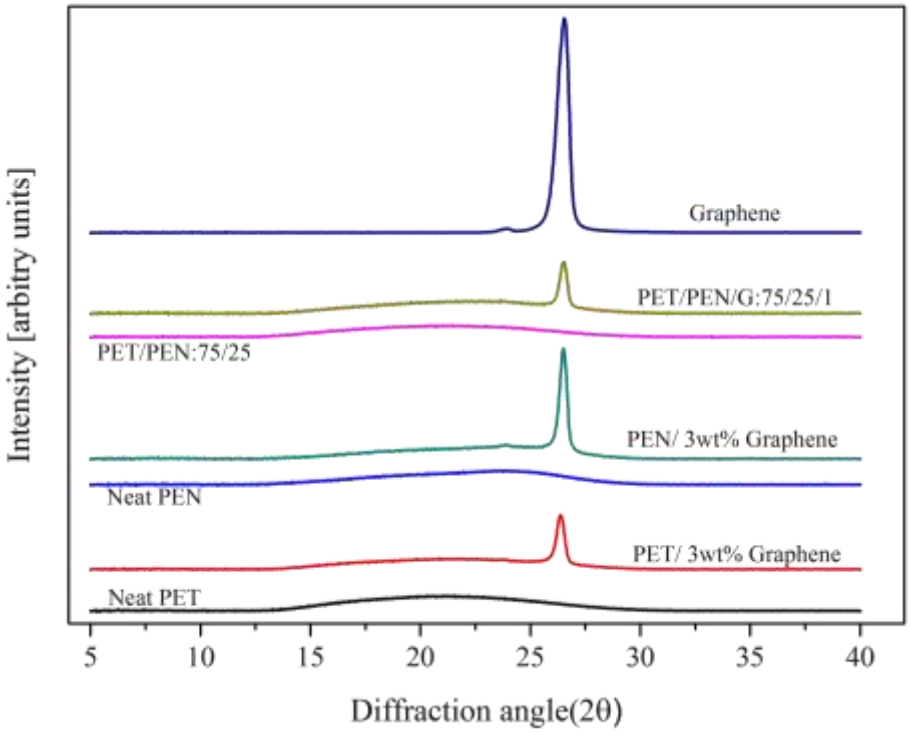
در گرافن خالص دو پیک مشخصه در $2\theta=26/54^\circ$ و $2\theta=23/93^\circ$ مشاهده می‌شود که بر اساس قانون Bragg، ($d=\lambda/(2\sin\theta_{max})$) بیانگر فاصله صفحات به ترتیب $d=3/356\,\mathring{A}$ و $d=3/716\,\mathring{A}$ می‌باشد. مشاهده پیک در $2\theta=23/93^\circ$ به وجود عوامل اکسیژن‌دار محدود در ساختار گرافن همانطور که در برگه داده‌های گرافن تهیه شده نیز اشاره شده، دارد[۱].

در نمودارهای WAXS نانوکامپوزیت‌ها، شدت پیک گرافن کاهش محسوسی یافته است. به عبارتی هنگامی که گرافن به پلی استرها و همچنین

[1] Synergistic

آمیخته دو پلیمر اضافه می‌شود، موفولوژی ورقه‌ای شده تا حد زیادی به دست آمده است. این پدیده گواه بر نفوذ زنجیرهای پلیمر مابین صفحات نانوگرافن و افزایش فاصله بین آن‌ها و در نتیجه تشکیل ساختار ورقه‌ای شده بسیاری ار آن‌ها و در نتیجه از بین رفتن پیک بسیاری از گرافن‌ها در نمودارهای WAXS نانوکامپوزیت و در نتیجه مشاهده کاهش شدت پیک گرافن در آن‌ها می‌باشد. ولی ورقه‌ای شدن کامل در هیچ کدام از ماتریس‌های مورد استفاده قابل دستیابی نبوده است. دلیل اصلی مشاهده این رفتار می‌تواند ویسکوزیته بالا در روش اختلاط به کار برده شده (اختلاط مذاب)، میزان بالای پرکننده و همچنین عدم وجود اصلاحات بیشتر بر گرافن تهیه شده می‌تواند باشد [۲و۳].

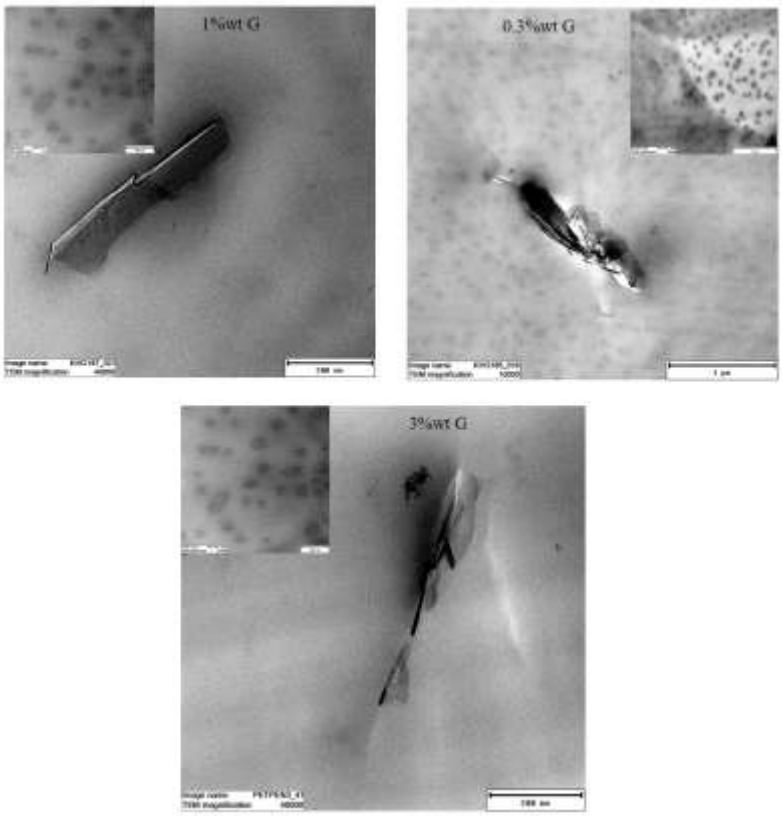
البته پلیمرهای خالص نیز پیک پهن ساختار آمورف را نشان می‌دهند که بر آمورف بودن نمونه‌های مورد بررسی دلالت دارد و بر شدت پیک گرافن در محدوده مورد بررسی افزوده شده است.



شکل ۱- پراش‌های WAXS نانوکامپوزیت‌ها ، پلی‌استرها، آمیخته PET/PEN و گرافن.

موضوع جالب توجه دیگری که در شکل ۲ مورد بررسی قرار گرفته است اثر گرافن بر تغییر مورفولوژی و سازگارسازی بیشتر PET و PEN در آمیخته می‌باشد. در بالای هر تصویر، مورفولوژی به دست آمده در ماتریس خالص در همان بزرگنمایی نیز آورده شده است. همانطور که در شکل۲-الف مشاهده می‌شود با افزودن ۰/۳ درصد وزنی گرافن در آمیخته همچنان مورفولوژی قطره- ماتریس وجود دارد در حالی‌که با

افزودن مقادیر بالاتر گرافن (۲-ب و ۲-ج) این مورفولوژی به صورت پیوسته در آمده است.
محل حضور نانو گرافن تعیین کننده مکانیزم اثر آن بر مورفولوژی آلیاژ است[۴]. اثر کاهشی نانو گرافن بر روی اندازه نواحی می‌تواند به علت تاثیر آن‌ها بر گرانروی ماتریس باشد. قرار گرفتن نانو صفحات در ماتریس، گرانروی آن را افزایش داده و در نتیجه نسبت گرانروی فاز پراکنده به ماتریس کاهش می‌یابد. بنابراین قطرات متحمل تغییرشکل بیشتری شده و شکست آن‌ها آسان‌تر اتفاق می‌افتد و به اندازه کوچکتری دست پیدا می‌کنند. همچنین حضور لایه‌های نانو گرافن در ماتریس باعث می‌شود این لایه‌ها همچون موانع فیزیکی عمل کرده و از به هم پیوستن و انعقاد قطرات جلوگیری کنند. بنابراین، اندازه قطرات فاز پراکنده را کاهش می‌دهند.



شکل۲- ریزنگاشت‌های TEM نانوکامپوزیت‌های PET/PEN/G:75/25/0.3، PET/PEN/G:75/25/1 و PET/PEN/G:75/25/3. (ریزنگاشت آمیخته فاقد پرکننده در همان بزرگنمایی در گوشه بالای تصاویر نمایش داده شده است)

واضح است که محل قرار گیری نانوگرافن در تعیین موفولوژی نهایی و کنترل خواص آمیخته مورد توجه است. به طور کلی محل حضور پرکننده در یک مخلوط امتزاج‌ناپذیر به شدت به خواص سطحی تمامی اجزا بستگی دارد. قرار گیری انتخابی نانو گرافن در یکی از دو فاز، حاصل تفاوت‌های بزرگ در میزان تمایل آن نسبت به این دو فاز می‌باشد و پرکننده های نانو گرافن ترجیح می‌دهند در جزئی که در طول اختلاط مذاب تمایل بیشتری نسبت به آن دارند پراکنده شوند.
در این پروژه کشش سطحی تمام اجزای حاضر اعم از دو جزء پلیمری و نانو گرافن به کمک روش اندازه گیری زاویه تماس در دمای اتاق اندازه گیری شد. برای تعیین محل حضور صفحات نانو گرافن با استفاده از محاسبه ضریب خیس‌شوندگی، لازم است که این داده‌ها در دمای فرآیند مورد استفاده قرار بگیرند. بنابراین باید مقدار کشش سطحی اجزا در دمای فرآیند، ۲۷۵ °C، مشخص شود. بدین منظور از ضرایب دمایی (-dγ/dT) گزارش شده در منابع دیگر استفاده شده و مقادیر از دمای اتاق به دمای فرآیند برون‌یابی شده اند. این ضرایب در واقع بیان می‌کنند که چگونه کشش سطحی هر جزء با افزایش دما کاهش می‌یابد. در مورد PEN ضریب دمایی جداگانه‌ای در منابع وجود ندارد و به همین علت از ضریب دمایی PET برای آن استفاده شده است. زیرا این دو، ساختار مشابه و نزدیک به هم دارند.

ضریب دمایی نانو گرافن‌ها نیز مطابق با آنچه به عنوان ضریب دمایی کوچک مولکول‌ها (نانو تیوپ کربن و دوده) گزارش شده است استفاده گردید[۵و۶]. نتایج مربوط به کشش سطحی در دمای اتاق و در دمای فرایند در جدول ۱ گزارش شده است

جدول ۱- کشش سطحی پلیمرها و نانو گرافن.

ماده	کشش سطحی در دمای اتاق			ضریب دمایی	کشش سطحی در دمای ۲۷۵ °C		
	کل (mN/m)	بخش پخشی (mN/m)	بخش قطبی (mN/m)	-dγ/dT (mN/m°C)	کل (mN/m)	بخش پخشی (mN/m)	بخش قطبی (mN/m)
PET	۴۰/۸۶	۳۸/۱۲	۲/۷۴	۰/۰۶۵	۲۴/۵۱	۲۲/۸۷	۱/۶۴
PEN	۴۳/۸۳	۴۰/۱۱	۳/۷۲	۰/۰۶۵	۲۷/۴۸	۲۵/۱۵	۲/۳۳
Graphene	۴۰/۹۷	۴۰/۶	۰/۳۷	۰	۴۰/۹۷	۴۰/۶	۰/۳۷

بر اساس محاسبه داده‌های کشش سطحی در دمای فرآیند، تنش‌های بین سطحی میان اجزای مختلف با استفاده از معادلات متوسط هندسی یا معادله Owens و متوسط هارمونیک یا معادله Wu محاسبه شده و در جدول ۲ آورده شده‌اند. در نهایت ضریب خیس‌شوندگی با داشتن این اطلاعات، محاسبه شده است. همان‌طور که از نتایج جدول ۲ مشخص است مقادیر ω_a بر اساس هر دو رابطه متوسط هندسی و هارمونیک، بزرگتر از ۱ به دست آمده است. در نتیجه بیان کننده حضور نانو ذرات در پلیمر دوم یعنی PEN می‌باشد. این نتایج تصریح می‌کنند که با در

نظر گرفتن تمایلات ترمودینامیکی و برهمکنش‌های سطحی اجزاء در دمای به کار رفته در زمان فرآیند، گرافن استفاده شده در این تحقیق، بیشتر تمایل نسبت به فاز PEN دارند.

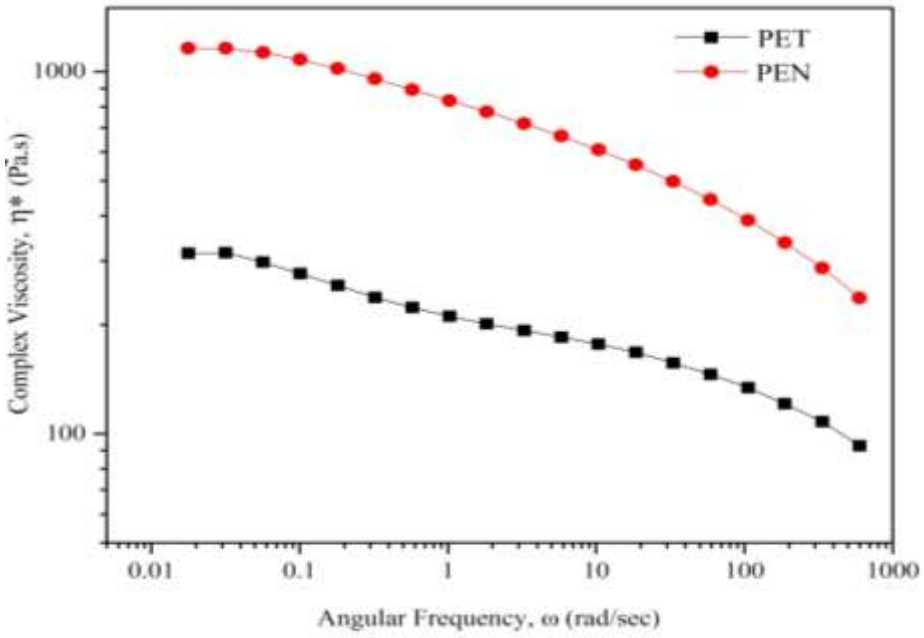
جدول ۲- تنش‌های بین سطحی بر اساس معادلات متوسط هندسی و هارمونیک.

مواد	تنش بین سطحی (mN/m) معادله متوسط هندسی (Owens) γ_{12}^{o}(mN/m)	معادله متوسط هارمونیک (Wu) γ_{12}^{w}(mN/m)
PET/graphene	۲/۹۸	۵ /۷۵
PEN/graphene	۲/۶۸	۵/۰۵
PET/PEN	۰/۱۱	۰/۲۳

همانطور که در مباحث قبلی نیز اشاره گردید ترمودینامیک خیس شوندگی تنها عامل اثرگذار بر جای‌گیری پرکننده نمی‌باشد، ویسکوزیته پلیمر، فرآیند ذوب و تمایل بین پرکننده و پلیمر نیز از عوامل مهم و تاثیرگذار می‌باشند. در مورد بررسی محل قرارگیری

گرافن در پلیمرها با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی تا کنون گزارش نشده است اما در مورد دوده و نانو تیوب کربن داده‌های متعددی گزارش شده است. دوده در بیشتر مواقع تمایل به قرارگیری در فاز پلیمری با ویسکوزیته پایین‌تر دارد[۵۷]. همچنین گزارش شده است چنانچه اختلاف ویسکوزیته دو فاز پلیمر مقدار کم باشد نانوذرات دوده در فاز پلیمری که نسبت به آن تمایل ساختاری بیشتری دارد قرار خواهد گرفت[۷۰]. اگر هیچکدام از اجزا قطبیت بالایی نداشته باشند، دوده ترجیحاً در سطح تماس دو پلیمر قرار خواهد گرفت[۷۱].

به نظر می‌رسد γ_{12} بین ذرات زمانی در عمل عامل تعیین کننده خواهد بود که نسبت گرانروی دو فاز نزدیک به یک باشد[۷]. با توجه به مقادیر محاسبه شده در جدول ۲ مشاهده می‌شود تنش‌های بین سطحی محاسبه شده توسط هر دو معادله متوسط هندسی و هارمونیک مقادیر مشابهی را در سیستم PET/Graphene و PEN/graphene دارا است که بیانگر چسبندگی بین سطحی مشابه در سیستم‌های عنوان شده می‌باشد. تفاوت اندک موجود می‌تواند ناشی از تفاوت قطبیت‌ها باشد.
گرافن تمایل دارد در فاز پلیمری با تمایل بیشتر و البته ویسکوزیته بالاتر قرار گیرد. این عملکرد با رفتار بسیاری از پرکننده‌ها در آمیخته‌های پلیمری متفاوت است. به عبارتی ویسکوزیته پلیمر و فرآیند مذاب بر روی سینتیک مهاجرت گرافن اثرگذار است اما بر روی تعادل ترمودینامیکی نمی‌تواند تاثیری داشته باشد.



شکل **Error! No text of specified style in document.**-۱- تغییرات ویسکوزیته مختلط با فرکانس زاویه ای در PEN و PET.

مراجع

[1] Szymczyk A., Paszkiewicz S., Pawelec I., Lisiecki S., Jotko M., Špitalskýd Z., Mosnáčekd J.,Rosłaniec Z., "Oxygen barrier properties and melt crystallization behavior of poly (ethylene terephthalate)/graphene oxide nanocomposites,"

[2] Bandla S.,Hanan J. C., "Microstructure and elastic tensile behavior of polyethylene terephthalate-exfoliated graphene nanocomposites," *Journal of Materials Science,* 47, 876-882, 2012.

[3] Wakabayashi K., Pierre C., Dikin D. A., Ruoff R. S., Ramanathan T., Brinson L. C.,Torkelson J. M., "Polymer-graphite nanocomposites: effective dispersion and major property enhancement via solid-state shear pulverization," *Macromolecules,* 41, 1905-1908, 2008.

[4] Liebscher M., Blais M.-O., Pötschke P.,Heinrich G., "A morphological study on the dispersion and selective localization behavior of graphene nanoplatelets in immiscible polymer blends of PC and SAN," *Polymer,* 54, 5875-5882, 2013.

[5] Zhao X., Zhao J., Cao J.-P., Wang D., Hu G.-H., Chen F.,Dang Z.-M., "Effect of the selective localization of carbon nanotubes in polystyrene/poly (vinylidene fluoride) blends on their dielectric, thermal, and mechanical properties," *Materials & Design,* 56, 807-815, 2014.

[6] Wang S., Zhang Y., Abidi N.,Cabrales L., "Wettability and surface free energy of graphene films," *Langmuir*, 25, 11078-11081, 2009.

[7] Meincke O., Kaempfer D., Weickmann H., Friedrich C., Vathauer M.,Warth H., "Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene," *Polymer*, 45, 739-748, 2004.