

تأثیر گرافن و نانوذرات خاک رس و سازگارکننده‌ی PP-g-MA بر خواص کششی پلی‌پروپیلن

غلامحسن پایگانه¹، اسماعیل قاسمی^{2*}، اعظم کاظم نژاد³

¹دانشیار، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، ایران

²استاد، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ایران

³کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، ایران

دریافت: 94/3/20 پذیرش: 94/5/21

چکیده

در این تحقیق اثر افزودن هم‌زمان گرافن و نانوخاک‌رس و تغییرات درصد وزنی آن‌ها روی خواص کششی پلی‌پروپیلن بررسی شد. همچنین از سازگارکننده استفاده شد. ساخت نانوکامپوزیت‌ها، بر اساس روش اختلاط مذاب انجام گرفت. تمامی ترکیب‌ها و حالت‌های خالص مواد در یک اکسترودر دوپیچه همسوگرد مخلوط شدند و سپس به کمک دستگاه قالب‌ریزی تزریقی به صورت نمونه‌های آزمون کشش استاندارد درآمدند. خواص کششی نمونه‌ها به صورت تجربی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آزمایشگاهی نشان دادند که تغییر چشمگیری در استحکام کششی نانوکامپوزیت‌ها نسبت به پلی‌پروپیلن خالص حاصل نمی‌شود. همچنین مدول نانوکامپوزیت‌های چهارتایی نسبت به پلی‌پروپیلن خالص تا 21% افزایش می‌یابد. ازدیاد طول در نقطه شکست نانوکامپوزیت‌های چهارتایی با افزودن نانوذرات در ابتدا افزایش قابل ملاحظه‌ای در حدود 142% می‌یابد اما با افزایش درصد نانوذرات این روند شروع به کاهش می‌کند. در 5 درصد وزنی از نانوذرات، استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست از پلی‌پروپیلن خالص هم کم‌تر شد.

کلمات کلیدی: خواص کششی، پلی‌پروپیلن، گرافن، نانورس.

مقدمه

نووسلو¹ و همکاران در سال 2004، با موفقیت تک‌لایه‌های گرافن را شناسایی کردند [1]. گرافن یک تک‌لایه از اتم‌های کربن است که به طور متراکم در یک شبکه بلوری لانه‌زنبوری مرتب شده‌اند و ضخامت آن به

* i.ghasemi@ippi.ac.ir

¹ Novoselov



اندازه یک اتم است. از نظر شیمیایی شبیه به نانولوله ها و از نظر ساختار شبیه به لایه‌های سیلیکات است. گرافن به عنوان مادر بسیاری از مواد بر پایه کربن (نظیر باکی‌بال¹ و نانولوله‌های کربنی² و گرافیت) در نظر گرفته می‌شود. کشف گرافن در سال 2004 با توسعه روش‌های جدید برای تولید مقادیر عمده‌ای از ورق گرافن اصلاح‌شده دنبال شد. این مساله با ترکیبی از خواص فیزیکی فوق‌العاده گرافن و توانایی پراکندگی در زمینه‌های پلیمری مختلف باعث ظهور یک زمینه جدید از نانوکامپوزیت‌های پلیمری شده است. گرافن بالاترین سفتی و استحکام را نسبت به هر ماده شناخته‌شده‌ای برای بشر از خود نشان می‌دهد. این ماده خصوصیات منحصر به فردی دارد که هم برای مطالعات اولیه و هم برنامه‌های کاربردی آینده بسیار جالب توجه است. لی³ در سال 2008، نشان داد که سطح گرافن $2626 \text{ m}^2/\text{g}$ است. استحکام کششی آن 130 Gpa اندازه‌گیری شده است که 100 برابر استحکام فولاد است. مدول گرافن تقریباً 6 برابر مدول فولاد است. مدول گرافن آزاد 1 Tpa تا $1/2 \text{ Tpa}$ است [2-4].

ترکیب گرافن می‌تواند خواص الکتریکی، فیزیکی، مکانیکی و عبورپذیری⁴ کامپوزیت را در بارگذاری‌های بسیار کم، به طور چشمگیری افزایش دهد. با وجود توان عظیم گرافن به عنوان نانوپرکننده، رسیدن به پراکنش کامل و همگن ورقه‌های تکی گرافن، به صورت یک چالش کلیدی برای تقویت مؤثر پلیمر باقی است [5-7]. عوامل زیادی از جمله نوع گرافن مورد استفاده و خواص ذاتی آن، نحوه پراکندگی گرافن در زمینه پلیمری و برهم‌کنش سطحی آن، مقدار چروک خوردگی در گرافن، و ساختار شبکه‌ای آن در زمینه می‌تواند خواص نهایی و برنامه‌های کاربردی گرافن را تحت تأثیر قرار دهد [8].

یکی از متداول‌ترین پرکننده‌های نانو در پلیمرها، سیلیکات‌های لایه‌ای نانو هستند. به علت مصرف کم‌تر فاز معدنی، نانوکامپوزیت‌های سیلیکاتی از کامپوزیت‌های عادی سبک‌تر و به همین دلیل از لحاظ عملکردی جایگزینی مناسب برای سایر مواد با کاربردهای ویژه هستند. علاوه بر این، ترکیب بی‌نظیر خواص کلیدی نانوکامپوزیت‌ها و هزینه‌های پایین تولید، کاربرد آنها را بسیار گسترش داده است [9-10].

سیلیکات‌های لایه‌ای ضخامتی حدود یک نانومتر دارند و طول آنها متغیر است و به چند میکرون هم می‌رسد. بنابراین نسبت ابعاد⁵ (نسبت طول به ضخامت) آن بسیار بالا و بیش از هزار است. خاک رس ماده‌ای معدنی شامل لایه‌های سیلیکاتی و یون‌های قابل انتقال در بین این لایه‌هاست و مونت‌موریلونیت⁶ متداول‌ترین نوع خاک رس مورد استفاده در صنایع است [10-12].

استفاده از ترموپلاستیک‌ها به طور مداوم در سال‌های اخیر افزایش یافته‌است و در زمینه‌های مختلفی نظیر صنعت خودرو و هوافضا، لوازم خانگی، صنایع بسته‌بندی و وسایل ورزشی که مواد متداول نظیر فلزات و آلیاژها در آنها نقش آفرینی می‌کنند، نفوذ کرده‌اند [13].

¹ Buckyball

² Carbon nanotubes

³ Lee

⁴ Barrier

⁵ Aspect Ratio

⁶ Montmorillonite

از مهم‌ترین و متداول‌ترین پلیمرهای ترموپلاستیک می‌توان به پلی‌پروپیلن اشاره کرد. پلی‌پروپیلن به دلیل خواص ذاتی خود از قبیل دمای ذوب بالا، چگالی کم و مقاومت شیمیایی بالا، در محدوده گسترده‌ای از کاربردها استفاده می‌شود. اختلاط آسان مقدارهای بالای پرکننده‌ها و عوامل تقویت‌کننده، و توانایی تولید ترکیب‌های با پلیمرهای دیگر، پلی‌پروپیلن را تطبیق‌پذیر کرده است. پلی‌پروپیلن از نظر خواص مکانیکی یک پلاستیک مهندسی نیست [14-15]. البته می‌توان با آمیزه‌کاری آن بهبود خواص حرارتی و مکانیکی را یکجا به دست آورد. برای بهبود ویژگی‌های پلی‌پروپیلن کارهای زیادی انجام می‌شود. با کنترل وزن مولکولی، استفاده از مواد افزودنی (پایدارکننده‌ها، تقویت‌کننده‌ها و غیره) و مخلوط کردن، امکان تشدید و بهبود بسیاری از ویژگی‌های پلی‌پروپیلن وجود دارد [16].

باتوجه به نوظهور بودن گرافن و نیز ضرورت و اهمیت تحقیق در رابطه با نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن، هدف از انجام این تحقیق بررسی اثر افزودن هم‌زمان گرافن و نانوخاک رس و تغییرات درصد وزنی آن‌ها بر روی خواص کششی زمینه پلی‌پروپیلن است.

مطالعات آزمایشگاهی

مواد اولیه

در این تحقیق از کوپلیمر پلی‌پروپیلن ایزوتاکتیک با نام تجاری Topilene و نوع J740 محصول شرکت هیوسانگ¹ کره، با نرخ جریان مذاب 25 g/10min استفاده شد. همچنین در این تحقیق از نانوذرات گرافن با نام تجاری xGnP نوع C تولید شرکت XG Sciences کشور آمریکا استفاده شد. طبق اعلام شرکت تولید کننده، قطر صفحات کمتر از 2 میکرون و ضخامت متوسط آنها چند نانو متر است. نانو خاک رس استفاده شده در این تحقیق از نوع مونت موریلونیت اصلاح شده و با نام تجاری Cloisite 15A، محصول شرکت Southern Clay کشور آمریکا است. PP-g-MA مورد استفاده در این تحقیق، با نرخ جریان مذاب 10min/g و نام تجاری Periox 20070 از شرکت Solvay کشور بلژیک خریداری شد.

دستگاه‌ها

برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها از دستگاه اکسترودر دوپیچه همسوگرد، ساخت شرکت Brabender کشور آلمان با مشخصات فنی $L=800$ mm و $D=20$ mm و $L/D=40$ استفاده شد. به منظور قالب‌ریزی تزریقی، از دستگاه تزریق 125 گرمی ساخت شرکت ایمن ماشین کشور ایران، استفاده شد. جهت بررسی ریزساختار نانوکامپوزیت‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت Tescan کشور چک با ولتاژ کاری 20KV استفاده شد. نمونه‌ها قبل از قرار گرفتن در میکروسکوپ، به مدت 3-4 دقیقه در نیتروژن مایع قرار داده شده و سپس شکسته شدند. به منظور جلوگیری از تجمع الکترونی و افزایش هدایت الکترونی و برای جلوگیری از پالس‌های زائد، سطح شکست نمونه‌ها توسط طلا به ضخامت حدود 15 نانومتر روکش‌دهی شد.

¹ Hyosung



برای روکش دهی سطح شکست نمونه‌ها، از دستگاه ساخت شرکت Emitech کشور انگلستان در محیط گازی آرگون به مدت 4 دقیقه استفاده شد. دستگاه مورد استفاده برای انجام آزمون کشش، دستگاه Zwick/Roell ساخت کشور آلمان بود. سرعت حرکت فک متحرک، 5 mm/min تنظیم شد.

روش ساخت و ترکیب درصد وزنی نمونه‌ها

پلی‌پروپیلن، نانورس، پلی‌پروپیلن پیوند داده شده با انیدرید مالئیک و گرافن بلافاصله پس از تهیه مورد استفاده قرار گرفتند. نانورس قبل از استفاده، در دستگاه خشک‌کن¹ با درجه حرارت 90 درجه سانتی‌گراد به مدت 4 ساعت خشک شد. تمام ترکیب‌های سه تایی و چهارتایی، با شرایط ساخت یکسان آماده شدند. مواد تشکیل‌دهنده نانوکامپوزیت‌ها در هر حالت بر اساس درصد وزنی ابتدا به صورت دستی مخلوط و سپس به روش اختلاط مذاب درون دستگاه اکسترودر، مخلوط شدند. توزیع دمایی اکسترودر (شامل شش منطقه حرارتی) با توجه به دمای ذوب پلی‌پروپیلن، به ترتیب از قسمت ورود مواد 160-165-170-175-180-180 درجه سانتی‌گراد و سرعت حرکت پیچ‌ها 60 دور در دقیقه تنظیم گردید. سپس گرانول‌های تولید شده به مدت 4 ساعت در دستگاه خشک‌کن با درجه حرارت 80 درجه سانتی‌گراد خشک شدند. گرانول‌های خشک شده به منظور انجام آزمون‌های مکانیکی، در دستگاه قالب‌ریزی تزریقی به شکل نمونه‌های استاندارد درآمدند. توزیع دمایی این دستگاه در حین قالب‌ریزی 160-180 درجه سانتی‌گراد، سرعت بارگیری 45 دور در دقیقه، فشار تزریق 90 بار و زمان سرمایش 65 ثانیه تنظیم شد.

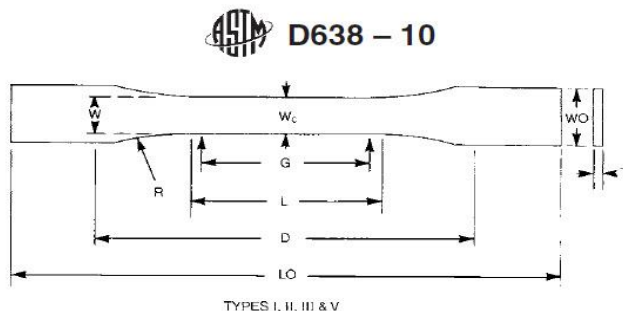
نمونه‌های آزمون کشش طبق استاندارد ASTM D638 Type I با ابعاد $165 \times 19 \times 3/2 \text{ mm}^3$ تهیه گردیدند. دست کم پنج نمونه استاندارد آزمون کشش از دستگاه قالب‌ریزی تزریقی آماده شد. اطلاعات کششی ترکیب‌ها از نمودارهای تنش-کرنش استخراج گردید و برای هر حالت میانگین آن‌ها لحاظ شد. علائم اختصاری نمونه‌های تهیه شده در جدول 1 خلاصه شده است. در جدول 1، پلی‌پروپیلن، نانورس، گرافن و پلی‌پروپیلن پیوند داده شده با انیدرید مالئیک به ترتیب با علائم اختصاری PP, C, G و MA-PP نمایش داده شده‌اند. اعداد قبل از علائم اختصاری، نشان‌دهنده درصد وزنی آن ماده است. ردیف 1 مربوط به پلی‌پروپیلن خالص است که به عنوان نمونه شاهد در نظر گرفته شده است.

جدول 1. علائم اختصاری ترکیب‌ها

ردیف	علامت اختصاری ترکیب	ردیف	علامت اختصاری ترکیب
1	PP	7	97PP/1.5G/1.5C
2	99PP/0.33G/0.66C	8	91PP/1.66G/3.33C/4MA-PP
3	93PP/3C/4MA-PP	9	95PP/0.33G/0.66C/4MA-PP
4	95PP/1.66G/3.33C	10	97PP/0.5G/0.5C/2MA-PP
5	93PP/2.5G/2.5C/2MA-PP	11	95PP/1G/2C/2MA-PP
6	93PP/5C/2MA-PP	12	97PP/1C/2MA-PP

¹ Oven

شکل 1 نمونه آزمون کشش بر طبق استاندارد ASTM D638 Type I [17] و جدول 2 ابعاد آن را نشان می‌دهد [17].

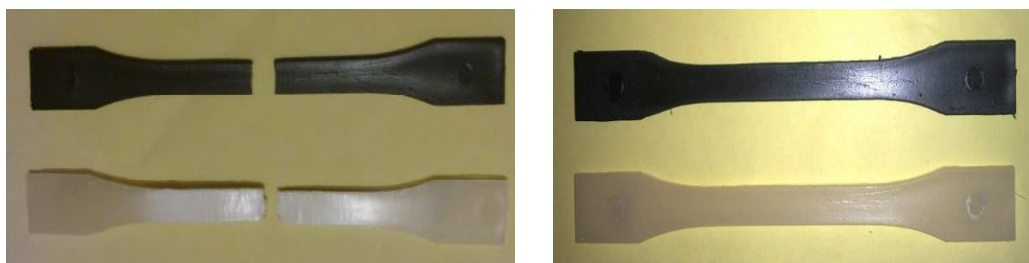


شکل 1. نمونه آزمون کشش بر طبق استاندارد ASTM D638 Type I [17]

جدول 2. ابعاد نمونه آزمون کشش بر طبق استاندارد ASTM D638 Type I [17]

ابعاد	نوع I
<i>W</i>	13 (0/50)
<i>L</i>	57 (2/25)
<i>WO</i>	19 (0/75)
<i>LO</i>	165 (6/5)
<i>G</i>	50 (2/00)
<i>D</i>	115 (4/5)
<i>R</i>	76 (3/00)
<i>T</i>	3/2 (0/13)

تصویر نمونه‌های کشش ساخته شده از پلی‌پروپیلن خالص و نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن قبل و بعد از انجام آزمون کشش به ترتیب در شکل 2 نشان داده شده‌اند.



شکل 2. نمونه آزمون کشش قبل و بعد از انجام آزمون



بررسی و تحلیل نتایج

تأثیر حضور همزمان نانو خاک رس و سازگار کننده PP-g-MA بر خواص کششی پلی پروپیلن

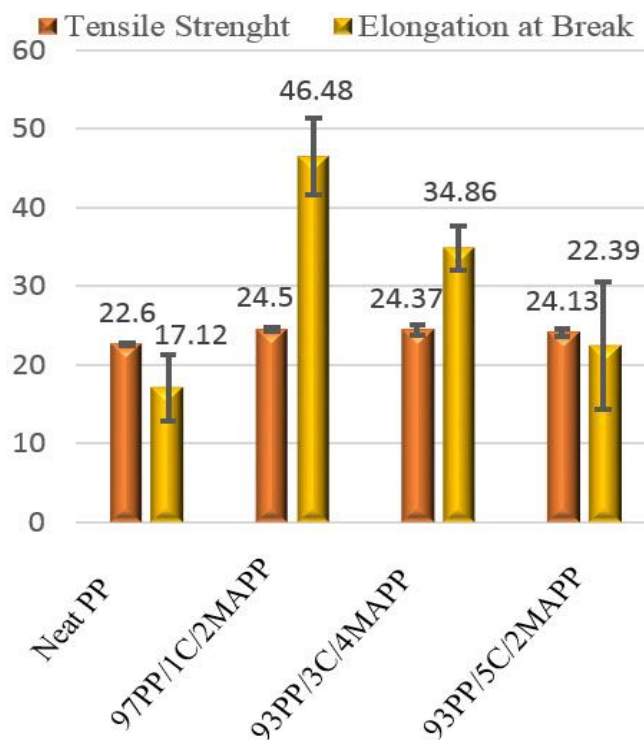
شکل 3 استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست پلی پروپیلن خالص و نانوکامپوزیت‌های پلی پروپیلن/خاک رس/سازگار کننده PP-g-MA را نشان می‌دهد. از شکل 3 می‌توان دریافت افزودن نانورس به زمینه پلی پروپیلن، به طور کلی موجب افزایش قابل توجهی در استحکام کششی نمی‌شود به طوری که افزودن 1 درصد وزنی نانورس، حدود 9% افزایش در استحکام کششی به همراه دارد، اما با افزودن بیشتر نانورس افزایش در استحکام کششی کمتر می‌شود، به طوری که با افزودن 3 درصد وزنی نانورس حدود 8% افزایش و با اضافه کردن 5 درصد وزنی نانورس حدود 7% افزایش در استحکام کششی را شاهد خواهیم بود. در ترکیب‌های با درصد کمتر نانورس، به دلیل این که جدایش ذرات از زمینه کمتر است استحکام کششی بیشتر است و با افزایش درصد نانوذرات، احتمال تشکیل کلوخه‌ها افزایش یافته و منجر به کاهش استحکام کششی می‌شود. این امر به دلیل وجود نیروهای واندروالسی ذاتی بین نانو ذرات است که به سادگی سبب کلوخه شدن و جدایش بیشتر ذرات از زمینه می‌شود. همچنین افزایش کلوخه شدن باعث ایجاد نقاطی با تمرکز تنش بالا شده و منجر به ضعف ماده و خرابی زودتر در اثر کشش و کاهش استحکام می‌شود [7,15,18,20]. حضور سازگار کننده هیچ تأثیری بر استحکام کششی ندارد.

افزودن نانورس به زمینه پلی پروپیلن، به طور کلی موجب افزایش ازدیاد طول در نقطه شکست می‌شود. همانطور که از شکل 3 پیداست با افزایش درصد نانوذرات از میزان ازدیاد طول در نقطه شکست کاسته می‌شود. افزودن 1 درصد وزنی نانورس، موجب 170% افزایش در ازدیاد طول در نقطه شکست می‌شود، اما با افزودن بیش تر نانوذرات، کاهش در سیر صعودی ازدیاد طول در نقطه شکست را شاهد هستیم. افزودن 3 درصد وزنی نانورس، 103% افزایش و افزودن 5 درصد وزنی نانورس، 30% افزایش در ازدیاد طول در نقطه شکست به همراه خواهد داشت. دلیل این امر این است که تغییر شکل پلاستیک زمینه پلیمری با افزایش بارگذاری نانوذرات محدود می‌شود [18,21]. با افزایش درصد نانوذرات، سیر تکاملی فرآیند جدایش ذرات از ناحیه تسلیم تا ناحیه باریک شدن ادامه می‌یابد. در درصدهای بالاتر پرکننده تعداد ذرات بیش تری از زمینه جدا می‌شوند و این امر می‌تواند شکست زودرس ماده را به همراه داشته باشد [15,22].

دلیل دیگری که برای این موضوع می‌توان بیان کرد ماهیت ترد خاک رس است که افزودن آن به زمینه باعث کاهش ازدیاد طول در نقطه شکست می‌شود [7].

نکته دیگری که در نمودار شکل 3 مطرح است تأثیر درصد وزنی سازگار کننده بر ازدیاد طول در نقطه شکست است. افزایش میزان سازگار کننده در ترکیبات، موجب کاهش بیشتر ازدیاد طول در نقطه شکست می‌شود به طوری که در نمونه 93PP/3C/4MAPP حدود 67% کاهش نسبت به نمونه 97PP/1C/2MAPP شاهد هستیم. این موضوع به دلیل عملکرد سازگار کننده در پخش بهتر ذرات نانورس می‌باشد [23]. پخش بهتر ذرات نانو باعث ازدیاد سطح مشترک نانو رس با زمینه پلیمری شده و در نتیجه هنگام کشش جدایی بیشتری اتفاق می‌افتد که موجب کاهش

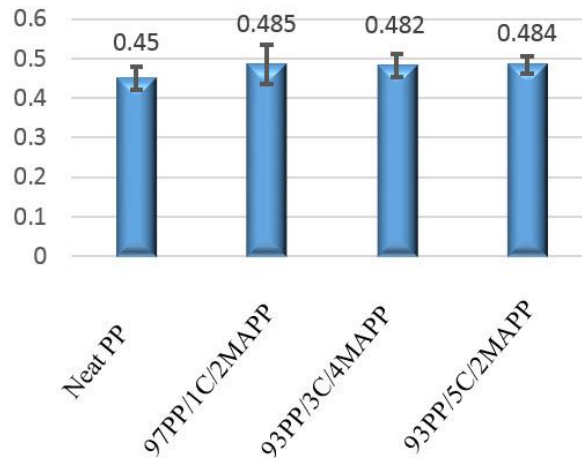
از دیاد طول در نقطه شکست می شود. نتایج به دست آمده منطبق بر نتایج بسیاری از تحقیقات گذشته است [26-2,5,18,21,24].



شکل 3. استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست نانوکامپوزیت‌های PP/Nanoclay/MAPP

شکل 4 مدول پلی پروپیلن خالص و نانوکامپوزیت‌های پلی پروپیلن/ خاک رس / سازگار کننده PP-g-MA را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل 4 مشخص است، افزودن نانورس به طور کلی موجب افزایش در مدول می‌شود، هرچند این افزایش چشمگیر نیست. افزودن نانورس، حدود 7% افزایش در مدول را نتیجه می‌دهد. برهم کنش سطحی میان زمینه و نانوذرات باعث محدود شدن تحرک زنجیرهای پلیمر و بهبود راندمان انتقال تنش سطحی می‌شود و همین امر موجب افزایش مدول می‌شود [5,21,24,27]. از دلایل دیگری که می‌توان برای افزایش مدول در نظر گرفت توجه به میزان سفتی بیشتر نانوذرات نسبت به زمینه است. اضافه کردن ذرات سفت‌تر نسبت به زمینه موجب افزایش سفتی زمینه می‌شود [15,28]. مدول در حضور سازگار کننده کم می‌شود. این موضوع با یافته‌های به دست آمده توسط بعضی از محققین تطابق دارد [21]. در حالی که نتایج ارائه شده توسط بعضی از مقالات دیگر را نقض می‌کند [29]. از آنجایی که سازگار کننده، یک پلیمر با جرم مولکولی نسبتاً کم می‌باشد، می‌تواند به عنوان یک نرم‌کننده¹ عمل کرده، باعث کاهش مدول شود.

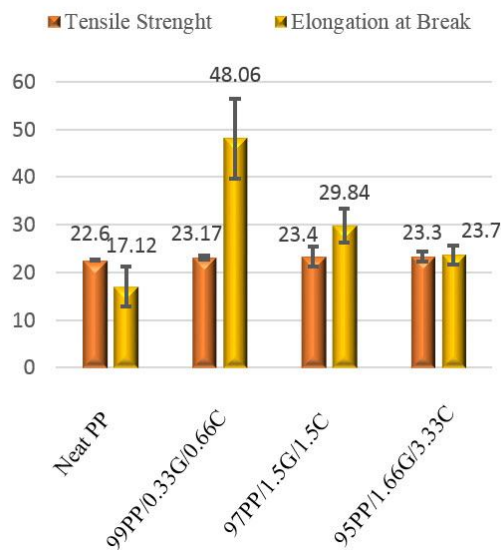
¹ Plasticizer



شکل 4. مدول نانوکامپوزیت‌های PP/Nanoclay/MAPP

تأثیر حضور همزمان نانو ذرات خاک رس و گرافن بر خواص کششی پلی‌پروپیلن

شکل 5 استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست پلی‌پروپیلن خالص و نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن/خاک رس/گرافن را نشان می‌دهد. همانطور که شکل 5 نشان می‌دهد، با افزودن نانوذرات، استحکام کششی ترکیبات نسبت به پلی‌پروپیلن خالص، بهبود چشمگیری نمی‌یابد (فقط حدود 3٪). در کل می‌توان گفت استحکام کششی ترکیبات با افزودن نانوذرات تقریباً بدون تغییر باقی می‌ماند. این نتایج با نتایج ارائه شده توسط بعضی از محققین قبلی مطابقت دارد [21-25, 22]. دلایل مربوط به این امر در بخش قبلی توضیح داده شد.



شکل 5. استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست ترکیبات PP/Graphene/Nanoclay

افزودن نانوذرات گرافن و رس به زمینه پلی پروپیلن، به طور کلی موجب افزایش قابل توجهی در ازدیاد طول در نقطه شکست نسبت به پلی پروپیلن خالص می‌شود، به طوری که افزودن 1 درصد وزنی نانوذرات، حدود 180% افزایش در ازدیاد طول در نقطه شکست به همراه دارد. این روند با افزایش درصد وزنی نانوذرات کاهش می‌یابد. با افزودن 3 درصد وزنی از نانوذرات، حدود 73% افزایش و با افزودن 5 درصد وزنی از نانوذرات، حدود 38% افزایش را شاهد خواهیم بود. دلایل مربوط به این امر نیز در بخش قبلی توضیح داده شد.

شکل 6 مدول پلی پروپیلن خالص و ترکیبات آن با گرافن و نانورس را نشان می‌دهد. افزودن نانوذرات به زمینه پلی پروپیلن موجب بهبود کلی در مدول می‌شود. با افزودن نانوذرات تا 1 درصد وزنی، این افزایش آهسته است، اما با بیشتر شدن درصد وزنی نانوذرات تا 3%، مدول در حدود 11% افزایش می‌یابد. افزوده شدن درصد وزنی نانوذرات بیش از 3% باعث کاهش روند افزایشی در مدول می‌شود. دلایل این امر در بخش قبلی توضیح داده شد. نتایج به دست آمده در این بخش با نتایج بخش قبلی تطابق دارد.

تأثیر حضور هم‌زمان نانو ذرات خاک رس، گرافن و PP-g-MA بر خواص کششی پلی پروپیلن

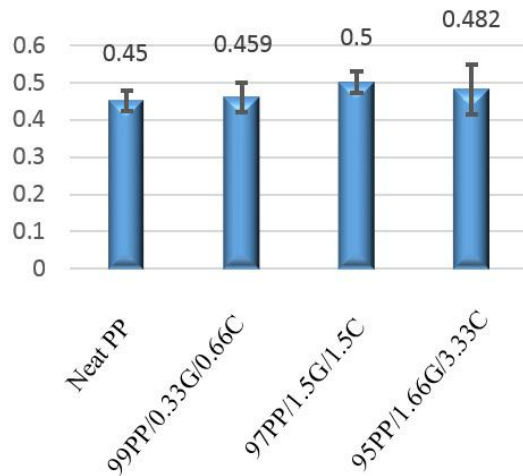
در شکل 7 استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست پلی پروپیلن خالص و ترکیبات آن با گرافن و نانورس و سازگارکننده PP-g-MA نشان داده شده است. افزودن نانوذرات موجب تغییر چشمگیری در استحکام کششی نمی‌شود، اما با اینحال می‌توان گفت افزودن نانوذرات تا 1% وزنی حدود 6% افزایش در استحکام کششی ایجاد می‌کند و افزودن بیشتر نانوذرات موجب کاهش در استحکام کششی می‌شود، به طوری که با افزودن 5 درصد وزنی از نانوذرات، استحکام کششی ترکیب از استحکام کششی پلی پروپیلن خالص هم کمتر می‌شود. این نتایج نیز با نتایج گزارش شده در بخش‌های قبلی مطابقت دارد و دلایل آن به طور مبسوط ذکر شده است.

ازدیاد طول در نقطه شکست پلی پروپیلن خالص با افزودن نانوذرات در ابتدا افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد به طوری که با افزودن 1 درصد وزنی نانوذرات، ازدیاد طول در نقطه شکست در حدود 142% افزایش می‌یابد. اما با افزایش درصد نانوذرات این روند شروع به کاهش می‌کند به طوری که با افزودن 5 درصد وزنی نانوذرات، ازدیاد طول در نقطه شکست ترکیب از ازدیاد طول در نقطه شکست پلی پروپیلن خالص هم کمتر می‌شود. این مسأله با توضیحات ارائه شده در بخش قبلی تطابق دارد و دلایل آن هم در آن بخش بیان شده است.

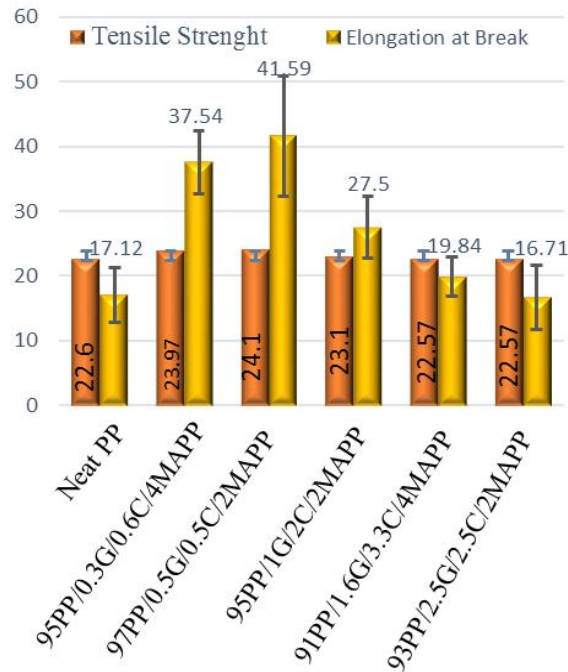
در شکل 8 مدول پلی پروپیلن خالص و ترکیبات آن با گرافن و نانورس و سازگارکننده PP-g-MA نشان داده شده است. با توجه به شکل 8، افزودن نانوذرات، مدول پلی پروپیلن خالص را در ابتدا اندکی افزایش می‌دهد اما با افزایش بیشتر درصد نانوذرات، این روند کاهش می‌یابد. بیشترین افزایش در ترکیب 97PP/0.5G/0.5C/2MAPP مشاهده می‌شود که در حدود 21% است. نکته قابل توجه این است که در درصد‌های وزنی ثابت از نانوذرات، بیشتر شدن نسبت وزنی گرافن به نانورس، موجب افزایش مدول می‌شود. این امر به دلیل نسبت منظر بسیار بالاتر گرافن نسبت به خاک رس است. در حقیقت صفحات گرافن با



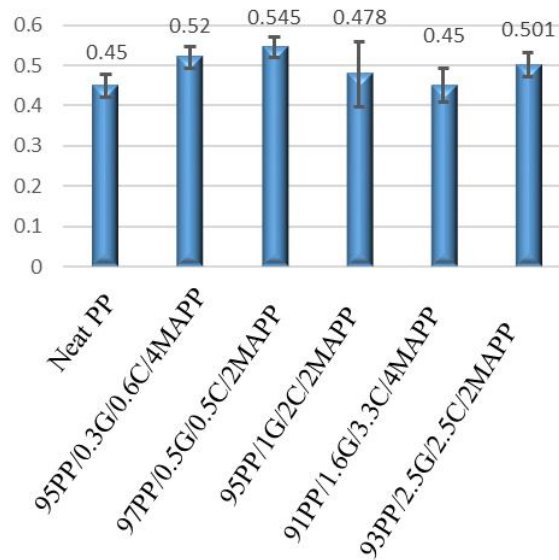
جایگزینی به جای خاک رس، تعامل سطحی بین زمینه و تقویت کننده را افزایش داده و مانع قویتری در برابر حرکت زنجیرهای پلیمری ایجاد می کند.



شکل 6. مدول ترکیبات PP/Graphene/Nanoclay



شکل 7. استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست ترکیبات PP/Graphene/Nanoclay/MAPP



شکل 8. جدول ترکیبات PP/Graphene/Nanoclay/MAPP

نتیجه گیری

در این تحقیق اثر افزودن نانوذرات گرافن و خاک رس بر خواص کششی پلی پروپیلن مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد:

نتایج نشان داد که در تمامی ترکیبات سه تایی نانوخاک رس/PP-g-MA/ پلی پروپیلن و نیز نانوخاک رس/گرافن/پلی پروپیلن، استحکام کششی نانوکامپوزیت‌ها نسبت به پلی پروپیلن خالص بهبود چشمگیری نمی‌یابد.

در نانوکامپوزیت‌های خاک رس/PP-g-MA/ پلی پروپیلن، افزودن 1 درصد وزنی نانورس، حدود 9% افزایش در استحکام کششی به همراه دارد، اما با افزودن بیشتر نانورس، افزایش در استحکام کششی کمتر می‌شود، به طوری که با افزودن 3 درصد وزنی نانورس حدود 8% افزایش و با اضافه کردن 5 درصد وزنی نانورس حدود 7% افزایش در استحکام کششی را شاهد خواهیم بود.

در نانوکامپوزیت‌های خاک رس/گرافن/پلی پروپیلن، با افزودن نانوذرات، استحکام کششی ترکیبات نسبت به پلی پروپیلن خالص، فقط حدود 3% بهبود می‌یابد. در کل می‌توان گفت استحکام کششی ترکیبات با افزودن درصد نانوذرات تقریباً بدون تغییر باقی می‌ماند.

نتایج نشان داد که در تمامی ترکیبات سه تایی نانوخاک رس/PP-g-MA/ پلی پروپیلن و نیز نانوخاک رس/گرافن/پلی پروپیلن، ازدیاد طول در نقطه شکست نانوکامپوزیت‌ها نسبت به پلی پروپیلن خالص افزایش چشمگیری می‌یابد.

در نانوکامپوزیت‌های خاک رس/PP-g-MA/ پلی پروپیلن، افزودن 1 درصد وزنی نانورس، حدود 170% افزایش در ازدیاد طول در نقطه شکست می‌شود اما با افزودن بیشتر نانوذرات، کاهش در سیر صعودی ازدیاد



طول در نقطه شکست را شاهد هستیم. افزودن 3 درصد وزنی نانورس، 103% افزایش و افزودن 5 درصد وزنی نانورس، 30% افزایش در ازدیاد طول در نقطه شکست به همراه خواهد داشت. در نانوکامپوزیت‌های خاک رس/گرافن/پلی پروپیلن، افزودن 1 درصد وزنی نانوذرات، حدود 180% افزایش در ازدیاد طول در نقطه شکست به همراه دارد. این روند با افزایش درصد وزنی نانوذرات کاهش می‌یابد. با افزودن 3 درصد وزنی از نانوذرات، حدود 73% افزایش و با افزودن 5 درصد وزنی از نانوذرات، حدود 38% افزایش را شاهد خواهیم بود.

نتایج نشان داد که در تمامی ترکیبات سه تایی نانوخاک رس/PP-g-MA/پلی پروپیلن و نیز نانوخاک رس/گرافن/پلی پروپیلن، مدول یانگ نانوکامپوزیت‌ها نسبت به پلی پروپیلن خالص بهبود می‌یابد. در نانوکامپوزیت‌های خاک رس/PP-g-MA/پلی پروپیلن، افزودن نانورس، حدود 7% افزایش در مدول را نتیجه می‌دهد. با افزایش میزان نانورس تغییر چندانی در مدول حاصل نمی‌شود.

در نانوکامپوزیت‌های خاک رس/گرافن/پلی پروپیلن، با افزودن نانوذرات تا 1 درصد وزنی، این افزایش آهسته است، اما با بیشتر شدن درصد وزنی نانوذرات تا 3%، مدول در حدود 11% افزایش می‌یابد. افزوده شدن درصد وزنی نانوذرات بیش از 3% باعث کاهش روند افزایشی در مدول می‌شود.

نتایج نشان داد که در تمامی ترکیبات چهارتایی نانوخاک رس/گرافن/PP-g-MA/پلی پروپیلن، افزودن نانوذرات موجب تغییر چشمگیری در استحکام کششی نانوکامپوزیت‌ها نسبت به پلی پروپیلن خالص نمی‌شود، اما با اینحال می‌توان گفت افزودن نانوذرات تا 1% وزنی حدود 6% افزایش در استحکام کششی ایجاد می‌کند و افزودن بیشتر نانوذرات موجب کاهش در استحکام کششی می‌شود، به طوریکه با افزودن 5 درصد وزنی از نانوذرات، استحکام کششی ترکیب از استحکام کششی پلی پروپیلن خالص هم کمتر می‌شود.

نتایج نشان داد که در ترکیبات چهارتایی نانوخاک رس/گرافن/PP-g-MA/پلی پروپیلن، ازدیاد طول در نقطه شکست با افزودن نانوذرات در ابتدا افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد به طوریکه با افزودن 1 درصد وزنی نانوذرات، ازدیاد طول در نقطه شکست در حدود 142% افزایش می‌یابد. اما با افزایش درصد نانوذرات این روند شروع به کاهش می‌کند به طوریکه با افزودن 5 درصد وزنی نانوذرات، ازدیاد طول در نقطه شکست ترکیب از ازدیاد طول در نقطه شکست پلی پروپیلن خالص هم کمتر می‌شود.

نتایج نشان داد که در ترکیبات چهارتایی نانوخاک رس/گرافن/PP-g-MA/پلی پروپیلن، مدول نسبت به پلی پروپیلن خالص افزایش می‌یابد. افزودن نانوذرات، مدول پلی پروپیلن خالص را در ابتدا اندکی افزایش می‌دهد اما با افزایش بیشتر درصد نانوذرات، این روند کاهش می‌یابد. بیشترین افزایش در ترکیب 97PP/0.5G/0.5C/2MAPP مشاهده می‌شود که در حدود 21% است. نکته قابل توجه این است که در درصدهای وزنی ثابت از نانوذرات، بیشتر شدن نسبت وزنی گرافن به نانورس، موجب افزایش مدول می‌شود.

منابع

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov.. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. SCIENCE, VOL. 306, 2004, p.p. 666-669.

2. Pingan Song, Zhenhu Cao, Yuanzheng Cai, Liping Zhao, Zhengping Fang, and Shenyuan Fu., Fabrication of Exfoliated Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites with Enhanced Mechanical and Thermal Properties, *Polymer*, VOL. 52, 2011, p.p. 4001- 4010.
3. Hyunwoo Kim, Ahmed A. Abdala, and Christopher W. Macosko, Graphene/Polymer Nanocomposites, *Macromolecules*, VOL. 43, 2010, p.p. 6515–6530.
4. Ahmed A. Abdala, Polymer Graphene Nanocomposites, The Sixth Jordan International Chemical Engineering Conference, 12-14 March 2012, Amman, Jordan.
5. Mounir El Achaby, Fatima-Ezzahra Arrakhiz, Sébastien Vaudreuil, Abou el Kacem Qaiss, Mostapha Bousmina, and Omar Fassi-Fehri, Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites Prepared by Melt Mixing. *POLYMER COMPOSITES*, Society of Plastics Engineers, 2012.
6. Virendra Singh, Daeha Joung, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I. Khondaker, and Sudipta Seal, Graphene Based Materials: Past, Present and Future, *Progress in Materials Science*, VOL. 56, 2011, p.p. 1178–1271.
7. محمود مهرداد شکریه و وهاب احمدی جنیدی، ساخت و مشخصه‌سازی آزمایشی نانوکامپوزیت گرافن / پلی پروپیلن، مجله علمی پژوهشی مهندسی مکانیک مدرس، دوره 13، شماره 11، 1392، ص.ص. 55-63.
8. Dilini Galpaya, Mingchao Wang, Meinan Liu, Nunzio Motta, Eric Waclawik, and Cheng Yan, Recent Advances in Fabrication and Characterization of Graphene-Polymer Nanocomposites, *Graphene*, VOL.1, 2012, p.p. 30-49.
9. وحید حدادی اصل و وحید کریم‌خانی، مقدمه‌ای بر کاربرد نانوفناوری در پلیمرها، تهران: پژوهشگاه صنعت نفت، 1389
10. رامین رحمانی اهرنجان، علی قربان‌پور آرانی و مریم شکروی، مقدمه‌ای بر نانوفناوری، تهران: نشرکتب دانشگاهی، 1388.
11. Linjie Zhu, and M. Xanthos, Effects of Process Conditions and Mixing Protocols on structure of Extruded Polypropylene Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, VOL. 93, 2004, p.p. 1891-1899.
12. Andrea Dorigato, Alessandro Pegoretti, and Marino Quaresimin, Thermo-Mechanical Characterization of Epoxy/ Clay Nanocomposites as Matrices for Carbon/ Nanoclay/ Epoxy Laminates, *Materials Science and Engineering A*, VOL. 528, 2011, p.p. 6324-6333.
13. G.S. Venkatesh, A. Deb, Ajay Karmarkar, and Shakti S. Chauhan, Effect of Nanoclay Content and Compatibilizer on Viscoelastic Properties of Montmorillonite/ Polypropylene Nanocomposites, *Materials and Design*, VOL. 37, 2012, p.p. 258-291.
14. Josiane da R. Silvano, Sabrina A. Rodrigues, Juliano Marini, Rosario E. S. Bretas, Sebastião V. Canevarolo, Benjamim de M. Carvalho and Luís A. Pinheiro, Effect of Reprocessing and Clay Concentration on the Degradation of Polypropylene/ Montmorillonite Nanocomposites During Twin Screw Extrusion, *Polymer Degradation and Stability*, VOL. 98, 2013, p.p. 801-808.
15. مهدی رحمانی، فرامرز آشنای قاسمی، غلامحسین پایگانه و محمدرضا کلائی، تأثیر سازگارکننده PP-g-MA و نانوذرات کربنات کلسیم بر خواص کششی نانوکامپوزیت‌های PP/ CaCO₃/ PP-g-MA، ششمین همایش مشترک انجمن مهندسیین متالوژی و انجمن علمی ریخته‌گری ایران، 1391.
16. س.س. شوارتز و س.ه. گودمن، پلاستیک‌های گرمانرم، ترجمه علی عباسیان، سام منوچهری و حسین نازکدست، تهران: انتشارات بهروزان، 1377.



17. ASTM International, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, Designation: D638 – 10, 2010.
18. فرامرز آشنای قاسمی و محمود اسلامی فارسانی، تأثیر نانوذرات کربنات کلسیم بر خواص دینامیکی پلی پروپیلن، مجله علمی پژوهشی مهندسی مکانیک مدرس، دوره 13، شماره 6، 1392، ص.ص. 1-10.
19. ابوطالب فروغ فرد، علی پورکمالی انارکی، و اسماعیل قاسمی، مقایسه خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلی پروپیلن/ خاک رس و پلی اتیلن/ خاک رس، مجله علمی پژوهشی مهندسی مکانیک مدرس، دوره 13، شماره 5، 1392، ص.ص. 83-90.
20. فرامرز آشنای قاسمی، اسماعیل قاسمی، و سجاد دانش پایه، خواص مکانیکی و حرارتی نانوکامپوزیت‌های پایه پلی پروپیلن/ پلی اتیلن خطی چگالی پایین/ نانوذرات اکسید تیتانیوم، مجله علمی پژوهشی مهندسی مکانیک مدرس، دوره 14، شماره 3، 1393، ص.ص. 103-109.
21. S. Hajir Bahrami, and Zahra Mirzaie, Polypropylene/Modified Nanoclay Composite-Processing and Dyeability Properties. World Applied Sciences Journal, VOL. 13, No. 3, 2011, p.p. 493-501.
22. Raghavendra R. Hegde, Gajanan S. Bhat, Joseph E. Spruiell, and Roberto Benson, Structure and Properties of Polypropylene- Nanoclay Composites, J Polym Res, VOL. 20, No.323, 2013.
23. F. Perrin-Sarazin, M.-T. Ton-That, M.N. Bureau, and J. Denault, Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites, Polymer, VOL. 46, 2005, p.p. 11624–11634.
24. Achmad Chafidz, Mohammad Al-haj Ali and Rabeh Elleithy, Morphological, Thermal, Rheological and Mechanical Properties of Polypropylene- Nanoclay Composites Prepared from Masterbatch in a Twin Screw Extruder, J Mater Sci, VOL. 46, 2011, p.p. 6075–6086.
25. Bihe Yuan, Chenlu Bao, Lei Song, Ningning Hong, Kim Meow Liew, and Yuan Hu, Preparation of Functionalized Graphene Oxide/ Polypropylene Nanocomposite with Significantly Improved Thermal Stability and Studies on the Crystallization Behavior and Mechanical Properties, Chemical Engineering Journal, VOL. 237, 2014, p.p. 411-420.
26. Sedigheh Bagheri- Kazemabad, Daniel Fox, Yanhui Chen, Luke M. Geever, Alireza Khavandi, Reza Bagheri, Clement L. Higginbotham, Hongzhou Zhang and Biqiong Chen, Morphology, Rheology and Mechanical Properties of Polypropylene/ Ethylene– Octane Copolymer/ Clay Nanocomposites: Effects of the Compatibilizer, Composites Science and Technology, VOL. 72, 2012, p.p. 1697-1704.
27. M. El Achaby, M. El, and A. Qaiss, Processing and properties of polyethylene reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes, Materials and Design, VOL. 44, 2013, p.p. 81–89.
28. مهدی حبیب‌نژاد کورایم، نانومواد. تهران: فراندیش، 1386.
29. Jeong U Roh, Sung Won Ma, Woo Il Lee, H. Thomas Hahn, and Dong Woo Lee, Electrical and Mechanical Properties of Graphite/ Maleic Anhydride Grafted Polypropylene Nanocomposites, Composites: Part B, VOL. 45, 2013, p.p. 1548–1553.