



## تأثیر نانوذرات کربنات کلسیم روکش شده با اسید استئاریک و PP-g-MA بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های PP/CaCO<sub>3</sub>/PP-g-MA

فرامرزی آشنای قاسمی<sup>۱\*</sup>، غلامحسین پایگانه<sup>۱</sup>، مهدی رحمانی<sup>۲</sup>

۱- استادیار مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران

\* تهران، صندوق پستی ۱۳۶-۱۶۷۸۵، f.a.ghasemi@srttu.edu

**چکیده-** در این پژوهش تأثیر حضور همزمان نانوذرات کربنات کلسیم و پلی‌پروپیلن پیوند داده شده به انیدرید مالئیک (PP-g-MA) بر روی استحکام ضربه و مدول یانگ پلی‌پروپیلن (PP) به صورت تجربی بررسی می‌شود. از دو نوع نانوذرات کربنات کلسیم (روکش شده با تک لایه اسید استئاریک و روکش نشده) به منظور بررسی تأثیر اصلاح سطح نانوذرات بر روی خواص مکانیکی ترکیب‌ها استفاده می‌شود. تمامی نمونه‌ها در یک اکسترودر دوپیچه همسوگرد مخلوط شده و سپس به وسیله قالب‌ریزی تزریقی به شکل نمونه‌های استاندارد کشش و ضربه درمی‌آیند. تأثیر اصلاح سطح نانوذرات و همچنین حضور PP-g-MA در چگونگی پراکندگی نانوذرات کربنات کلسیم در ماتریس PP، با استفاده از میکروسکوپ FESEM بررسی می‌شود. نتایج اندازه‌گیری نشان می‌دهد که انطباق خوبی بین مقادیر اندازه‌گیری شده روکش نانوذرات کربنات کلسیم توسط آنالیز TGA و روابط تئوری وجود دارد. نتایج پژوهش نیز نشان می‌دهد که اصلاح سطحی نانوذرات کربنات کلسیم و حضور PP-g-MA تأثیر زیادی در بهبود توزیع و پراکندگی نانوذرات در ماتریس پلی‌پروپیلن دارد. افزودن نانوذرات کربنات کلسیم بهبود استحکام ضربه و مدول یانگ پلی‌پروپیلن را به همراه داشته، حال آنکه افزودن PP-g-MA به ماتریس پلی‌پروپیلن باعث افزایش استحکام ضربه و کاهش مدول یانگ می‌شود.

**کلیدواژه‌ها:** پلی‌پروپیلن، نانوذرات کربنات کلسیم، کامپوزیت، خواص مکانیکی.

## The effect of stearic acid surface-modified calcium carbonate nanoparticles and PP-g-MA on the mechanical properties of PP/CaCO<sub>3</sub>/PP-g-MA nanocomposites

F. Ashenai Ghasemi<sup>1\*</sup>, Gh. Payganeh<sup>1</sup>, M. Rahmani<sup>2</sup>

1- Assis. Prof., Mech. Eng., Shahid Rajaee Teacher Training Univ., Tehran, Iran

2- Graduate Student, Mech. Eng., Shahid Rajaee Teacher Training Univ., Tehran, Iran

\* P. O. B. 16785-136 Tehran, Iran. f.a.ghasemi@srttu.edu

**Abstract-** In this research the effect of both calcium carbonate nanoparticles and PP-g-MA ones on impact strength and Young's modulus of Polypropylene (PP) are investigated experimentally. Two kinds of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles (monolayer-coated and uncoated) are used to investigate the effect of surface treatment of nanoparticles on the mechanical properties of these composites. All samples are mixed in a co-rotating twin screw extruder and are formed into standard tensile and impact bars using the injection molding method. The effect of surface modification of nanoparticles and presence of PP-g-MA on the dispersion of calcium carbonate nanoparticles in polypropylene matrix are studied by field emission scanning electron microscopy (FESEM). The results show a good agreement between the TGA analysis and the related theory. The results also show that surface modification of calcium carbonate nanoparticles and also the PP-g-MA are affective in improving the distribution and dispersion of nanoparticles in the PP matrix. Increasing of the calcium carbonate nanoparticles improves both the impact strength and the Young's modulus of polypropylene. The more the PP-g-MA is added to PP matrix the more the impact strength of the samples increases and the less their Young's modulus decreases.

**Keywords:** Polypropylene, Calcium Carbonate Nanoparticles, Composite, Mechanical Properties.

## ۱- مقدمه

بهبود استحکام ضربه و سفتی<sup>۱</sup> پلی پروپیلن (PP) مفهوم عملی مهمی برای گسترش محدوده کاربردهای آن دارد [۱]. مقاومت ضربه کم، به ویژه در دماهای پایین از جمله ضعف‌های پلی پروپیلن است که به محدودیت استفاده از آن در بسیاری کاربردها انجامیده است [۳-۱].

استفاده از مواد با استحکام ضربه بالا در ترکیبات پایه پلی پروپیلنی از جمله راهکارهای مقابله با این ضعف به شمار می‌رود. پرکننده‌های صلب که به طور متداول برای بهبود مدول ماتریس استفاده می‌شوند، معمولاً منجر به کاهش استحکام ضربه و افزایش تردی ماده می‌شوند [۳-۵]. بنابراین توجه محققان به دستیابی به راهکاری برای افزایش همزمان استحکام ضربه و مدول PP جلب شده است. استفاده از نانوذرات کربنات کلسیم در مقایسه با پرکننده‌های در ابعاد میکرو مناسب به نظر می‌رسد.

کربنات کلسیم از پر کاربردترین و مهمترین پرکننده‌های مورد استفاده در ساخت کامپوزیت‌ها از جمله کامپوزیت‌های زمینه پلی پروپیلن می‌باشد که خواص تقویت کنندگی خوبی نیز دارد. ارزان بودن، در دسترس بودن، سبکی، سهولت روکش دهی سطحی، تولید آسان و قابلیت تحمل بار بالای آن از جمله عواملی هستند که باعث کاربرد وسیع این ماده به عنوان تقویت کننده شده است [۶]. این نوع کامپوزیت‌های حاصل، در محدوده گسترده‌ای از کاربردها، مانند لوله‌های فاضلاب، ابزار باغبانی، فیلم‌های تنفس و غیره استفاده می‌شوند [۷]. نانوذرات کربنات کلسیم به دلیل برخورداری از نسبت سطح به حجم بالا، همچنین می‌توانند در صورت برهم‌کنش مناسب با بستر پلیمری و نیز توزیع یکنواخت در آن، علاوه بر افزایش استحکام ضربه، مدول و سفتی ماتریس را نیز به میزان چشمگیری افزایش دهند [۵، ۸، ۹].

بنا بر گزارش مقالات متعدد در کامپوزیت‌های پلیمری پر شده با ذرات، پارامترهای مختلفی بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های حاصل تأثیر گذار هستند که عبارتند از: مقدار پرکننده، شکل پرکننده، میزان پراکندگی ذرات در ماتریس و کلوخه‌شدن، نوع و میزان روکش ذرات، نوع و میزان سازگارکننده [۱، ۷، ۱۰-۱۵]. با توجه به این که نانوذرات

کربنات کلسیم به دلیل سطح ویژه بالا و انرژی سطحی زیاد تمایل زیادی به کلوخه شدن دارند، برای کاهش انرژی سطحی و سازگاری آنها با ماتریس پلی پروپیلن روکش دادن آنها در اندازه مناسب که یک تک لایه اسید استتاریک می‌باشد ضروری است. این روکش تک لایه، انرژی سطحی برهم‌کنش‌های ذره-ذره و ذره-ماتریس را کاهش می‌دهد و منجر به خواص مکانیکی بهتر کامپوزیت‌های حاصل می‌شود [۷، ۸، ۱۶]. در تحقیقات پیشین، میزان روکش مناسب برای پراکندگی مطلوب نانوذرات در ماتریس پلیمری را متناظر با یک تک لایه روکش کامل دانسته‌اند [۷، ۸، ۱۷، ۱۸]. لین<sup>۲</sup> و همکاران [۸] دریافتند که اگر فقط یک لایه از پوشش موجود باشد، آنگاه فقط یک پیک در منحنی DTG<sup>۳</sup> در دمای تقریباً ۳۳۰ درجه سانتیگراد ظاهر می‌شود و اگر روکش از یک تک لایه ضخیم‌تر باشد، آنگاه یک شانه در کنار پیک ظاهر می‌شود. حتی با توجه به مقدار روکش استفاده شده، ممکن است یک پیک جدید در منحنی DTG در یک دمای پایین‌تر ظاهر شود. از سویی تحقیقات گذشته حضور PP-g-MA<sup>۴</sup> را باعث افزایش چسبندگی، پراکندگی و سازگاری نانوذرات کربنات کلسیم با ماتریس پلی پروپیلن و کاهش کلوخه شدن ذرات دانسته‌اند [۱۳، ۱۴، ۱۹]. هر چند تأثیر حضور نانوذرات کربنات کلسیم و روکش دهی آنها بر خواص مکانیکی پلی پروپیلن موضوعی است که بارها مورد مطالعه قرار گرفته است، با این حال درباره تأثیر همزمان حضور نانوذرات کربنات کلسیم اصلاح شده سطحی و PP-g-MA بر پراکندگی نانوذرات کربنات کلسیم و خواص مکانیکی پلی پروپیلن تحقیقات چندانی صورت نگرفته است.

در این پژوهش، به دلیل اهمیت بسیار زیاد پدیده‌های مرتبط با سطح نانوذرات در خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها، در ابتدا اصلاح سطح نانوذرات کربنات کلسیم توسط یک تک لایه از اسید استتاریک انجام گرفته و آنالیز TGA به منظور اندازه‌گیری میزان روکش اسید استتاریک بر روی ذرات به کار برده می‌شود. سپس نتایج آنالیز با میزان دقیق روکش اندازه‌گیری شده با روابط تئوری مقایسه می‌شود. همچنین تأثیر همزمان اصلاح سطح نانوذرات و افزودن سازگارکننده PP-g-MA بر پراکندگی نانوذرات در ماتریس پلی پروپیلن بررسی

2. Yong Lin

3. Differential Thermal Gravimetric Analysis

4. Maleic Anhydride Grafted PP

1. Stiffness

## ۲-۲- دستگاه‌ها

آزمون TGA<sup>۲</sup> با استفاده از دستگاه TGA مدل ۱۵۰۰-PL ساخت شرکت پلیمر لابراتوریز کشور انگلستان انجام شد. برای ساختارشناسی ترکیب‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۳</sup> با نام هیتاچی مدل S-۴۱۶۰ ساخت ژاپن با ولتاژ کاری ۱۵kV استفاده شد. روکش‌دهی سطح شکست توسط دستگاه تکنیکس مدل هامر تحت ولتاژ ۶kV و جریان ۵mA در محیط گازی آرگون به مدت ۱۲ دقیقه صورت گرفت. برای ساخت کامپوزیت‌ها از دستگاه اکسترودر دو پیچه همسوگرد مدل ZSK ۲۵ ساخت کشور آلمان با مشخصات فنی  $D=25\text{mm}$ ,  $L=1000\text{mm}$  و  $L/D=40$  استفاده شد. دستگاه تزریق با نام ایمن‌ماشین ۱۲۵ گرمی ساخت ایران مورد استفاده قرار گرفت. برای آزمون کشش از دستگاه زوئیک/رول مدل Z100 ساخت آلمان استفاده شد. سرعت حرکت فک متحرک حین انجام آزمایش ۵mm/min تنظیم شد [۲۰]. آزمون ضربه به روش آیزود شیاردار توسط دستگاه رزبل ایمپکتور ساخت شرکت چست کشور ایتالیا به میزان ۱J و در دمای ۲۶ درجه سانتی‌گراد برای تمامی نمونه‌ها انجام شد.

## ۲-۳- روش‌ها

## ۲-۳-۱- تهیه نمونه‌ها

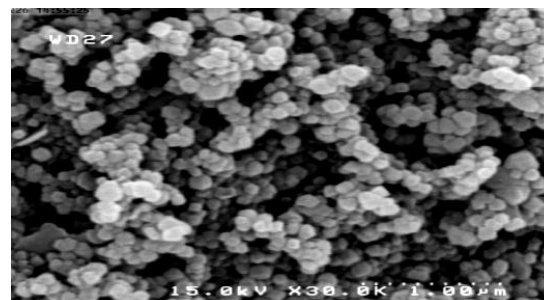
پلی‌پروپیلن و پلی‌پروپیلن پیوند داده شده به انیدرید مالئیک، هر یک به تنهایی و همچنین تمامی نانوکامپوزیت‌های دوتایی و سه‌تایی پس از مخلوط کردن مؤلفه‌ها به صورت فیزیکی با شرایط ساخت یکسانی تهیه شدند. نانوذرات کربنات کلسیم به شدت جاذب آب هستند؛ رطوبت می‌تواند خواص مکانیکی و کیفیت قطعات تولید شده را به شدت تحت تأثیر قرار دهد [۱۵]. از این رو پیش از اکسترودر کردن ترکیبات، نانوذرات کربنات کلسیم به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در کوره<sup>۴</sup> خشک شد [۸]. مواد تشکیل‌دهنده کامپوزیت در هر حالت بر اساس درصد وزنی با هم مخلوط شدند. ابتدا تمامی آنها در اکسترودر دو پیچه همسوگرد اکسترودر شدند و سپس گرانول حاصل از اکسترودر، در دستگاه قالب‌ریزی تزریقی به شکل نمونه‌های استاندارد کشش و ضربه

می‌شود. به منظور بررسی تأثیر حضور نانوذرات کربنات کلسیم، اصلاح سطح ذرات و حضور PP-g-MA بر خواص مکانیکی پلی‌پروپیلن ترکیب‌های دوتایی شامل نانوذرات کربنات کلسیم و PP-g-MA با درصدهای وزنی مختلف و همچنین ترکیب‌های سه‌تایی شامل هر دوی نانوذرات و PP-g-MA تهیه شده و خواص مکانیکی ترکیب‌های دوتایی و سه‌تایی حاصل با حالت‌های خالص PP-g-MA و پلی‌پروپیلن به صورت تجربی مقایسه می‌شود.

## ۲- آزمایش‌های تجربی

## ۲-۱- مواد

در این پژوهش هموپلیمر پلی‌پروپیلن با نام تجاری HP۵۵۰J و شاخص جریان مذاب ۳g/۱۰min (۲/۱۶Kg) و ۲۳۰°C @ (ASTM D1۲۳۸/L) محصول شرکت پتروشیمی اراک استفاده شد. نانوذرات کربنات کلسیم با نام تجاری CC-R از شرکت آمیا پارس نماینده شرکت آمیا از کشور اتریش، در ایران تهیه شد. اندازه متوسط نانوذرات کربنات کلسیم علاوه بر اینکه توسط شرکت گزارش شده بود، توسط تصاویر FESEM گرفته شده از پودر ذرات نیز تأیید شد و برابر با ۸۰nm بود. تصاویر نانوذرات کربنات کلسیم در شکل ۱ مشاهده می‌شود. اسید استتاریک برای روکش دادن نانوذرات کربنات کلسیم از شرکت مرک<sup>۱</sup> آلمان با شماره تولید ۸۰۰۶۷۳ و درجه خلوص ۹۷٪ تهیه شد. PP-g-MA با شاخص جریان مذاب ۳g/۱۰min (ISO۱۱۱۳) از شرکت تعاونی کیمیا بسپار آسیا تهیه شد. بنا بر گزارش شرکت تولیدکننده، پلی‌پروپیلن استفاده شده در تهیه PP-g-MA، با نام تجاری V۳۰S از شرکت پتروشیمی مارون و میزان انیدرید مالئیک موجود در PP-g-MA، ۲/۴٪ بود.



شکل ۱ تصویر FESEM نانوذرات کربنات کلسیم

1. Merck

2. Thermo Gravimetric Analyser
3. Field Emission Scanning Electron Microscopy
4. Oven

مراحل کلی روکش‌دهی نانوذرات به این صورت بود که ابتدا نانوذرات در محلول آب و اتانول با نسبت ۱:۳:۱ (نانوذرات: آب: اتانول) به مدت ۱/۵ ساعت توسط همزن مغناطیسی هم زده شد تا نانوذرات خوب خیس بخورند. سپس دما به ۸۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شد و مقدار معینی از اسید استتاریک حل شده در اتانول، قطره قطره و به آرامی به مخلوط اضافه شد و همزدن ۱/۵ ساعت جهت انجام واکنش‌های سطحی ادامه یافت. آنگاه محلول به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره قرار داده شد تا خشک شود. به منظور تأیید میزان مطلوب روکش جهت دستیابی به یک تک‌لایه روکش اسید استتاریک بر نانوذرات کربنات کلسیم، ۱۰ گرم نانوذرات کربنات کلسیم در ۴۰ میلی‌لیتر آب و اتانول مخلوط شد. پس از طی مراحل روکش‌دهی با استفاده از آنالیز TGA میزان اسید استتاریک روکش شده بر روی ذرات تأیید شد [۸].

### ۲-۳-۳- شناسایی نمونه‌ها

برای تعیین کمی میزان روکش اسید استتاریک بر روی نانوذرات کربنات کلسیم از آزمون TGA استفاده شد. پس از نمونه‌گیری، نمونه با نرخ دمای ۱۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تحت جریان هوا از دمای محیط تا دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. وزن نمونه و نرخ کاهش وزن آن به طور پیوسته به صورت تابعی از دما اندازه‌گیری شد [۸]. میکروسکوپ FESEM برای بررسی ریزساختار نانوکامپوزیت‌ها، نحوه پراکندگی نانوذرات در زمینه، اندازه‌گیری ابعاد نانوذرات و گرفتن تصویر از مواد اولیه استفاده شد. قبل از قرار دادن نمونه‌ها در میکروسکوپ، ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه در نیتروژن مایع قرار داده شد و سپس به سرعت از نیتروژن خارج شد و با دست شکسته شد. برای جلوگیری از تجمع الکترونی و افزایش هدایت الکترونی برای جلوگیری از پالس‌های زائد سطح شکست نمونه‌ها توسط طلا به ضخامت حدود ۱۰ میکرومتر روکش‌دهی شد.

### ۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین میزان روکش اسید استتاریک بر روی نانوذرات کربنات کلسیم  
ناسازگاری سطح آب‌دوست و پر انرژی کربنات کلسیم با سطح کم انرژی پلیمرهای آب‌گریز مشکلی است که باید پیش از آن

برای انجام تست‌های مکانیکی در آمد. در حین ساخت پروفیل دمایی اکسترودر با توجه به دمای ذوب پلی‌پروپیلن به ترتیب از قسمت ورود مواد از کم به زیاد ۱۹۰-۱۸۰-۱۷۵-۱۷۰-۱۶۵-۱۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد و برای مخلوط شدن بهتر ذرات با ماتریس سرعت حرکت پیچ‌ها ۲۵۰ rpm تنظیم شد [۲۰]. پروفیل دمایی دستگاه قالب‌ریزی تزریقی در حین قالب‌ریزی به ترتیب از کم به زیاد ۲۱۰-۲۰۰-۱۹۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد [۲۰]. نمونه‌های کشش مطابق استاندارد ASTM I Type ۲۳۸D با ابعاد  $3 \times 12 \times 19 \text{ mm}$  و نمونه‌های ضربه آیزود شیاردار مطابق استاندارد ASTM D۲۵۶ با ابعاد  $3 \times 12 \times 6 \text{ mm}$  تهیه شدند. دست‌کم پنج نمونه استاندارد کشش و ضربه از دستگاه قالب‌ریزی تزریقی تهیه و برای انجام آزمایش آماده شدند. جدول ۱ علائم اختصاری ترکیب‌های تولید شده را نشان می‌دهد. حرف C نشان دهنده درصد وزنی کربنات کلسیم و حرف g معرف درصد وزنی PP-g-MA در ترکیب است. عدد بدون حرف درصد وزنی PP را نشان می‌دهد. در یک ترکیب علامت اختصاری CCR استفاده شده که نشان دهنده حضور نانوذرات کربنات کلسیم بدون روکش است.

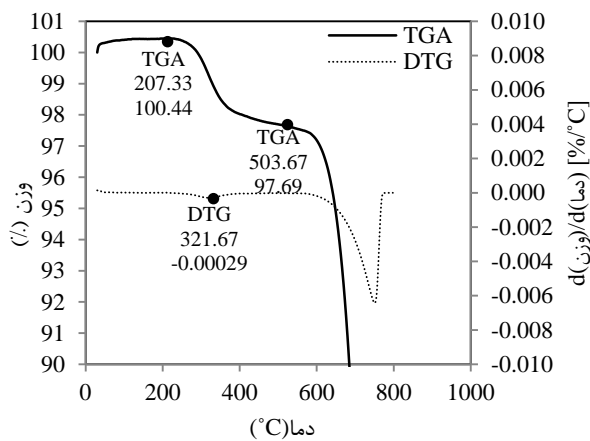
### ۲-۳-۲- روکش‌دهی نانوذرات کربنات کلسیم

نانوذرات اولیه تقریباً با ۲/۷۶٪ وزنی اسید استتاریک توسط شرکت سازنده روکش شده بودند. برای دستیابی به توزیع و پراکندگی بهتر نانوذرات کربنات کلسیم در ماتریس پلی‌پروپیلن، نانوذرات اولیه به میزان بیشتری برای رسیدن به یک تک‌لایه روکش (بین ۴ تا ۵٪ وزنی) با اسید استتاریک روکش داده شدند تا علاوه بر کاهش برهم‌کنش بین ذرات، سازگاری ذرات با ماتریس پلیمری هم افزایش یابد [۸]. روکش‌دهی با همزن مغناطیسی انجام شد.

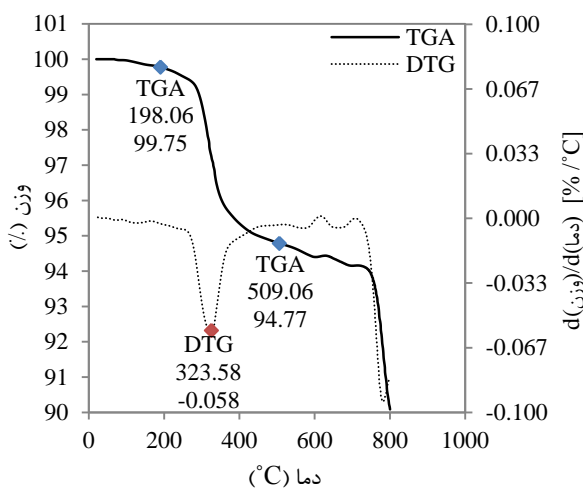
جدول ۱ علائم اختصاری ترکیب‌ها

ردیف	ترکیب	ردیف	ترکیب
۱	PP	۷	۸۰/۲۰C
۲	PP-g-MA	۸	۹۵/۵g
۳	۹۵/۵C	۹	۹۰/۱۰g
۴	۹۰/۱۰C	۱۰	۷۵/۲۰C/۵g
۵	۹۰/۱۰CCR	۱۱	۷۰/۲۰C/۱۰g
۶	۸۵/۱۵C	۱۲	۸۰/۱۰C/۱۰g

نانوذرات کربنات کلسیم اولیه که از کارخانه خریداری شده بود و نانوذرات کربنات کلسیم روکش شده با یک تک لایه اسید استتاریک را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در نمودارهای DTG هر دو آنالیز، فقط یک پیک دیده می‌شود که نمایانگر یک پوشش تک لایه اسید استتاریک است. اما با توجه به اینکه مناسب‌ترین پوشش تک لایه، یک پوشش تک لایه کامل است که معادل با بیشینه درصد وزنی پوشش اسید استتاریک بر روی نانوذرات کربنات کلسیم برای رسیدن به پوشش تک لایه است [۸]، میزان اسید استتاریک روکش شده بر روی نانوذرات کربنات کلسیم خریداری شده از کارخانه با توجه به میزان محاسبه شده توسط روابط تئوری، کافی نبود.



شکل ۲ منحنی‌های TGA و DTG نانوذرات کربنات کلسیم اولیه خریداری شده از کارخانه



شکل ۳ منحنی‌های TGA و DTG نانوذرات کربنات کلسیم پس از روکش دهی تک لایه کامل با اسید استتاریک

که به عنوان یک پرکننده وظیفه‌دار استفاده شود حل شود [۲۱]. از سویی برهم‌کنش‌های ذره-ذره بزرگ منجر به کلوخه‌شدن، توزیع ناهمگن پرکننده، مشکلات فرایند کردن و خواص پایین کامپوزیت‌ها می‌شود. دو فاکتور اصلی که برهم‌کنش ذره-ذره را تعیین می‌کند، اندازه ذره و انرژی آزاد سطح است. تغییرات در برهم‌کنش‌های بین وجهی بین ذرات و ماتریس می‌تواند مکانیزم جدایش، رفتار واماندگی و بنابراین همه عملکرد کامپوزیت را اصلاح کند. به این دلایل سطح کربنات کلسیم با یک اصلاح کننده سطح که معمولاً اسید استتاریک است اصلاح می‌شود [۱۶]. در نتیجه یک لایه از مولکول‌های آلی آب‌گریز به سطح معدنی چسبیده می‌شود. ساختار و خواص این چنین فیلم آلی فوق نازک یک تأثیر قوی بر روی خواص نهایی کامپوزیت‌ها دارد. پوشش دادن سطح ذرات انرژی آزاد سطح پرکننده را کاهش می‌دهد و تنش سطحی هم کاسته می‌شود. عمل‌آوری نانوذرات کربنات کلسیم با اسید استتاریک برهم‌کنش ذره-ذره را کاهش می‌دهد و این منجر به پراکندگی بهتر ذرات در ماتریس پلیمری می‌شود. همچنین چسبندگی پلیمر-ذره نیز کم می‌شود که جدایش می‌تواند به وقوع بپیوندد [۱۶، ۱۸]. TGA یک روش مناسب برای تشخیص ناخالصی‌های آلی سطح کربنات کلسیم و تعیین مقدار بهینه روکش مورد نیاز برای پوشش دادن آن است [۲۱].

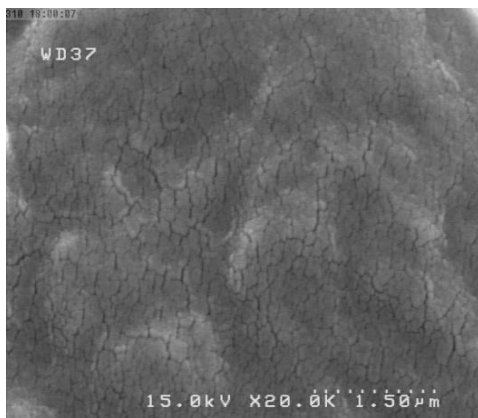
مقدار اسید استتاریک مورد نیاز برای یک پوشش تک لایه می‌تواند همچنین به طور تئوری با استفاده از این حقیقت که هر یون  $Ca^{2+}$  مساحت  $0.2nm^2$  را اشغال می‌کند [۲۱] و مساحت سطح مخصوص نانوذرات گزارش شده توسط شرکت فروشنده  $17m^2/gr$  می‌باشد، با توجه به ساختار کریستالی آن تخمین زده شود. اگر هر مولکول اسید استتاریک به یک یون  $Ca^{2+}$  وصل شود و به طور عمودی نسبت به سطح ذره جهت‌گیری کند [۸، ۱۶، ۲۱]، مقدار اسید استتاریک محاسبه شده که مورد نیاز برای تولید پوشش تک لایه کامل می‌باشد حدود  $4/0.2$  درصد وزنی است. نتایج محاسبه شده و نتایج TGA سازگاری خوبی نشان می‌دهد. برای دستیابی به پراکندگی خوب و اجتناب از تأثیر منفی ایجاد شده توسط مقدار زیاد پوشش، ذرات کربنات کلسیم در حدود ۴-۵ درصد وزنی با اسید استتاریک برای تهیه نانو کامپوزیت‌ها روکش شدند.

شکل ۲ و شکل ۳ به ترتیب نمودارهای آنالیز حرارتی

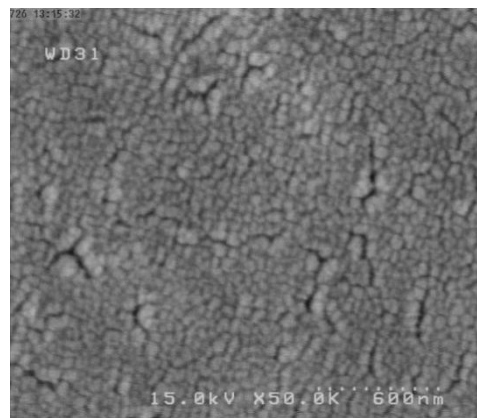
مشاهده می‌شود که نمودار TGA کاهش وزن نمونه به صورت تابعی از دما را نشان می‌دهد. کاهش وزن تا دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد کم است و در دمای بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد افت شدید وزن مشاهده می‌شود. این نتایج اشاره می‌کند که نانوذرات کربنات کلسیم می‌توانند به عنوان پرکننده بسیاری از ترموپلاستیک‌ها استفاده شوند، زیرا دمای فراوری بیشتر ترموپلاستیک‌ها زیر ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد است [۲۲].

**۳-۲- ساختارشناسی کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌های حاصل**  
مطالعه ساختار فازی کامپوزیت‌های حاصل در تحلیل عملکرد مکانیکی آنها مفید خواهد بود، لذا تصاویر FESEM گرفته شده از سطح شکست نمونه‌ها پس از شکسته شدن آنها در نیتروژن مایع بررسی می‌شود. شکل ۴ تصاویر سطوح شکسته شده با نیتروژن مایع حالت‌های بدون پرکننده را نشان می‌دهد.

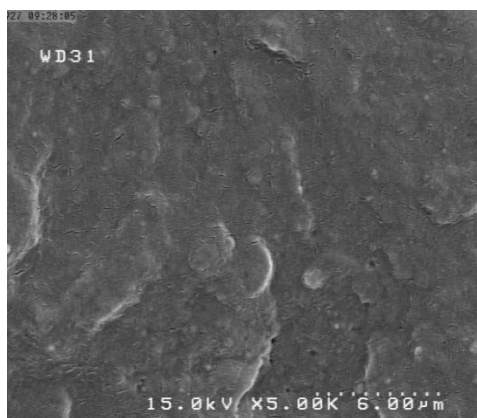
روابط تئوری میزان ۴/۰۲ درصد وزنی روکش را ارائه داد، حال آنکه با محاسبه اختلاف ارتفاع حاصل در پیک اطراف دمای تقریبی ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد در نمودار TGA که معادل با حذف اسید استتاریک از سطح ذرات کربنات کلسیم در آنالیز حرارتی است، مقدار روکش اولیه اسید استتاریک ۲/۷۶ درصد وزنی محاسبه شد. نقاط ابتدا و انتهای پیک در نمودارهای TGA مشخص شده‌اند. برای رسیدن به پوشش تک لایه کامل اسید استتاریک بر روی نانوذرات کربنات کلسیم، تقریباً ۲/۵ درصد وزنی روکش جدید بر روی نانوذرات کربنات کلسیم کشیده شد تا در نهایت تقریباً حدود ۵ درصد وزنی روکش اسید استتاریک بر روی نانوذرات استفاده شده در این تحقیق موجود باشد. به منظور تأیید این میزان روکش اختلاف ارتفاع پیک نمودار TGA در شکل ۳ محاسبه شد که عدد تقریبی ۴/۹۸ درصد وزنی روکش اسید استتاریک را نمایش می‌دهد.



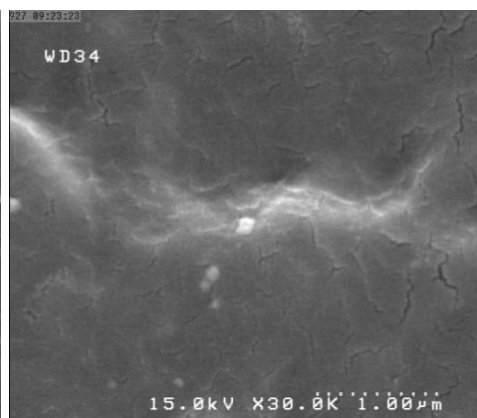
ب- PP-g-MA



الف- پلی پروپیلن



د- ۹۰/۱۰g

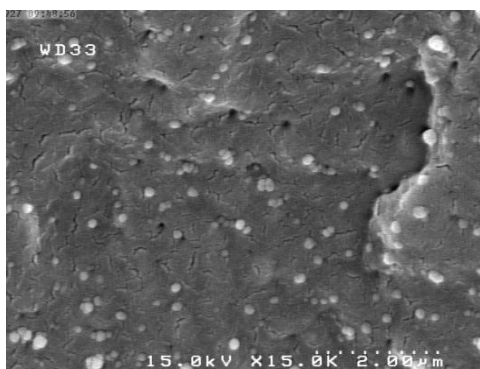


ج- ۹۵/۵g

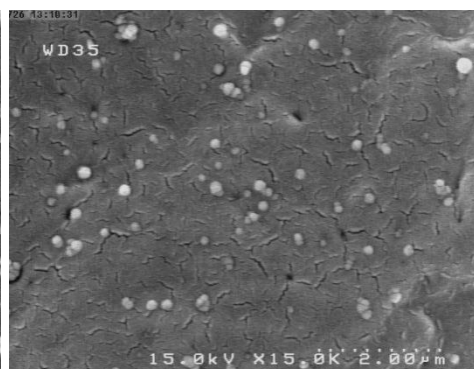
شکل ۴ تصاویر FESEM گرفته شده از سطوح شکسته شده با نیتروژن مایع حالت‌های بدون پرکننده

درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم روکش شده با یک تک لایه اسید استتاریک را نشان می‌دهد. همان گونه که در تصاویر مشاهده می‌شود در تمامی درصدهای وزنی پرکننده، ذرات توزیع مناسبی دارند، زیرا عمل‌آوری سطح با اسید استتاریک انرژی آزاد سطح پرکننده را به طور قابل توجهی کاهش می‌دهد و باعث کاهش برهم‌کنش ذره-ذره و همچنین ذره-ماتریس می‌شود و این منجر به پراکندگی بهتر ذرات در پلیمر ماتریس و کاهش کلوخه شدن ذرات می‌شود [۱۶،۸،۷].

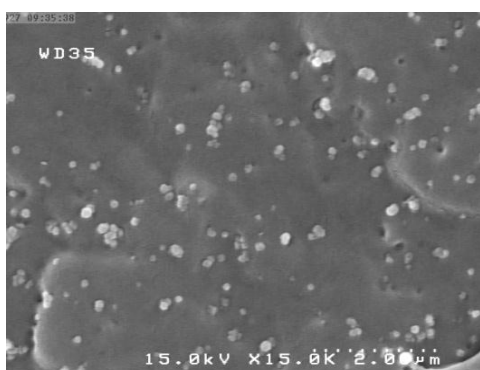
ظاهراً با افزودن PP-g-MA در ماتریس PP تغییر خاصی در ظاهر ماتریس ایجاد نمی‌شود فقط کمی زمینه تیره‌تر، یکنواخت‌تر و صیقلی به نظر می‌رسد که احتمالاً به دلیل حضور ماده زرد رنگ PP-g-MA در ماتریس می‌باشد. شکل ۵ تصاویر FESEM گرفته شده از سطوح شکسته شده با نیتروژن مایع نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن پر شده با نانوذرات کربنات کلسیم را در درصدهای وزنی مختلف پرکننده نشان می‌دهد. شکل‌های ۵-الف تا د به ترتیب حالت‌های پر شده با ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰



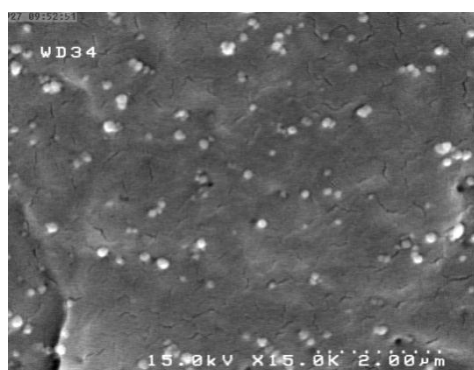
ب) ۹۰/۱۰C



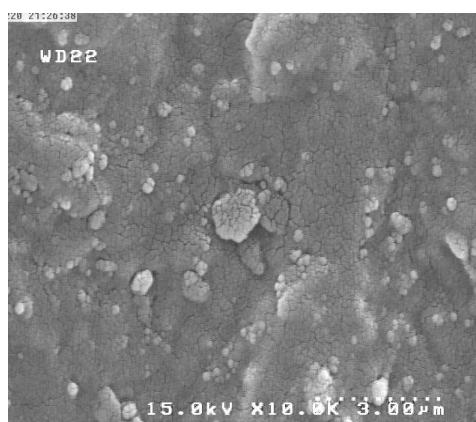
الف) ۹۵/۵C



د) ۸۰/۲۰C



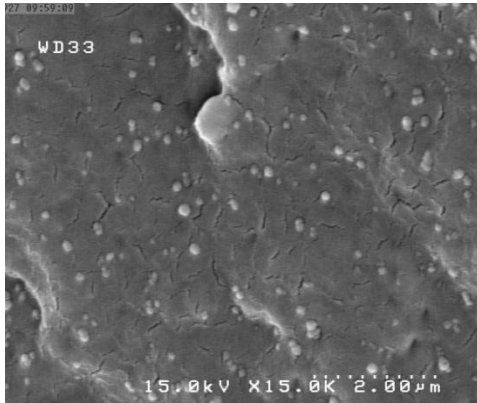
ج) ۸۵/۱۵C



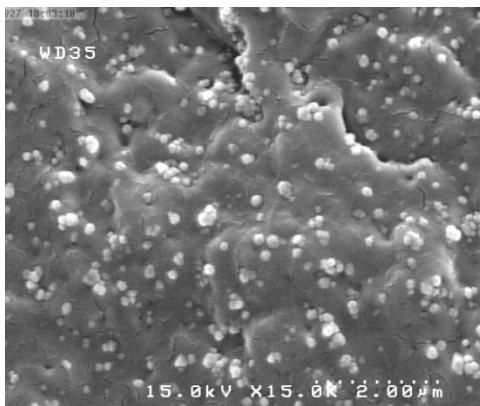
ه) ۹۰/۱۰CCR

شکل ۵ تصاویر FESEM گرفته شده از سطوح شکسته شده با نیتروژن مایع نانوکامپوزیت‌های پر شده با نانوذرات کربنات کلسیم

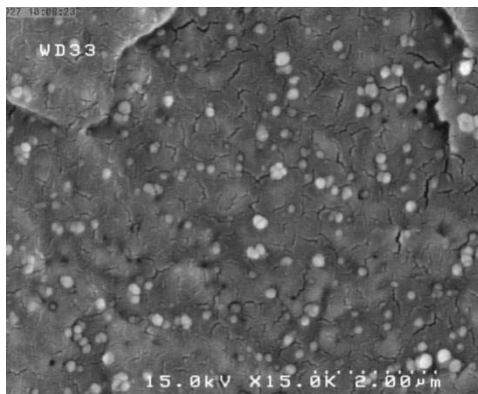
g-MA را باعث افزایش چسبندگی، پراکندگی و سازگاری نانوذرات کربنات کلسیم با ماتریس پلی پروپیلن و کاهش کلوخه شدن ذرات دانسته‌اند.



الف- ۱۰g/۱۰C/۱۰g



ب- ۵g/۲۰C/۱۰g



ج- ۱۰g/۲۰C/۱۰g

شکل ۶ تصاویر FESEM گرفته شده از سطوح شکسته شده با نیتروژن مایع نانوکامپوزیت‌های شامل نانوذرات کربنات کلسیم روکش شده با اسید استتاریک و PP-g-MA

اما در حالت‌های پر شده با ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی (به ترتیب شکل‌های ۵-ج و د) پراکندگی ذرات کمی کاهش می‌یابد و اندکی کلوخه شدن مشاهده می‌شود. دلیل این امر این است که در تراکم بالای ذرات فاصله بین ذرات کم می‌شود و احتمال برهم‌کنش بین سطح ذرات و در نتیجه کلوخه شدن وجود دارد. هرچند که روکش دادن سطح انرژی سطحی را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد، اما به دلیل کوچک بودن ذرات و بالا بودن سطح ویژه و انرژی آزاد سطح، باز هم احتمال چسبیدن ذرات به هم و کلوخه شدن در درصد‌های بالای پرکننده وجود دارد [۲۲، ۱۷، ۱۶، ۷]. شکل ۵-ه ترکیب پلی پروپیلن با ۱۰ درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم بدون روکش را نشان می‌دهد. در مقایسه با شکل ۵-ب که همان درصد وزنی پرکننده اما با روکش تک لایه اسید استتاریک را دارد، مشاهده می‌شود که توزیع و پراکندگی ذرات بسیار ضعیف است و کلوخه‌های زیادی در شکل مشاهده می‌شود. دلیل این امر بالا بودن انرژی سطح ذرات و تمایل زیاد آنها برای چسبیدن به همدیگر می‌باشد.

شکل‌های ۶-الف تا ج به ترتیب نانوکامپوزیت‌های پلی پروپیلن پر شده با ۱۰ درصد وزنی کربنات کلسیم روکش شده با اسید استتاریک و ۱۰ درصد وزنی PP-g-MA، پلی پروپیلن پر شده با ۲۰ درصد وزنی کربنات کلسیم روکش شده با اسید استتاریک و ۵ درصد وزنی PP-g-MA و پلی پروپیلن پر شده با ۲۰ درصد وزنی کربنات کلسیم روکش شده با اسید استتاریک و ۱۰ درصد وزنی PP-g-MA را نشان می‌دهد. مقایسه شکل ۶-الف با شکل ۶-ب نشان می‌دهد که افزایش درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم و کاهش درصد وزنی PP-g-MA در ماتریس پلی پروپیلن باعث کاهش پراکندگی و افزایش کلوخه شدن ذرات می‌شود. این نتیجه از مقایسه شکل ۶-ب با شکل ۶-ج نیز تأیید می‌شود. در هر دو شکل ۶-ب و ج ۲۰ درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم روکش شده با اسید استتاریک وجود دارد، حال آن که در شکل ۶-ب میزان PP-g-MA، ۵ درصد وزنی است، اما در شکل ۶-ج ۱۰ درصد وزنی PP-g-MA موجود است. پراکندگی بهتر نانوذرات کربنات کلسیم و کلوخه‌های کمتر آنها در شکل ۶-ج در مقایسه با شکل ۶-ب حاکی از تأثیر PP-g-MA می‌باشد. تحقیقات گذشته چنین تأثیری را گزارش داده‌اند و حضور PP-



قرار دادن پرکننده‌ها در یک ماتریس پلیمری منجر به یک سیستم ناهمگن می‌شود. تحت تأثیر بار خارجی این ناهمگنی‌ها تمرکز تنش تولید می‌کند. افزودن ذرات پرکننده در واقع ماهیت ماده را از یک جامد کاملاً چگال به یک ماده با حفره‌های شبه منظم پر شده تبدیل می‌کند که این حفره‌ها به صورت نقاط تمرکز تنش کوچک عمل می‌کنند که وقتی ترک به آنجا می‌رسد از مسیر اصلی منحرف شده و از حرکت سریع آن جلوگیری می‌شود و در نتیجه انرژی ضربه افزایش می‌یابد [۲۳]. همچنین تغییر شکل پلاستیک موضعی پیوندهای بین ذرات و ماتریس در پی جدایی ذره از ماتریس خود یک عامل جذب انرژی است [۳].

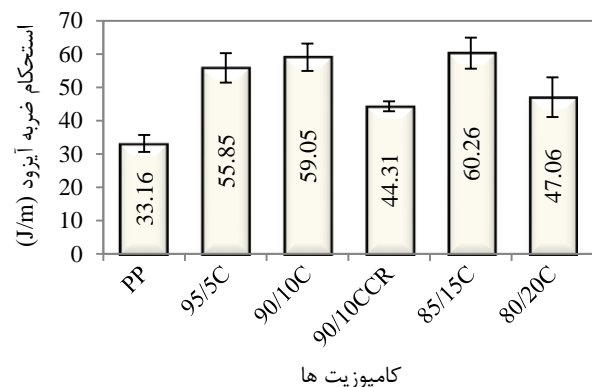
در واقع در کرنش‌های کم، ذرات به ماتریس پلی‌پروپیلن متصل باقی می‌مانند، اما در کرنش بالاتر ذرات جدا می‌شوند و این منجر به حفره‌زایی و تغییر حالت تنش پیوندهای اطراف ذرات به حالت تنش سه محوری می‌شود و تسلیم شدن برشی پلیمر را به همراه دارد و انتشار ترک از طریق برش تا پارگی پیوند در باز شدن ترک اتفاق می‌افتد که از خردشدگی ماتریس جلوگیری می‌کند و اجازه تغییر شکل پلاستیک گسترده را می‌دهد که منجر به افزایش انرژی شکست می‌شود [۲۲، ۱۷، ۱۶، ۸]. استحکام ضربه با افزایش درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم به تدریج افزایش می‌یابد. در حالت شامل ۱۵ درصد وزنی نانوذرات روند رشد استحکام ضربه کم بود و در نهایت در ۲۰ درصد وزنی پرکننده کاهش استحکام ضربه مشاهده شد که همان گونه که تصاویر FESEM نشان دادند احتمالاً به دلیل کلوخه شدن ذرات در درصد‌های بالای پرکننده می‌باشد [۱۶]، زیرا کلوخه‌های بزرگ که به سختی پراکنده می‌شوند، به صورت نقاط تمرکز تنش بزرگ عمل می‌کنند و حفره‌های بزرگی ایجاد می‌کنند که به عنوان بخش‌های شروع کننده رفتار ترک ترد عمل می‌کنند و منجر به گسترش زودتر ترک‌ها و کاهش انرژی ضربه و همچنین کاهش نرمی ماده می‌شوند [۳]. در واقع وقتی کلوخه‌های بزرگ موجود هستند حفره‌هایی که توسط جدایش ایجاد شده‌اند پایدار نیستند و با ملحق شدن به حفره‌های کناری خود، رشد می‌کنند تا اندازه‌ای که شروع ترک اتفاق می‌افتد. تشکیل حجم خالی پایدار در مرتبه اندازه ذره منجر به جذب انرژی بالا توسط تسلیم شدن برشی و در نتیجه استحکام ضربه بالا می‌شود [۱۶، ۸]. در ترکیب‌های شامل ۱۰ درصد وزنی نانوذرات

کاهش کلوخه‌ها به انتشار آسان گروه MA از میان کلوخه‌های ذرات و تأثیر پراکنده‌سازی حاصل از برهم‌کنش یون-دوقطبی از طریق سایت‌های قطبی MA و سایت‌های یونی کربنات کلسیم منسوب می‌شود. در واقع PP-g-MA بر روی سطح کربنات کلسیم قرار می‌گیرد و بخش قطبی آن (MA) به سمت سطح ذرات و بخش غیر قطبی آن (PP) به سمت پلی‌پروپیلن غیرقطبی جهت‌گیری می‌کند؛ این امر افزایش چسبندگی ذرات کربنات کلسیم به ماتریس پلی‌پروپیلن را به همراه دارد [۱۳، ۱۴، ۱۹].

### ۳-۳- تحلیل تجربی خواص مکانیکی ترکیب‌ها

#### ۳-۳-۱- تأثیر نانوذرات کربنات کلسیم بر خواص مکانیکی پلی‌پروپیلن

شکل ۷ نمودار میله‌ای استحکام ضربه آیزود شیاردار نانوکامپوزیت‌های دوتایی پلی‌پروپیلن و نانوذرات کربنات کلسیم را نمایش می‌دهد. برای بررسی تأثیر روکش نانوذرات بر روی خواص مکانیکی ترکیب‌ها در یکی از حالت‌ها از نانوذرات بدون روکش استفاده شد که در جدول با کد CCR ۹۰/۱۰ مشخص شده است. میله‌های خطا در هر ستون از نمودارها، بیشینه میزان انحراف اعداد هر آزمایش از عدد میانگین آن آزمایش را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود در تمامی حالت‌ها افزودن نانوذرات کربنات کلسیم به ماتریس پلی‌پروپیلن افزایش استحکام ضربه پلی‌پروپیلن را به همراه دارد. بالاترین افزایش استحکام ضربه مربوط به ترکیب ۸۵/۱۵C و برابر با ۸۱/۷۲٪ بود.



شکل ۷ استحکام ضربه آیزود شیاردار ترکیب‌های دوتایی پلی‌پروپیلن و نانوذرات کربنات کلسیم در درصد‌های وزنی مختلف کربنات کلسیم

به علاوه این احتمال وجود دارد که در حالتی که ذرات روکش نشده‌اند، جدایش ذرات از ماتریس در تنش‌های کمتر اتفاق افتد که این امر کاهش مدول را نتیجه می‌دهد. در هر حال این تغییر کم نشان می‌دهد که روکش دادن نانوذرات تأثیر چشمگیری در افزایش مدول در مقایسه با حالت بدون روکش ندارد. در ترکیب شامل ۲۰ درصد وزنی نانوذرات نیز مدول روند کاهشی دارد که به تشکیل کلوخه‌ها در این حالت منسوب می‌شود.

### ۳-۳-۲- تأثیر PP-g-MA بر خواص مکانیکی پلی پروپیلن

همان گونه که در شکل ۹ برای ترکیب‌های دوتایی PP-g-MA و PP مشاهده می‌شود با افزایش میزان درصد وزنی PP-g-MA به ماتریس PP استحکام ضربه آن روند صعودی دارد. به طوری که با ۵ درصد وزنی PP-g-MA استحکام ضربه حدود ۳۹٪ و با ۱۰ درصد استحکام ضربه حدود ۵۲٪ افزوده می‌شود. این افزایش می‌تواند ناشی از سازگاری PP استفاده شده در ساخت PP-g-MA با PP ماتریس و ایجاد پیوندهای مناسب بین آنها و تشکیل یک ماتریس یکنواخت باشد. هرچند که PP-g-MA خود به دلیل حضور انیدرید مالئیک در آن ماهیتی ترد دارد و استحکام ضربه آن پایین است، اما ترکیب آن به تنهایی با PP که ماهیتی نرم و کرنش‌پذیر دارد افزایش استحکام ضربه را به همراه دارد. همان گونه که در شکل ۱۰ برای ترکیب‌های دوتایی PP و PP-g-MA مشاهده می‌شود مدول PP-g-MA حدود ۱۲٪ کمتر از PP است که این گواهی بر کم بودن سفتی PP-g-MA نسبت به PP است. ظاهراً افزودن مقدار کم PP-g-MA افزایش مدول ترکیب‌های دوتایی را به همراه دارد که می‌تواند ناشی از ایجاد پیوندهای مناسب بین پلی پروپیلن و PP-g-MA باشد، اما با افزودن درصد‌های وزنی بالاتر PP-g-MA به ماتریس پلی پروپیلن، تأثیر مدول پایین PP-g-MA بر مدول ترکیب‌های دوتایی نمایان می‌شود و کاهش مدول ترکیب را به همراه دارد.

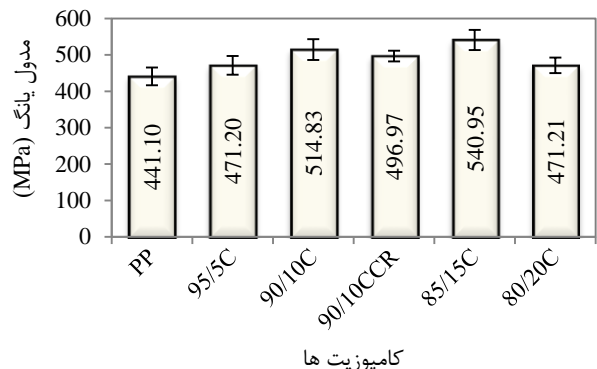
### ۳-۳-۳- تأثیر حضور همزمان نانوذرات کربنات کلسیم و PP-g-MA بر خواص مکانیکی پلی پروپیلن

استحکام ضربه آیزود شیاردار ترکیب‌های سه‌تایی پلی پروپیلن، کربنات کلسیم و PP-g-MA در شکل ۹ مشاهده می‌شود.

کربنات کلسیم مشاهده می‌شود که ذرات روکش داده شده با یک تک لایه اسید استتاریک استحکام ضربه بالاتر از حالت مشابه شامل ذرات بدون روکش ارائه می‌دهد (۴۴/۴۵٪) که نشان دهنده تأثیر روکش مناسب بر پراکندگی بهتر ذرات در ماتریس پلی پروپیلن و در نتیجه جلوگیری از تشکیل نقاط تمرکز تنش بزرگ می‌باشد [۱۶]، زیرا در حالت بدون روکش انرژی آزاد سطح بالا است و برهم‌کنش‌های ذره-ذره بزرگ در این حالت منجر به توزیع ناهمگن پرکننده می‌شود و از طرفی به دلیل بالا بودن چسبندگی ماتریس-ذره مکانیزم جدایش ذره از ماتریس را مختل می‌کند و کاهش تغییر شکل پلاستیک ماتریس را منجر می‌شود که تدری ماده و کاهش انرژی ضربه را به همراه دارد.

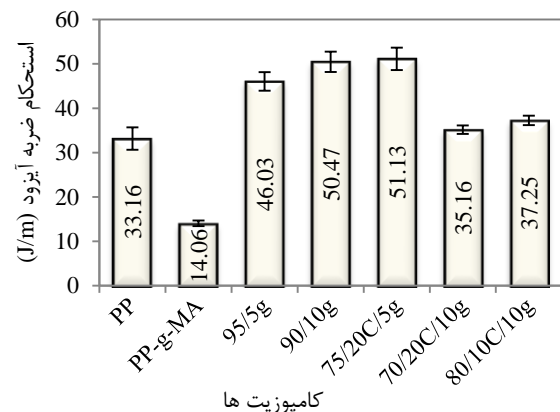
شکل ۸ مدول یانگ کامپوزیت‌های دوتایی پلی پروپیلن و نانوذرات کربنات کلسیم را نمایش می‌دهد. به وضوح مشاهده می‌شود که افزودن نانوذرات صلب به ماتریس پلی پروپیلن افزایش مدول را به همراه دارد که این به دلیل حضور نانوذرات صلب و اینکه جدایش در ناحیه الاستیک در طول تست کشش اتفاق نمی‌افتد، می‌باشد [۱۷، ۸، ۳]. افزایش در مدول‌ها در ناحیه الاستیک پیش از جدایش ذره نشان داد که مقداری چسبندگی بین ذرات و ماتریس در نرخ کرنش کم وجود دارد [۱۶، ۳].

در حالتی که نانوذرات بدون روکش هستند در مقایسه با حالت روکش شده با تک لایه اسید استتاریک، کاهش اندک در مدول حدود ۴/۰۵٪ مشاهده می‌شود که ممکن است از ناسازگاری نانوذرات روکش نشده با ماتریس پلی پروپیلن و پیوندهای ضعیف ذرات با ماتریس در این کرنش‌های کم و کلوخه شدن ذرات ناشی شده باشد.

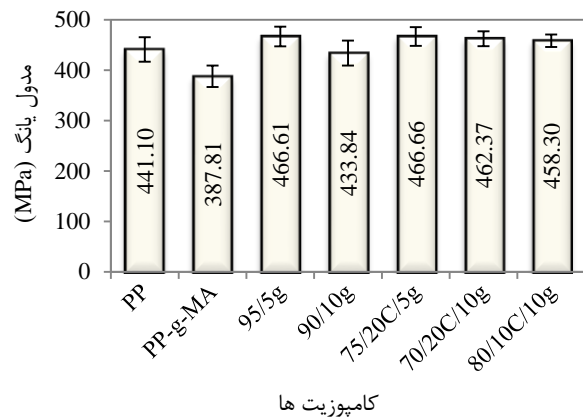


شکل ۸ مدول یانگ ترکیب‌های دوتایی پلی پروپیلن و نانوذرات کربنات کلسیم در درصد‌های وزنی مختلف کربنات کلسیم

حالت‌های سه‌تایی استحکام ضربه بالاتر از حالت PP خالص دارند که می‌تواند ناشی از تأثیر همکاری PP-g-MA و نانوذرات کربنات کلسیم باشد. در ترکیب شامل ۲۰ درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم روکش شده با یک تک لایه اسید استئاریک و ۵ درصد وزنی PP-g-MA، استحکام ضربه نسبت به حالت PP خالص افزایشی حدود ۵۴٪ را نشان می‌دهد. حال آنکه در مقایسه با ترکیب مشابه شامل همان میزان ذرات کربنات کلسیم و فاقد PP-g-MA افزایش استحکام ضربه ماتریس حدود ۱۲٪ می‌باشد. هرچند که در این حالت همانگونه که در بخش ساختار شناسی توضیح داده شد، به دلیل درصد بالای نانوذرات کربنات کلسیم و کم بودن درصد وزنی PP-g-MA کلوخه شدن ذرات وجود دارد، اما به دلیل به وجود آمدن پیوندهای مناسب بین سطح ذرات و ماتریس به دلیل خاصیت سازگار کنندگی PP-g-MA، PP-g-MA به همکاری پوشش تک لایه اسید استئاریک روی ذرات کربنات کلسیم می‌آید و به صورت یک لایه بین وجهی بین ذرات و ماتریس عمل می‌کند و مانع جدایش ذرات و حتی کلوخه‌های بزرگ می‌شود. این امر از تخریب ماده در اثر تمرکز تنش بزرگ اطراف کلوخه‌ها جلوگیری می‌کند و افزایش انرژی ضربه جذب شده در ماده را نتیجه می‌دهد. پیوندهای تشکیل شده بین ذرات و ماتریس نباید زیاد مستحکم باشد که منجر به تشکیل یک ماده سفت و ترد شود و از سویی هم نباید خیلی سست باشد که جدایش سریع ذرات را منجر شود و تخریب ماده را به همراه داشته باشد [۱۹]. به نظر می‌رسد میزان ۵ درصد وزنی PP-g-MA می‌تواند استحکام مناسب پیوند بین ذرات و ماتریس را فراهم سازد. در ترکیب شامل ۲۰ درصد وزنی کربنات کلسیم و ۱۰ درصد وزنی PP-g-MA مشاهده می‌شود که در مقایسه با حالت قبل استحکام ضربه حدود ۴۸٪ کاسته می‌شود. در این حالت اگرچه افزایش درصد وزنی PP-g-MA پراکندگی بهتر ذرات را به همراه دارد، اما با توجه به ماهیت ترد این ماده، این افزایش درصد وزنی باعث کاهش شدید استحکام ضربه ترکیب نسبت به حالت قبل می‌شود. از سویی اتصال بیشتر ذرات به ماتریس و یکپارچگی بیشتر ترکیب را ممکن می‌سازد که خود منجر به رشد سریع‌تر ترک می‌شود. در ترکیب بعدی مقدار ذرات به ۱۰ درصد وزنی کاسته می‌شود، اما میزان PP-g-MA همان ۱۰ درصد وزنی باقی می‌ماند. در این حالت نسبت به حالت قبل افزایش استحکام ضربه مشاهده می‌شود که این



شکل ۹ استحکام ضربه آیزود حالت‌های خالص و ترکیب‌های دوتایی و سه‌تایی پلی‌پروپیلن، PP-g-MA و CaCO<sub>3</sub>



شکل ۱۰ مدول یانگ حالت‌های خالص و ترکیب‌های دوتایی و سه‌تایی پلی‌پروپیلن، PP-g-MA و CaCO<sub>3</sub>

همان گونه که پیشتر توضیح داده شد نانوذرات کربنات کلسیم به صورت نقاط تمرکز تنش کوچک عمل می‌کنند که تحت بار خارجی دچار جدایش از ماتریس می‌شوند و از طریق حفره‌زایی و تسلیم شدن برشی پیوندهای اطراف آنها افزایش استحکام ضربه را ممکن می‌سازند. از طرفی در قسمت قبل مشاهده شد که افزودن PP-g-MA به ماتریس پلی‌پروپیلن در ۵ درصد وزنی به دلیل تشکیل پیوندهای مناسب با ماتریس افزایش ضربه را به همراه دارد، اما در درصدهای وزنی بالاتر به دلیل ماهیت ترد خود که ناشی از درصد بالای انیدرید مالئیک در آن می‌باشد، استحکام ضربه PP را کاهش می‌دهد. با این مقدمه اکنون به بررسی تأثیر حضور هر دو ماده بر روی خواص مکانیکی پلی‌پروپیلن پرداخته می‌شود. به طوری که در شکل ۹ مشاهده می‌شود تمامی

روی نانوذرات کربنات کلسیم برای رسیدن به پوشش تک‌لایه (ظهور فقط یک پیک در منحنی DTG) است.

۴- تصاویر FESEM گرفته شده از سطوح شکسته شده با نیتروژن مایع نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن پر شده با نانوذرات کربنات کلسیم نشان داد که روکش دادن نانوذرات با یک تک‌لایه اسید استئاریک پراکندگی بهتر ذرات در ماتریس را موجب می‌شود. از سویی در ترکیب‌های پر شده با نانوذرات روکش شده، در تمامی درصد‌های وزنی ذرات، پراکندگی خوب ذرات در ماتریس مشاهده می‌شود. البته در ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی به دلیل افزایش تعداد ذرات در واحد حجم ماتریس و کاهش فاصله بین ذرات در تراکم‌های بالاتر اندکی کلوخه‌های ذرات مشاهده می‌شود.

۵- تصاویر FESEM گرفته شده از سطوح شکسته شده با نیتروژن مایع ترکیب‌های سه‌تایی پلی‌پروپیلن، نانوذرات کربنات کلسیم و PP-g-MA نشان می‌دهد که افزایش درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم و کاهش درصد وزنی PP-g-MA باعث کاهش پراکندگی و افزایش کلوخه شدن ذرات می‌شود. حضور PP-g-MA باعث افزایش چسبندگی، پراکندگی و سازگاری نانوذرات کربنات کلسیم با ماتریس پلی‌پروپیلن و کاهش کلوخه شدن ذرات می‌شود. کاهش کلوخه‌ها به انتشار آسان گروه MA از میان کلوخه‌های ذرات و تأثیر پراکنده‌سازی حاصل از برهم‌کنش یون-دوقطبی از طریق سایت‌های قطبی MA و سایت‌های یونی کربنات کلسیم منسوب می‌شود. در واقع PP-g-MA بر روی سطح کربنات کلسیم قرار می‌گیرد و بخش قطبی آن (MA) به سمت سطح ذرات و بخش غیر قطبی آن (PP) به سمت پلی‌پروپیلن غیر قطبی جهت‌گیری می‌کند. این امر افزایش چسبندگی ذرات کربنات کلسیم به ماتریس پلی‌پروپیلن را به همراه دارد.

۶- در ترکیب‌های دوتایی پلی‌پروپیلن/نانوذرات کربنات کلسیم، افزودن نانوذرات کربنات کلسیم افزایش استحکام ضربه ماتریس را به همراه دارد؛ زیرا نانو ذرات کربنات کلسیم به صورت نقاط تمرکز تنش عمل می‌کنند که وقتی ترک به آنجا می‌رسد از مسیر اصلی خود منحرف شده و از حرکت سریع آن جلوگیری می‌شود. از سویی در پی جدایی ذرات از ماتریس، حالت تنش اطراف ذرات به حالت تنش سه‌محوری تغییر می‌کند که تسلیم شدن برشی پلیمر را به همراه دارد. بالاترین استحکام ضربه در ترکیب ۸۵/۱۵C بود که نسبت به حالت PP

افزایش ناشی از کاهش تعداد ذرات در واحد حجم ماده و در نتیجه افزایش فاصله بین ذرات می‌باشد که کاهش تعداد کلوخه‌ها و نقاط تمرکز تنش بزرگ را نتیجه می‌دهد و افزایش انرژی ضربه را ممکن می‌سازد؛ هرچند که در این حالت نیز به دلیل درصد بالای PP-g-MA و ماهیت ترد آن استحکام ضربه افزایش زیادی نسبت به حالت PP خالص نشان نمی‌دهد.

مدول یانگ حالت‌های خالص و ترکیب‌های سه‌تایی پلی‌پروپیلن، نانوذرات کربنات کلسیم و PP-g-MA در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود. همان‌گونه که قبلاً ذکر شد PP-g-MA مدولی کمتر از پلی‌پروپیلن دارد. از طرفی افزودن نانوذرات صلب به ماتریس پلی‌پروپیلن مدول را به میزان زیادی افزایش می‌دهد که در حالت ۸۰/۲۰C به وضوح قابل مشاهده است، اما با همین میزان نانوذرات افزودن PP-g-MA به میزان ۵ و ۱۰ درصد وزنی به ترتیب کاهش مدول را منجر می‌شود که به دلیل افزایش PP-g-MA با مدول کم در ساختار ترکیب است. همچنین در حالت ۸۰/۱۰C/۱۰g به وضوح دیده می‌شود که اگر مقدار PP-g-MA ثابت باشد کاهش مقدار ذرات صلب نیز کاهش مدول را نتیجه می‌دهد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

۱- عمل‌آوری نانوذرات کربنات کلسیم با اسید استئاریک، برهم‌کنش ذره-ذره را کاهش می‌دهد و این منجر به پراکندگی بهتر ذرات در ماتریس پلیمری می‌شود. همچنین چسبندگی پلیمر-ذره نیز کم می‌شود که جدایش می‌تواند به وقوع بپیوندد. به‌علاوه عمل‌آوری سطح نانوذرات کربنات کلسیم، ناسازگاری سطح آب‌دوست و پراثری کربنات کلسیم با سطح کم‌انرژی پلیمرهای آب‌گریز را از بین می‌برد و سازگاری این ذرات با ماتریس‌های پلیمری را افزایش می‌دهد.

۲- آنالیز TGA به دلیل عدم نیاز به آماده‌سازی نمونه و سادگی انجام آزمایش یک شیوه مناسب برای تشخیص ناخالصی‌های آلی سطح کربنات کلسیم و تعیین مقدار بهینه روکش مورد نیاز برای پوشش دادن آن است.

۳- میزان روکش مناسب برای پراکندگی مطلوب نانوذرات در ماتریس پلیمری، متناظر با یک روکش تک‌لایه کامل است، که در این حالت فقط یک پیک در منحنی DTG در دمای تقریباً ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد ظاهر می‌شود. پوشش تک‌لایه کامل معادل با ماگزیمم درصد وزنی پوشش اسید استئاریک بر

مقایسه با ترکیب دوتایی با همان میزان کربنات کلسیم افزایش استحکام ضربه ماتریس حدود ۱۲٪ می‌باشد.

پیوندهای تشکیل شده بین ذرات و ماتریس نباید زیاد مستحکم باشد که منجر به تشکیل یک ماده سفت و ترد شود و از سویی هم نباید خیلی سست باشد که جدایش سریع ذرات را منجر شود و تخریب زودرس ماده را به همراه داشته باشد. به نظر می‌رسد میزان ۵ درصد وزنی PP-g-MA می‌تواند استحکام مناسب پیوند ذرات و ماتریس را فراهم سازد. افزایش درصد وزنی PP-g-MA به بیش از ۵ درصد وزنی به دلیل ماهیت ترد PP-g-MA و ایجاد پیوندهای قوی بین ذرات و ماتریس و ممانعت از حفره‌زایی ذرات، کاهش استحکام ضربه را منجر می‌شود.

در ترکیب‌های سه‌تایی، افزودن PP-g-MA به دلیل مدول پایین‌تر آن و کاهش کربنات کلسیم به دلیل ماهیت صلب آن مدول را کاهش می‌دهد.

## ۵- مراجع

- [1] Costa H.M., Valeria D.R., Marisa C.G., "Analysis of Thermal Properties and Impact Strength of PP/SRT, PP/EPDM and PP/SRT/EPDM Mixtures in Single Screw Extruder", *Polymer Testing*, Vol. 25, No. 4, 2006, pp. 498-503.
- [2] Zabarjad S.M., Sajjadi S.A., Tahani M., "Modification of Fracture Toughness of Isotactic Polypropylene with a Combination of EPR and CaCO<sub>3</sub> Particles", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 175, No. 1, 2006, pp. 446-451.
- [3] Thio Y.S., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M., "Toughening of Isotactic Polypropylene with CaCO<sub>3</sub> Particles", *Polymer*, Vol. 43, No. 13, 2002, pp. 3661-3674.
- [4] Speroni F., Castoldi E., Fabbri P., Casiraghi T., "Mechanisms of Energy Dissipation During Impact in Toughened Polyamides: a SEM Analysis", *Journal of Materials Science*, Vol. 24, No. 6, 1989, pp. 2165-2176.
- [5] Ma C.G., Mai Y.L., Rong M.Z., Ruan W.H., Zhang M.Q., "Phase Structure and Mechanical Properties of Ternary Polypropylene/Elastomer/Nano-CaCO<sub>3</sub> Composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 67, No. 14, 2007, pp. 2997-3005.
- [6] Yang H., Li B., Wang K., Sun T., Wang X., Zhang Q., Fu Q., Dong X., Han C.C., "Rheology and Phase Structure of PP/EPDM/SiO<sub>2</sub> Ternary Composites", *European Polymer Journal*, Vol. 44, No. 1, 2008, pp. 113-123.
- [7] Kiss A., Fekete E., Pukanszky B., "Aggregation of

خالص ۸۱/۷۲٪ افزایش داشت. ترکیب پر شده با نانوذرات کربنات کلسیم بدون روکش در مقایسه با ترکیب شامل ذرات کربنات کلسیم روکش شده با تک لایه اسید استتاریک کاهش استحکام ضربه به میزان ۴۴/۴۵٪ را نشان داد. در درصدهای بالای پرکننده استحکام ضربه به دلیل کلوخه شدن نانوذرات کربنات کلسیم کاهش می‌یابد. روکش دادن ذرات کربنات کلسیم تأثیر مطلوبی بر افزایش استحکام ضربه به دلیل بهبود پراکندگی ذرات داشت.

۷- افزودن نانوذرات صلب به ماتریس پلی‌پروپیلن در ترکیب‌های دوتایی پلی‌پروپیلن/نانوذرات کربنات کلسیم، افزایش مدول را به همراه دارد که این به دلیل حضور نانوذرات صلب و اینکه جدایش در ناحیه الاستیک در طول تست کشش اتفاق نمی‌افتد می‌باشد. در حالتی که نانوذرات بدون روکش هستند در مقایسه با حالت روکش شده با تک لایه اسید استتاریک، کاهش اندک در مدول حدود ۴/۰۵٪ مشاهده می‌شود که ممکن است از ناسازگاری نانوذرات روکش نشده با ماتریس پلی‌پروپیلن و کلوخه شدن و جدایش زودتر ذرات از ماتریس ناشی شود. در هر حال روکش دادن ذرات تأثیر زیادی بر روی مدول نداشت.

۸- در ترکیب‌های دوتایی PP/PP-g-MA افزودن PP-g-MA و افزایش درصد وزنی آن، استحکام ضربه را افزایش داد؛ که از ایجاد پیوندهای مناسب PP موجود در PP-g-MA با PP ماتریس حکایت دارد. خواص کششی در ۵ درصد وزنی PP-g-MA بهبود خوبی نشان می‌دهد که می‌تواند به تشکیل پیوندهای مناسب بین PP-g-MA و ماتریس منسوب شود، اما با افزایش درصد وزنی PP-g-MA، به دلیل افزایش درصد وزنی انیدرید مالئیک در ماتریس کاهش خواص مکانیکی ترکیب نتیجه می‌شود.

۹- تمامی ترکیب‌های سه‌تایی PP/PP-g-MA/CaCO<sub>3</sub> استحکام ضربه بالاتر از PP خالص دارند که می‌تواند ناشی از حضور نانوذرات کربنات کلسیم و فرایند حفره‌زایی آنها و همچنین تأثیر PP-g-MA در ایجاد پیوندهای مناسب بین ذرات کربنات کلسیم و ماتریس پلی‌پروپیلن و جلوگیری از کلوخه شدن ذرات باشد. در ترکیب شامل ۲۰ درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم روکش شده با یک تک لایه اسید استتاریک و ۵ درصد وزنی PP-g-MA استحکام ضربه نسبت به حالت PP خالص افزایشی حدود ۵۴٪ را نشان می‌دهد که در

- [15] Saraeian P., Golzar M., Jafari Amanabadi S.H., Experimental study of the Effect of Nanoclay Modifier on Tensile and Bending Module of Polyamide/ Nano Clay Nanocomposite, *Journal of Modares Mechanical Engineering*, Vol.11, No.3, 2011, pp.85-94.(In Persian)
- [16] Zuiderduin W.C.J., Westzaan C., Hue'tink J., Gaymans R.J., "Toughening of Polypropylene with Calcium Carbonate Particles", *Polymer*, Vol. 44, No. 1, 2003, pp. 261–275.
- [17] Lin Y., Chen H., Chan C.M., Wu J., "The Toughening Mechanism of Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites", *Polymer*, Vol. 51, No. 14, 2010, pp. 3277–3284.
- [18] Lin Y., Chen H., Chan C.M., Wu J., "Effects of Coating Amount and Particle Concentration on the Impact Toughness of Polypropylene/CaCO<sub>3</sub> Nanocomposites", *European Polymer Journal*, Vol. 47, No. 3, 2011, pp. 294–304.
- [19] Renner K., Móczó J., Vörös G., Pukánszky B., "Quantitative Determination of Interfacial Adhesion in Composites with Strong Bonding", *European Polymer Journal*, Vol. 46, No. 10, 2010, pp. 2000–2004.
- [20] Kim D.H., Fasulo P.D., Rodgers W.R., Paul D.R., "Structure and Properties of Polypropylene-Based Nanocomposites: Effect of PP-g-MA to Organoclay Ratio", *Polymer*, Vol. 48, No. 18, 2007, pp. 5308–5323.
- [21] Osman M.A., Suter U.W., "Surface Treatment of Calcite with Fatty Acids: Structure and Properties of the Organic Monolayer", *Chemistry of materials*, Vol. 14, No. 10, 2002, pp. 4408–4415.
- [22] Chan C.M., Wu J., Li J.X., Cheung Y.K., "Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites", *Polymer*, Vol. 43, No. 10, 2002, 2981–2992.
- [23] M. H. Pol, G. H. Liaght, F. Hajiarazi, Experimental investigation of effect of nanoclay on ballistic properties of composites, *Journal of Modares Mechanical Engineering*, Vol.12, No.1, 2012, pp.11-20.(In Persian)
- CaCO<sub>3</sub> Particles in PP Composites: Effect of Surface Coating", *Composites Science and Technology*, Vol. 67, No. 7, 2007, pp. 1574–1583.
- [8] Lin Y., Chen H., Chan C.M., Wu J., "High Impact Toughness Polypropylene/CaCO<sub>3</sub> Nanocomposites and the Toughening Mechanism", *Macromolecules*, Vol. 41, No. 23, 2008, pp. 9204–9213.
- [9] Ling Z., Zhenghua W., Rui H., Liangbin L., Xinyuan Z., "PP/Elastomer/Calcium Carbonate Composites: Effect of Elastomer and Calcium Carbonate Contents on the Deformation and Impact Behavior", *Journal of Materials Science*, Vol. 37, No. 13, 2002, pp. 2615 – 2621.
- [10] Ausias G., Thuillier S., Omne's B., Wiessner S., Pilvin P., "Micromechanical Model of TPE Made of Polypropylene and Rubber Waste", *Polymer*, Vol. 48, No. 11, 2007, pp. 3367–3376.
- [11] Xin Z.X., Zhang Z.X., Pal K., Byeon J.U., Lee S.H., Kim J.K., "Study of Microcellular Injection-Molded Polypropylene/Waste Ground Rubber Tire Powder Blend", *Materials and Design*, Vol. 31, No. 1, 2010, pp. 589–593.
- [12] Awang M., Ismail H., Hazizan M.A., "Polypropylene-Based Blends Containing Waste Tire Dust: Effects of Trans-Polyoctylene Rubber (TOR) and Dynamic Vulcanization", *Polymer Testing*, Vol. 26, No. 1, 2007, pp. 779–787.
- [13] Ersoy O.G., Nugay N., "Combined Effect of the Nature of the Filler and the Compatibilizer on the Weld Line Properties of Filled Blends", *Composites: Part A*, Vol. 38, No. 1, 2007, pp. 162–173.
- Avella M., Cosco S., Di Lorenzo M.L., Di Pace E., [۱۴] Errico M.E., Gentile G., "Nucleation Activity of Nanosized CaCO<sub>3</sub> on Crystallization of Isotactic Polypropylene, in Dependence on Crystal Modification, Particle Shape, and Coating", *European Polymer Journal*, Vol. 42, No. 7, 2006, pp. 1548–1557.