



## تأثیر نانوذرات کربنات کلسیم بر خواص دینامیکی مکانیکی پلی پروپیلن

فرامرز آشنای قاسمی<sup>۱\*</sup>، محمود اسلامی فارسانی<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 ۱۶۷۸۸۱۵۸۱۱، f.a.ghasemi@srttu.edu

**چکیده-** موادی که ترکیبی از میرایی و سفتی بالا دارند در بسیاری از کاربردهای صنعتی مورد توجه هستند. در تحقیق حاضر خواص میرایی و سفتی نانوکامپوزیت‌های پلی پروپیلن/کربنات کلسیم مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور پراکندگی بهتر نانوذرات کربنات کلسیم در ماتریس پلی پروپیلن، نانوذرات اولیه با یک تک‌لایه از اسید استایریک روکش شدند. تمامی ترکیب‌ها شامل ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی از نانوذرات در یک اکسترودر دوپیچه همسوگرد مخلوط شدند و به کمک دستگاه پرس داغ به شکل صفحه، و سپس توسط پانچ پنوماتیک به صورت نمونه‌های کشش استاندارد درآمدند. خواص کششی نمونه‌ها به صورت تجربی بررسی شد. برای بررسی خواص دینامیکی مکانیکی نمونه‌ها از آزمون DMTA استفاده شد و ساختار شناسی ترکیب‌ها نیز به کمک SEM انجام شد. تصاویر SEM پراکندگی مناسب نانوذرات کربنات کلسیم روکش شده با تک‌لایه از اسید استایریک را تأیید کرد. نتایج آزمون کشش نشان داد که با افزایش درصد وزنی نانوذرات، استحکام کششی کاهش، و مدول افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج آزمون DMTA، با افزایش نانوذرات کربنات کلسیم خواص میرایی نمونه‌ها بهبود می‌یابد.

**کلیدواژگان:** پلی پروپیلن، نانوکربنات کلسیم، نانوکامپوزیت، خواص دینامیکی مکانیکی.

## Effect of nano-CaCO<sub>3</sub> on dynamic mechanical properties of Polypropylene

F. Ashenai Ghasemi<sup>1\*</sup>, M. Eslami Farsani<sup>2</sup>

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

2- MSc. Student, Mech. Eng., ShahidRajae Teacher Training Univ., Tehran, Iran.

\* P. O. B. 1678815811 Tehran, Iran. f.a.ghasemi@srttu.edu

**Abstract-** Materials which offer the combination of high damping and stiffness are attractive for many industrial applications. In this work the stiffness and damping properties of Polypropylene/Calcium-Carbonate (PP/CaCO<sub>3</sub>) nanocomposites have been studied. In order to improve the dispersion of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles in polypropylene matrix, nanoparticles were coated by monolayer of stearic acid. All samples containing 5, 10, 20 and 30 wt% nanoparticles were mixed in co-rotating twin screw extruder and were formed into sheet by hot press, then standard tensile specimens were provided by pneumatic punch. Tensile properties of samples were experimentally investigated. To examine dynamic mechanical properties we use DMTA and Morphology of samples was performed by SEM. SEM images showed a suitable dispersion of coated CaCO<sub>3</sub> nanoparticles by monolayer of stearic acid. The results of tensile test showed that with growth of nanoparticles weight percent, tensile strength decreases and young's modulus increases. According to the results of DMTA, damping properties of samples improve with the growth of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles.

**Keywords:** Polypropylene, Nano Calcium Carbonate, Nanocomposite, Dynamic Mechanical Properties.

### ۱- مقدمه

مهمی در بسیاری از مکانهای صنعتی است. پیشرفت و کاربرد مواد با میرایی<sup>۱</sup> بالا یکی از اقدام‌های مستقیم و مؤثر در کنترل ارتعاشات است [۱].

در حوزه‌های مختلف صنعت، حرکات مکانیکی اجزا با شتاب‌های بالا ممکن است باعث بوجود آمدن ارتعاشات نامطلوبی در آن اجزا شود. بنابراین کنترل ارتعاشات موضوع

1. Damping

اندازه فاز تقویت‌کننده کوچک‌تر شود، به دلیل افزایش سطح مشترک بین ماتریس و تقویت‌کننده و همچنین کوچک شدن مراکز تمرکز تنش، خواص مکانیکی و کارایی کامپوزیت افزایش می‌یابد [۸،۷].

نانوپودر، به مجموعه‌ای از ذرات گفته می‌شود که برآیند اضلاع آنها (قطر در صورت کروی بودن و برآیند طول، عرض و ارتفاع در صورت غیر کروی بودن) در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد [۷]. کلسیت<sup>۷</sup> طبیعی زمین یکی از قدیمی‌ترین پودرهای تولید شده است و کربنات کلسیم<sup>۸</sup> رسوب شده تقریباً اولین بار صد سال پیش تولید شد [۹]. ارزان بودن، در دسترس بودن، سبکی، سهولت روکش‌دهی<sup>۹</sup> سطحی، تولید آسان و قابلیت تحمل بار بالای آن از جمله عواملی هستند که باعث کاربرد وسیع این ماده به عنوان تقویت‌کننده شده است [۱۰].

بررسی تأثیر روکش‌دهی سطح نانوذرات کربنات کلسیم بر کلکوخه‌ای شدن آنها در کامپوزیت‌های PP نشان دادند که روکش کردن، انرژی آزاد سطح ذرات و برهم کنش ذره-ذره را به طور قابل توجهی کاهش می‌دهد و پراکندگی را بهتر می‌کند. گزارش شده است که نانوکامپوزیت‌های آماده شده با نانوذرات کربنات کلسیم تک‌لایه روکش شده به دلیل پراکندگی خوب نانوذرات در ماتریس پلیمری، بهترین خواص مکانیکی از قبیل: مدول یانگ، تنش تسلیم و استحکام ضربه را دارند [۱۱-۱۳].

نتایج بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن/کربنات کلسیم نشان دادند که با افزایش نانوذرات، مدول پلی‌پروپیلن افزایش یافته و تنش تسلیم و استحکام کششی آن کاهش می‌یابد [۱۳،۶-۱۵]. در تحقیقی که اخیراً توسط آشنای قاسمی و همکاران صورت گرفت، گزارش شده است که افزایش نانوذرات کربنات کلسیم تا ۱۵ درصد وزنی باعث افزایش مدول پلی‌پروپیلن شده و در درصد‌های بالاتر کاهش مدول را به دنبال دارد [۱۶]. از طرفی نیز مطالعات دیگر گزارش کرده‌اند که افزودن نانوذرات کربنات کلسیم باعث کاهش خواص مکانیکی پلی‌پروپیلن از جمله مدول آرمی شود [۱۷،۱۸].

طبق گزارش نیلسون طبیعت سطح ذرات عامل مهمی در میرایی است. به نظر وی اصلاح سطحی به سه شکل تأثیرگذار

مواد ویسکوالاستیک<sup>۱</sup> با قابلیت بالای میرایی ارتعاش، انتخاب مناسبی در جهت کاهش سطح ارتعاشات به شمار می‌روند، اما از آنجا که در اکثر کاربردهای صنعتی موادی با سفتی<sup>۲</sup> و میرایی بالا مورد توجه هستند، سفتی پایین این مواد استفاده از آنها را در سازه‌های صنعتی محدود کرده است [۲]. بنابراین نیاز به موادی با عملکرد بهتر، سبک، سفت و با خواص میرایی مناسب منجر به طرح این سوال شده است که چگونه می‌توان کارایی مواد میراکننده معمول را بهبود بخشید [۳]؟ با ظهور عرصه فناوری نانو و خواص منحصر به فرد نانو مواد، امکان دستیابی به سفتی و میرایی بالا توسط نانوکامپوزیت‌ها<sup>۳</sup> محقق شده است [۴]. واژه نانوکامپوزیت به کامپوزیتی اطلاق می‌شود که حداقل یکی از ابعاد فاز پراکنده در آن در مقیاس نانو باشد. پلی‌پروپیلن<sup>۴</sup> تنها ماده گرمانرم<sup>۵</sup> پرمصرف در کاربردهای فنی است که می‌تواند توسط هر چهار روش اصلی ساخت: قالب‌گیری، اکستروژن، تولید فیلم و الیاف ساخته شود [۵]. به دلیل فرایندپذیری خوب، خواص مکانیکی مناسب، بازیافت عالی، در دسترس بودن و قیمت پایین، پلی‌پروپیلن کاربردهای وسیعی در لوازم خانگی، صنایع بسته‌بندی و خودرو پیدا کرده است. البته به علت مدول پایین، حساسیت بالا به شکاف و ترک، و استحکام ضربه کم به خصوص در شرایط دشوار مانند دماهای پایین یا نرخ کرنش‌های بالا، کاربرد پلی‌پروپیلن به عنوان ترموپلاستیک مهندسی محدود شده است. بنابراین تلاش برای افزایش چقرمگی<sup>۶</sup> ضربه و مدول پلی‌پروپیلن توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۶]. برای بهبود محدوده کاربردهای پلی‌پروپیلن، شیوه‌های مختلفی وجود دارد که به چهار نوع اصلی تقسیم‌بندی می‌شوند: ۱. پلی‌پروپیلن پر شده با ذرات آلی صلب، ۲. پلی‌پروپیلن پر شده با ذرات معدنی صلب، ۳. پلی‌پروپیلن پر شده با لاستیک و ۴. پلی‌پروپیلن پر شده با ذرات آلی یا معدنی صلب و همچنین لاستیک [۵]. هدف این تحقیق، بهبود خواص پلی‌پروپیلن، با استفاده از ذرات معدنی صلب است. افزودن ذرات مستحکم با مدول الاستیسیته بالا به زمینه نرم و دارای استحکام پایین، ماده‌ای را ایجاد می‌کند که خواصی بینابین زمینه و ذرات پرکننده آن داشته باشد. هر چه

1. Viscoelastic
2. Stiffness
3. Nanocomposites
4. Polypropylene (PP)
5. Thermoplastic
6. Toughness

7. Calcite  
8. Calcium Carbonate (CaCO<sub>3</sub>)  
9. Coating

در دمای  $230^{\circ}\text{C}$  و بار  $2.16\text{ kg}$  با چگالی  $905\text{ kg/m}^3$  محصول شرکت پتروشیمی سایک<sup>۵</sup> عربستان استفاده شد. بنا به گزارش کارخانه این نوع پلی پروپیلن برای تولید محصولات گوناگون توسط قالب گیری تزریقی مناسب است و عمدتاً در تولید قطعات مختلف لوازم خانگی و صنعتی کاربرد دارد. نانوذرات کربنات کلسیم با نشان تجاری CC-R<sup>۶</sup> با چگالی  $2.6-2.7\text{ g/cm}^3$  و میانگین اندازه ذرات  $80\text{ nm}$  و روکش اولیه  $2/76\%$  درصد وزنی اسید استایریک<sup>۷</sup>، از شرکت آمیاپارس وارد وارد کننده نانوذرات از شرکت آمیا<sup>۸</sup> کشور اتریش تهیه شد. اسید استایریک با کد تجاری  $800673$  و خلوص بالاتر از  $99\%$  با چگالی  $0.94\text{ g/cm}^3$  محصول شرکت مرک<sup>۹</sup> آلمان استفاده شد. فرمول شیمیایی اسید استایریک  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$  است.

## ۲-۲- تهیه نانوکامپوزیت ها

برای دستیابی به توزیع<sup>۱۰</sup> و پراکندگی<sup>۱۱</sup> بهتر نانوذرات کربنات کلسیم در ماتریس پلی پروپیلن، نانوذرات اولیه با اسید استایریک روکش داده شدند. ابتدا نانوذرات در محلول آب و اتانول با نسبت  $1:3$  (نانوذرات: آب: اتانول) به مدت  $90$  دقیقه برای خیس خوردن نانوذرات، توسط همزن مغناطیسی هم زده شدند. سپس دما به  $80$  درجه سانتی گراد رسانده شد و مقدار معینی از اسید استایریک حل شده در اتانول، قطره قطره به مخلوط اضافه شد و هم زدن  $90$  دقیقه برای انجام واکنش های سطحی ادامه یافت و در آخر محلول در کوره خشک شد [۱۶]. متغیر درصد وزنی نانوذرات در  $5$  سطح  $0$ ،  $10$ ،  $20$  و  $30$  در نظر گرفته شد. جدول ۱ ترکیب درصد وزنی نمونه ها به همراه علائم اختصاری آنها را نشان می دهد. برای ساخت نمونه ها ابتدا مستر بچی<sup>۱۲</sup> از پلی پروپیلن با  $30$  درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم ساخته شد و سایر نمونه ها از رقیق کردن این مستر بچ با پلی پروپیلن بدست آمدند. پلی پروپیلن خالص و تمامی نانوکامپوزیت ها پس از مخلوط کردن مواد اولیه به صورت فیزیکی، با شرایط ساخت یکسانی و با استفاده از

است: باعث (۱) افزایش یا کاهش کلوخه ای شدن، (۲) افزایش یا کاهش چسبندگی میان پلیمر و ذره و (۳) تغییر ضریب اصطکاک ذره- ذره می شود. بر طبق یافته های او کوچک تر شدن اندازه ذرات با افزایش میرایی و افزایش کلوخه ای شدن همراه است زیرا ذرات کوچک تر برای کمینه کردن انرژی آزاد سامانه تمایل به تشکیل کلوخه پیدا می کنند [۲۰، ۱۹]. مطالعات صورت گرفته در زمینه بررسی تأثیر نانوذرات  $\text{CaCO}_3$  بر خواص دینامیکی مکانیکی<sup>۱</sup> PP، نشان دادند که حضور این نانوذرات، ماتریس را قادر می سازد که یک اندازه مدول بالا را در دماهای متفاوت نگه دارد. با افزایش دما به سمت دمای ذوب، مدول کاهش زیادی پیدا می کند و به سمت مدول PP خالص میل می کند. در این نانوکامپوزیت ها با افزایش دما ضریب میرایی ( $\tan\delta$ ) افزایش می یابد و در دمای انتقال شیشه ای به اوج خود می رسد. افزایش نانوذرات  $\text{CaCO}_3$  باعث افزایش مدول ذخیره و مدول اتلافی، و کاهش موقعیت اوج  $\tan\delta$  (کاهش میرایی) می شود [۲۱، ۱۵]. از طرفی وانگ میرایی سامانه پلی یورتان پر شده با میکا و کربنات کلسیم را توسط آزمون DMA<sup>۲</sup> بررسی کرد و نشان داد که افزودن میکا و کربنات کلسیم ضریب میرایی را افزایش می دهد [۲۲].

در این تحقیق از درصدهای بالای نانوذرات روکش شده با اسید استایریک استفاده شده و همچنین روش ساخت نمونه ها به صورت دو مرحله ای در نظر گرفته شده است. همچنین تأثیر نانوذرات کربنات کلسیم بر خواص کششی با سرعت بالای پلی پروپیلن مانند مدول، استحکام کششی و تنش تسلیم بررسی شد و با توجه به این که پلیمرها در دماهای مختلف رفتاری متفاوت دارند، لذا خواص دینامیکی مکانیکی از جمله مدول ذخیره، مدول اتلافی و ضریب میرایی در دماهای متفاوت و در فرکانس  $1\text{ Hz}$  مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت و دمای انتقال شیشه ای نانوکامپوزیت ها نیز استخراج شد.

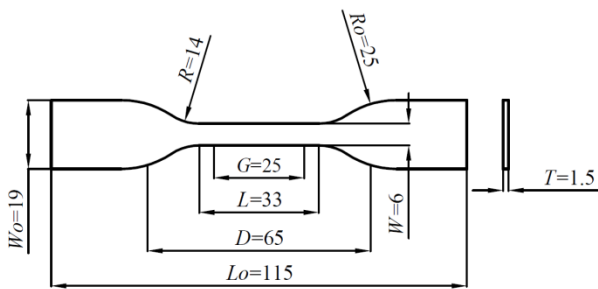
## ۲- تجربی

### ۲-۱- مواد

در این تحقیق از هموپلیمر<sup>۳</sup> پلی پروپیلن با نام تجاری 570P با نرخ جریان مذاب<sup>۴</sup>  $8\text{ g/10min}$  (بر اساس استاندارد D1238

1. Dynamic Mechanical Properties
2. Dynamic Mechanical Analysis
3. Homopolymer
4. Melt Flow Rate (MFR)

5. Sabic
6. Hakuenka CC-R
7. Stearic Acid
8. Shiraishi-Omya
9. MERK
10. Distribution
11. Dispersion
12. Masterbatch



شکل ۱ نمونه آزمون کشش بر اساس استاندارد D638 نوع IV

سرعت حرکت فک متحرک حین انجام آزمایش ۵۰ mm/min تنظیم شد. برای حذف خطاهای احتمالی در حین انجام آزمایش، از هر نانوکامپوزیت ۵ نمونه کشش تهیه شد.

### ۳-۳-۲-۲ آزمون دینامیکی مکانیکی (DMTA)

آزمون‌های دینامیکی مکانیکی به طور گسترده‌ای برای بررسی رفتار پلیمرها استفاده می‌شوند. این آزمون‌ها پاسخ ماده به تنش سینوسی یا دیگر تنش‌های چرخه‌ای<sup>۷</sup> را در دماهای متفاوت اندازه‌گیری می‌کنند و از آنجا که به طور کلی تنش و کرنش هم-فاز نیستند، دو کمیت را می‌توان تعیین کرد: مدول و زاویه فاز<sup>۸</sup>. مدول مختلط<sup>۹</sup>  $E^*$  به صورت رابطه (۱) تعریف می‌شود.

$$E^* = E' + E'' \quad (1)$$

که  $E'$  بخش حقیقی مدول (مدول ذخیره<sup>۱۰</sup>) و  $E''$  بخش موهومی مدول (مدول اتلافی<sup>۱۱</sup>) هستند.  $E''$  عبارتی مربوط به اتلاف انرژی و میرایی است. زاویه  $\delta$  تاخیر زمانی میان تنش و کرنش را بیان می‌کند و توسط نسبتی که تانژانت اتلاف یا ضریب میرایی نامیده می‌شود قابل تعریف است (رابطه (۲)).

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2)$$

$\tan \delta$  نسبت انرژی اتلاف شده به صورت حرارت به بیشینه انرژی ذخیره شده در ماده در طول یک تناوب نوسان و نمایانگر میرایی است [۲۳]. آزمون دینامیکی مکانیکی طبق استاندارد ASTM D4065 برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی در فرکانس ۱ Hz و در حالت خمش سه نقطه‌ای<sup>۱۲</sup> توسط دستگاه تریپتیک ۱۳۲۰۰۰ انجام شد.

دستگاه اکسترودر دو پیچه همسوگرد<sup>۱</sup> مدل ZSK ساخت کشور آلمان با نسبت طول به قطر ۴۰، تهیه شدند. در حین ساخت، سرعت حرکت پیچه‌ها ۲۵۰ rpm با گشتاور ۵۳ Nm تنظیم شد. پیش از اکسترود کردن ترکیبات، مواد اولیه به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در آون<sup>۲</sup> خشک شدند. سپس گرانول‌های هر نمونه توسط پرس داغ به صورت صفحات ۱۵×۱۵×۰.۱۵ cm درآمدند.

### ۳-۲ بررسی خواص

#### ۳-۲-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی یکی از ابزارهای مورد استفاده در فناوری نانو است که با کمک بمباران الکترونی تصاویر اجسامی به کوچکی ۱۰ نانومتر را برای مطالعه تهیه می‌کند. میکروسکوپ الکترونی روبشی با نام وگاتسکن<sup>۴</sup> ساخت کشور چک با ولتاژکاری ۲۰ kV برای بررسی ریزساختار نانوکامپوزیت‌ها، نحوه پراکندگی نانوذرات در زمینه و اندازه‌گیری ابعاد نانوذرات مورد استفاده قرار گرفت.

قبل از قرار دادن نمونه‌ها در میکروسکوپ، ابتدا نمونه‌ها در نیتروژن مایع شکسته شدند. آنگاه برای جلوگیری از تجمع الکترونی و افزایش هدایت الکترونی برای جلوگیری از پالس‌های زائد، سطح شکست نمونه‌ها توسط طلا روکش‌دهی شدند.

#### ۳-۲-۲ آزمون کشش

آزمون کشش برای بررسی مدول، تنش تسلیم و استحکام کششی نمونه‌ها انجام شد. نمونه‌های آزمون کشش بر اساس استاندارد ASTM D638 توسط دستگاه پانچ پنوماتیک آماده شدند (شکل ۱). برای این آزمون از دستگاه زونیک‌رول<sup>۵</sup> مدل Z100 ساخت آلمان استفاده شد.

#### جدول ۱ ترکیب درصد وزنی نمونه‌ها به همراه علائم اختصاری آنها

ردیف	علائم اختصاری	ردیف	علائم اختصاری
۱	100P	۴	80P20C
۲	95P5C	۵	70P30C
۳	90P10C		P: پلی‌پروپیلن، C: کربنات کلسیم

1. Co-Rotating Twin Screw Extruder
2. Oven
3. Scanning Electron Microscopy
4. Vega Tescan
5. Zwick/Roell

6. Dynamic Mechanical Thermal Analysis
7. Cyclic
8. Phase Angle
9. Complex Modulus
10. Storage Modulus
11. Loss Modulus
12. Three Point Bending
13. Tritac 2000

## ۳- نتایج و بحث

۳-۱- ریخت‌شناسی<sup>۱</sup> نمونه‌ها

ریخت‌شناسی نمونه‌ها برای مشاهده توزیع و پراکندگی نانوذرات در ماتریس پلی‌پروپیلن، توسط SEM ارزیابی شد. میانگین اندازه نانوذرات استفاده شده در این تحقیق مطابق گزارش شرکت سازنده ۸۰ نانومتر می‌باشد. برای اثبات این که ذرات نشان داده شده در تصاویر SEM هر کدام نشان دهنده یک و فقط یک ذره مجزا می‌باشند از اندازه‌گذاری نانوذرات بر روی تصویر توسط دستگاه SEM استفاده شد. شکل ۲ صحت اندازه نانوذرات استفاده شده در این تحقیق را نشان می‌دهد.

شکل ۳ تصاویر SEM گرفته شده از سطوح شکسته شده با نیتروژن مایع نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن پر شده با نانوذرات کربنات کلسیم را در درصدهای وزنی مختلف پرکننده با بزرگ‌نمایی ۲۰۰۰ برابر نشان می‌دهد. همان گونه که در تصاویر شکل ۳ مشاهده می‌شود در تمامی درصدهای وزنی پرکننده، ذرات توزیع و پراکندگی مناسبی دارند؛ زیرا روکش‌دهی سطح با اسید استایریک انرژی آزاد سطح پرکننده را به طور قابل توجهی کاهش می‌دهد و باعث کاهش برهم‌کنش ذره-ذره می‌شود و این منجر به پراکندگی بهتر نانوذرات در ماتریس و کاهش کلوخه شدن آنها می‌شود [۱۱-۱۳]. 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 [۸، ۱۴، ۱۸] لذا در حالت پر شده با ۳۰ درصد وزنی (شکل ۳-د) پراکندگی ذرات کمی کاهش می‌یابد و اندکی کلوخه شدن مشاهده می‌شود.

پراکندگی خوب نانوذرات در ماتریس پلی‌پروپیلن می‌تواند خواص مکانیکی و دینامیکی مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها را (حتی در درصدهای پایین پرکننده) به دلیل برهم‌کنش بین ماتریس-ذره، بهبود بخشد و این به علت خواص ذاتی نانوپرکننده‌های معدنی است [۲۱].

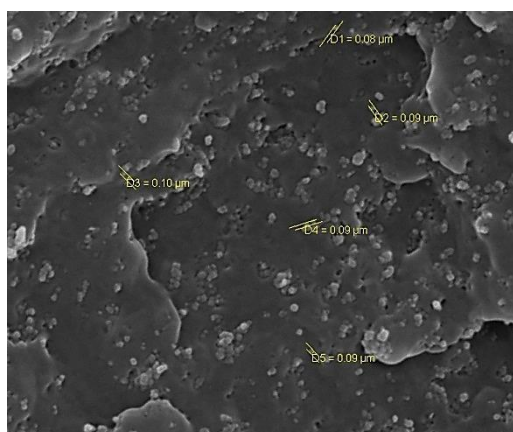
واکنش‌های مربوط به روکش‌دهی نانوذرات به این صورت است که یک مولکول اسید با هر  $\text{Ca}^{2+}$  روی سطح کلسیت بدون در نظر گرفتن حضور آنیون واکنش می‌دهد و زنجیره‌ها به صورت عمودی نسبت به سطح جهت‌گیری می‌کنند

## 1. Morphology

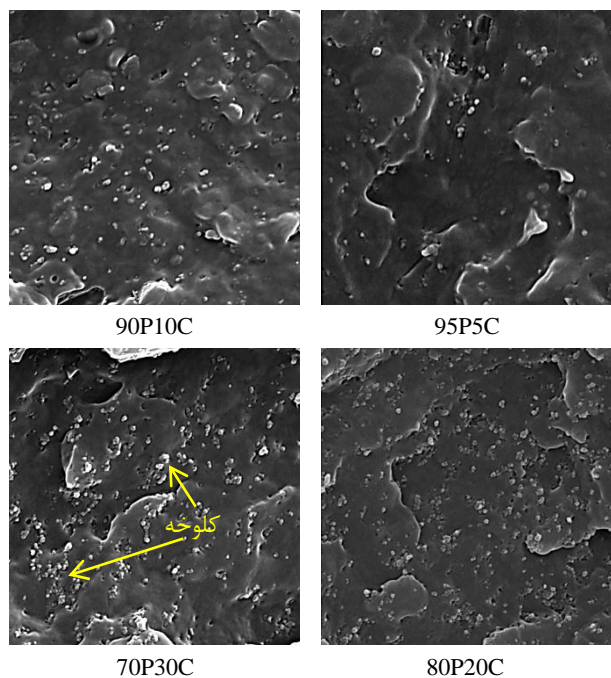
تا بی‌کربنات استئارات کلسیم بدهد [۲۴]. شکل ۴ شکل طرح‌واره چگونگی روکش‌دهی نانوذرات توسط اسید استایریک را نشان می‌دهد.

## ۳-۲- خواص کششی نمونه‌ها

شکل ۵ تنش تسلیم و استحکام کششی نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن و نانوذرات کربنات کلسیم را در مقایسه با پلی-پروپیلن خالص نمایش می‌دهد.



شکل ۲ بررسی صحت اندازه نانوذرات استفاده شده



شکل ۳ تصاویر SEM نانوکامپوزیت‌ها

با توجه به این که هر آزمایش ۵ بار تکرار شده است تا خطاها

موضعی پیوندهای بین ذرات و ماتریس در پی جدایی ذره از ماتریس خود یک عامل جذب انرژی است [۱۷].

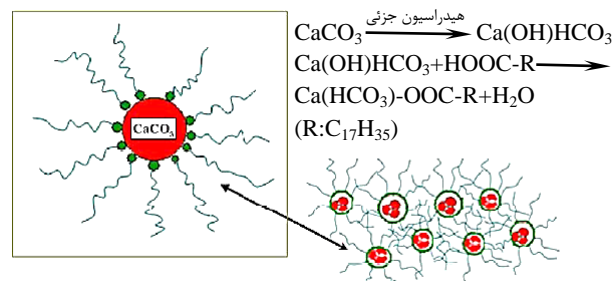
مکانیزم شکست به این صورت گزارش شده است که به دلیل تمرکز تنش، نانوذرات از ماتریس PP جدا می‌شوند و این جدایش باعث تغییر شکل پلاستیک پیوندها می‌شود و هنگامی که تغییر شکل ادامه می‌یابد، یک ترک ریز از طریق آمیختگی حفره‌های مجاور به دلیل شکست تعداد زیادی از پیوندها تشکیل می‌شود و در انتها ریز ترک‌ها به یک ترک بزرگ تبدیل می‌شوند و خرابی در ماده اتفاق می‌افتد [۱۱].

همان گونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، استحکام کششی نهایی ترکیب‌های دوتایی پلی‌پروپیلن و نانوذرات کربنات کلسیم روند کاهشی را با افزایش مقدار پرکننده از خود نشان می‌دهند؛ و این اشاره به چسبندگی ضعیف ذره به ماتریس دارد که اجازه جدایی ذره پیش از تغییر شکل پلاستیک را می‌دهد [۱۸، ۱۷]. تأثیر هسته‌زایی نانوذرات هم که باعث کاهش اندازه گویچه‌ها<sup>۱</sup> می‌شود به طور کلی استحکام کششی نهایی را کاهش می‌دهد، زیرا با کاهش اندازه گویچه‌ها در واقع مرز بین دانه‌ها بیشتر شده و بنابراین حرکت و جدایش آنها از هم ساده‌تر صورت می‌گیرد. با توجه به شکل ۵، با افزایش درصد وزنی نانوذرات یک افزایش جزئی نیز در تنش تسلیم مشاهده می‌شود که از نظر نویسنده به دلیل افزایش سفتی در نمونه‌ها می‌باشد. افزایش تنش تسلیم را می‌توان بر اساس سازوکار چسبندگی- لغزش نیز تفسیر کرد که این سازوکار در قسمت ۳-۳ به تفصیل توضیح داده شده است.

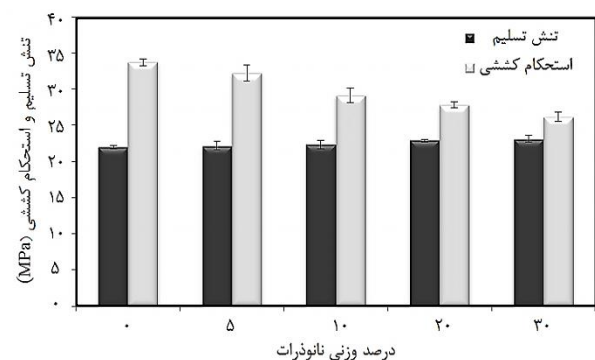
شکل ۶ مدول یانگ کامپوزیت‌های دوتایی پلی‌پروپیلن و نانوذرات کربنات کلسیم را نمایش می‌دهد. به وضوح مشاهده می‌شود که افزودن نانوذرات صلب به ماتریس پلی‌پروپیلن افزایش مدول را به همراه دارد که این به دلیل حضور نانوذرات صلب و این موضوع که جدایش در ناحیه الاستیک در طول آزمون کشش اتفاق نمی‌افتد، می‌باشد [۱۷، ۱۲، ۱۱]. مدول یانگ نانوکامپوزیت حاوی ۳۰ درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم نسبت به پلی‌پروپیلن خالص ۱۷/۹٪ افزایش نشان داد.

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 [۱۸، ۱۷]. ازدیاد طول در شکست با

به حداقل ممکن برسند، لذا میله‌های خطا در هر ستون از نمودارها، حداکثر میزان انحراف اعداد هر آزمایش از عدد میانگین آن آزمایش را نشان می‌دهد.



شکل ۴ طرح‌واره روکش‌دهی نانوذرات



شکل ۵ تنش تسلیم و استحکام کششی نمونه‌ها

با توجه به تحقیقات پیشین افزودن پرکننده‌های سخت مانند نانوخاک رس، نانوذرات معدنی صلب باعث افزایش مدول، که از اندازه‌گیری شیب اولیه منحنی تنش- کرنش بدست می‌آید، می‌شود. عموماً پرکننده‌ها موجب کاهش چشمگیری در مقدار ازدیاد طول در پاره‌گی می‌شوند. علاوه بر آن پرکننده‌ها اغلب باعث کاهش استحکام کششی مواد می‌شوند [۲۶، ۲۵]. قرار دادن پرکننده‌ها در یک ماتریس پلیمری منجر به یک سیستم ناهمگن می‌شود. تحت تأثیر بار خارجی این ناهمگنی‌ها تمرکز تنش تولید می‌کنند. افزودن ذرات پرکننده در واقع ماهیت ماده را از یک جامد کاملاً چگال به یک ماده با حفره‌های شبه‌منظم پر شده تبدیل می‌کند. 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 ذخیره شده تا نقطه شکست افزایش می‌یابد. همچنین تغییر شکل پلاستیک

۱- دانه‌بندی‌های کریستالی که در حین سرد شدن و جامد شدن ماده ایجاد می‌شوند.

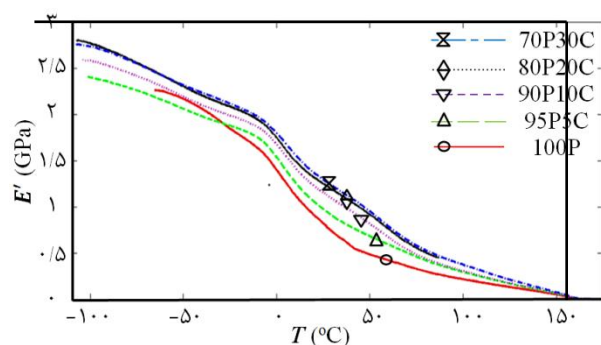


می‌باشد. با افزایش دما به سمت دمای ذوب، مدول به شدت کاهش یافته و به سمت مدول پلی‌پروپیلن خالص میل می‌کند. این پدیده نشان می‌دهد که در دماهای بالا، مدول نانوکامپوزیت‌ها از مدول ذاتی ماتریس پیروی می‌کند. این پدیده در تحقیقات پیشین نیز گزارش شده است [۲۱].

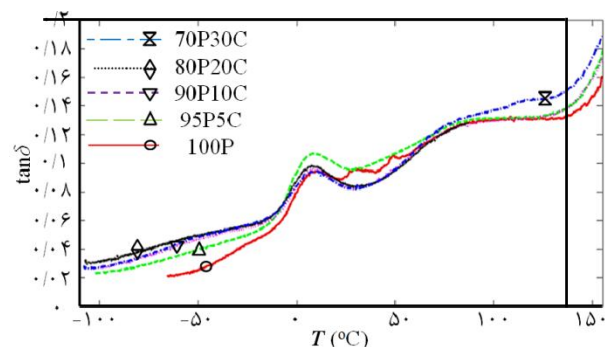
همان گونه که در شکل ۷ مشاهده می‌شود مدول همه نانوکامپوزیت‌ها از پلی‌پروپیلن خالص بیشتر است و با افزایش درصد نانوذرات، مدول نیز افزایش می‌یابد؛ به طوری که نانوکامپوزیت حاوی ۳۰ درصد وزنی از نانوذرات بیشترین مدول را دارد. همچنین حضور نانوذرات کربنات کلسیم باعث پایداری بیشتر مدول در دماهای بالا نسبت به پلی‌پروپیلن خالص شده است [۲۱]. واضح است که همراه با افزایش دما افت مدول پلی‌پروپیلن خالص بیش از نانوکامپوزیت‌هایش است.

نتایج حاصل، تایید کننده نتایج آزمون کشش می‌باشند. با توجه به نتایج آزمون دینامیکی مکانیکی و آزمون کشش در مورد مدول، می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات کربنات کلسیم پرکننده خوبی برای افزایش سفتی پلی‌پروپیلن است.

شکل ۸  $\tan \delta$  (ضریب میرایی) در مقابل دمای پلی‌پروپیلن خالص و نانوکامپوزیت‌های آن را نشان می‌دهد.



شکل ۷ مدول ذخیره در مقابل دمای PP و PP/CaCO<sub>3</sub>



شکل ۸  $\tan \delta$  در مقابل دمای PP و نانوکامپوزیت‌های PP/CaCO<sub>3</sub>

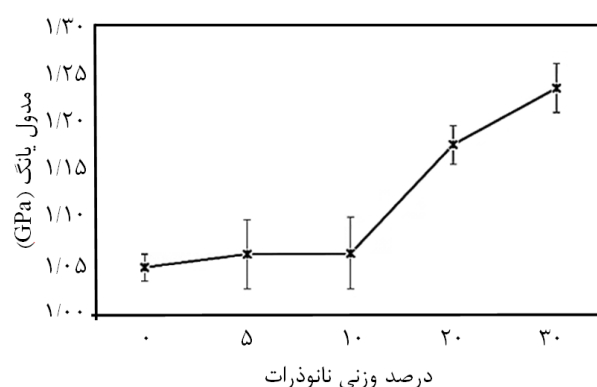
افزایش درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم به تدریج کاسته می‌شود که حاکی از سیر تکاملی فرایند جدایش ذرات از ناحیه تسلیم تا ناحیه باریک شدن است. در درصدهای بالاتر پرکننده تعداد ذرات بیشتری از ماتریس جدا می‌شوند و این امر می‌تواند شکست زودرس ماده را به همراه داشته باشد.

از طرفی ذره می‌تواند به عنوان یک عامل هسته‌زا (جوانه زن) عمل کند و با ایجاد مانع جنبشی حرکت زنجیره‌های پلیمری را کاهش دهد و منجر به تشکیل کریستال‌های کوچک و ناقص شود و در واقع کریستالیتی ماتریس را کاهش دهد. این تبلور درونی می‌تواند در پلیمرها توسط تبلور از سطح ذرات تشکیل شود. لایه متبلور درونی در مورد PP دارای صلیبیت بالاتر و تغییر شکل‌پذیری کمتر هستند که این امر منجر به شروع ترک و انتشار زودتر ترک می‌شود [۱۸].

اطلاعات بدست آمده از آزمون کشش کامپوزیت‌های دوتایی پلی‌پروپیلن و نانوذرات کربنات کلسیم در جدول ۲ مشاهده می‌شود.

جدول ۲ خواص کششی نانوکامپوزیت‌های PP/CaCO<sub>3</sub>

نمونه‌ها	مدول الاستیک (GPa)	تنش تسلیم (MPa)	تنش نهایی (MPa)	کرنش نهایی (%)
100P	۱/۰۴۸۲۲	۲۲/۰۰۴	۳۲/۷۴	۷/۱۴
95P5C	۱/۰۶۲۱۰	۲۲/۱۸۴	۳۲/۲۴	۶/۴۴
90P10C	۱/۰۶۳۴۰	۲۲/۳۳۰	۲۹/۱۶	۵/۴۸
80P20C	۱/۱۷۶۵۴	۲۲/۹۰۲	۲۷/۸۰	۴/۲۲
70P30C	۱/۲۳۵۸۴	۲۳/۱۳۲	۲۶/۱۶	۳/۲۸



شکل ۹ مدول یانگ نمونه‌ها

### ۳-۳- خواص دینامیکی مکانیکی نمونه‌ها

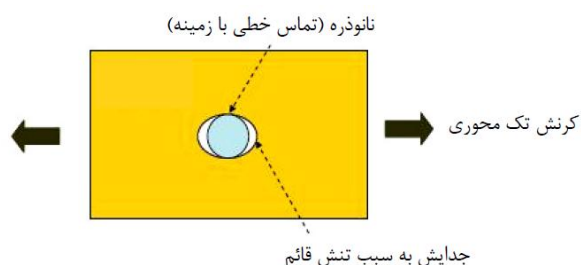
شکل ۷ مدول ذخیره در مقابل دمای پلی‌پروپیلن خالص و نانوکامپوزیت‌های PP/CaCO<sub>3</sub> را نشان می‌دهد. نتایج حاصل نشان دهنده تأثیر غلظت نانوذرات بر روی سفتی نمونه‌ها

میرایی آن می‌شود و افزایش درصد نانوذرات، افزایش میرایی را به دنبال دارد. این نتایج بر اساس سازوکار چسبندگی- لغزش تفسیر می‌شوند. بررسی سازوکار چسبندگی- لغزش در نانومواد با استفاده از معادله‌ای که مقدار انرژی اتلافی در اثر لغزش بین سطحی پرکننده و زمینه،  $\Delta W$  را به دست می‌دهد، امکان‌پذیر است [۲۷]:

$$\Delta W = \int \tau_{cr} \cdot (\delta u) \cdot dS \quad (3)$$

در این معادله  $\tau_{cr}$  تنش برشی بین سطحی بحرانی،  $\delta u$  فاصله لغزش و  $dS$  مساحت فعال و سهیم در لغزش بین سطحی پرکننده است. پروفیل تغییر شکل نمونه در اطراف پرکننده ذره‌ای تحت بار تک محوری در شکل ۱۰ نشان داده شده است. تنش‌های عمودی و برشی به ذره وارد می‌شوند، تنش عمودی منجر به جدایش شدیدی می‌شود. بنابراین تماس زمینه و ذره تماسی خطی خواهد بود.

پراکندگی نانوذرات در زمینه نیز بر انرژی اتلافی و بنابراین بر میرایی تأثیرگذار است، زیرا با کلوخه شدن نانوذرات، مساحت فعال در لغزش بین سطحی کاهش یافته و بنابراین با توجه به معادله (۳) انرژی اتلافی کاهش خواهد یافت [۲۷].



شکل ۱۰ پروفیل تغییر شکل نمونه در اطراف پرکننده ذره‌ای

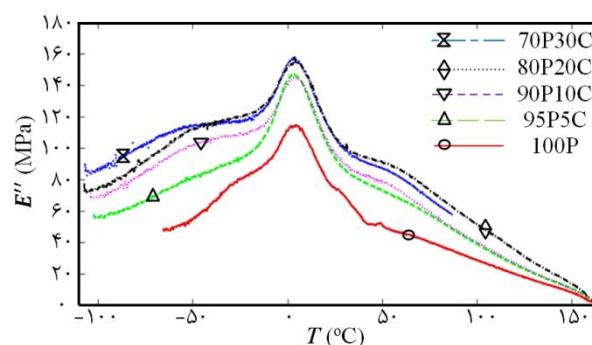
#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق خواص میرایی و سفتی PP و نانوکامپوزیت‌های PP/CaCO<sub>3</sub> مورد بررسی قرار گرفت. نانوذرات اولیه با یک تک‌لایه از اسید استایریک روکش شدند. تمامی ترکیب‌ها در یک اکسترودر دوپیچه همسوگرد مخلوط شدند و به کمک دستگاه پرس داغ به شکل صفحه، و سپس توسط پانچ پنوماتیک به صورت نمونه‌های کشش استاندارد درآمدند. خواص مکانیکی و دینامیکی مکانیکی تمامی نمونه‌ها به صورت تجربی بررسی شدند. ریخت‌شناسی ترکیب‌ها نیز به کمک

فاکتور میرایی ابتدا افزایش یافته تا به بیشینه خود در دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌پروپیلن برسد، سپس کاهش یافته و دوباره به یک حد بیشینه می‌رسد. همان گونه که در شکل ۸ مشاهده می‌شود دمای انتقال شیشه‌ای همه نمونه‌ها بین ۵ تا ۱۵ درجه سانتی‌گراد است. با توجه به شکل ۸ مشاهده می‌شود که با اضافه کردن نانوذرات کربنات کلسیم به ماتریس پلی‌پروپیلن فاکتور میرایی افزایش یافته و با افزایش درصد حضور نانوذرات، میرایی نانوکامپوزیت‌ها نیز بیشتر می‌شود. در دماهای پایین و بالای دمای انتقال شیشه‌ای تأثیر حضور نانوذرات بیشتر است و اختلاف فاکتور میرایی نانوکامپوزیت‌ها از پلی‌پروپیلن خالص بیشتر می‌باشد.

مدول اتلافی پلی‌پروپیلن خالص و نانوکامپوزیت‌های PP/CaCO<sub>3</sub> در مقابل دما در شکل ۹ مشاهده می‌شود. مدول اتلافی نیز با افزایش دما افزایش یافته و در دمای انتقال شیشه‌ای به اوج خود می‌رسد و با افزایش دما به سمت دمای ذوب نانوکامپوزیت‌ها، دوباره کاهش می‌یابد و به سمت مدول اتلافی پلی‌پروپیلن خالص میل می‌کند.

در این نمودار نیز مشاهده می‌شود که حضور نانوذرات کربنات کلسیم باعث پایداری مدول اتلافی پلی‌پروپیلن در دماهای بالا می‌شود؛ و همان گونه که در شکل ۹ آشکار است، افت مدول اتلافی پلی‌پروپیلن خالص در دماهای بالا بیش از نانوکامپوزیت‌هایش می‌باشد. افزودن نانوذرات کربنات کلسیم به ماتریس پلی‌پروپیلن باعث افزایش چشمگیر مدول اتلافی می‌شود. در بین نانوکامپوزیت‌ها نیز مشاهده می‌شود که افزایش درصد وزنی نانوذرات مدول اتلافی را افزایش می‌دهد.



شکل ۹ مدول اتلافی در مقابل دمای PP و PP/CaCO<sub>3</sub>

نتایج حاصل از شکل‌های ۸ و ۹ نشان دادند که افزودن نانوذرات کربنات کلسیم به ماتریس پلی‌پروپیلن باعث افزایش



- 3360-3374.
- [5] M.da Costa H., D.Ramos V., C.G.Rocha M., "Analysis of Thermal Properties and Impact Strength of PP/SRT, PP/EPDM and PP/SRT/EPDM Mixtures in Single Screw Extruder", *Polymer Testing*, No. 25, 2006, pp. 498-503.
- [6] Yang, K., Yamg, Q., Li, G., Sun, Y., Feng, D., "Morphology and Mechanical Properties of Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites", *Materials Letters*, No. 60, 2006, pp. 805-809.
- [7] K. HabibneZhad, Nano Material, Farandish Publisher, Tehran, 2007.(In Persian)
- [8] Kiss A., Fekete E., Pukanszky B., "Aggregation of  $\text{CaCO}_3$  Particles in PP Composites:Effect of Surface Coating", *Composites Science and Technology*, No. 67, 2007, pp. 1574-1583.
- [9] Osman M.A., Suter U.W., "Surface Treatment of Calcite with Fatty Acids: Structure and Properties of the Organic Monolayer", *Chemistry of Materials*, No. 14, 2002, pp. 4408-4415.
- [10] He H., Li K., Wang J., Sun G., Li Y., Wong J., "Study on Thermal and Mechanical Properties of Nano-Calcium Carbonate/Epoxy Composites", *Materials and design*, No. 32, 2011, pp. 4521-4527.
- [11] Lin Y., Chen H., Chan C.M., Wu J., "High Impact Toughness Polypropylene / $\text{CaCO}_3$  Nanocomposites and the Toughening Mechanism", *Macromolecules*, No. 41, 2008, pp. 9204-9213.
- [12] Lin Y., Chen H., Chan C.M., Wu J., "Effects of Coating Amount and Particle Concentration on the Impact Toughness of Polypropylene/ $\text{CaCO}_3$  Nanocomposites", *European polymer journal*, No. 47, 2010, pp. 294-304.
- [13] Zhang Q.X., Yu Z.Z., Xie X.L., Mai Y.W., "Crystallization and Impact Energy of Polypropylene/  $\text{CaCO}_3$  Nanocomposites with Nonionic Modifier", *Polymer*, No. 45, 2004, pp. 5985-5994.
- [14] Chan C.M., Wu J., Li J.X., Cheung Y.K., "Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites", *Polymer*, No. 43, 2002, pp. 2981-2992.
- [15] Liang J.Z., Tang C.Y., Li R.K.Y., Wong T.T., "Mechanical Properties of Polypropylene/ $\text{CaCO}_3$  Composites", *Metals and Materials*, Vol. 4, No. 4, 1998, pp. 616-619.
- [1] F. Ashenai Ghasemi, Gh. Payganeh, M. Rahmani, The effect of stearic acid surface-modified calcium carbonate nanoparticles and PP-g-MA on the mechanical properties of PP/ $\text{CaCO}_3$  /PP-g-MA nanocomposites, *Journal of Modares Mechanical Engineering*, Vol.13, No.4, 2013, pp.139-152.(In Persian)
- [16] Thio Y.S., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M., "Toughening of Isotactic Polypropylene with  $\text{CaCO}_3$  Particles", *Polymer*, No. 43, 2002, pp. 3661-3674.
- SEM انجام شد و در نهایت نتایج زیر بدست آمد:
- ۱- روکش دهی نانوذرات کربنات کلسیم با اسید استایریک منجر به توزیع و پراکندگی مناسب نانوذرات در ماتریس پلیمری می شود.
- ۲- استحکام کششی ترکیب های  $\text{PP/CaCO}_3$  روند کاهشی را با افزایش مقدار پرکننده از خود نشان می دهد و افزودن نانوذرات صلب به ماتریس پلی پروپیلن، افزایش مدول را به همراه دارد به طوری که به ازای استفاده ۳۰ درصد وزنی از نانوذرات، مدول ۱۷/۹ درصد افزایش نسبت به پلی پروپیلن خالص نشان می دهد. ازدیاد طول در شکست هم با افزایش درصد وزنی نانوذرات به تدریج کاسته می شود.
- ۳- با توجه به نتایج آزمون دینامیکی مکانیکی مشاهده شد که مدول همه نانوکامپوزیت ها از پلی پروپیلن خالص بیشتر است و با افزایش درصد نانوذرات، مدول نیز افزایش می یابد.
- ۴- حضور نانوذرات کربنات کلسیم باعث پایداری بیشتر مدول در دماهای بالا نسبت به پلی پروپیلن خالص می شود.
- ۵- نتایج حاصل از آزمون دینامیکی مکانیکی نشان دادند که افزایش درصد نانوذرات، افزایش میرایی را به دنبال دارد، به طوری که مدول اتلافی نانوکامپوزیت های حاوی ۳۰ درصد وزنی نانوذرات نسبت به پلی پروپیلن خالص، افزایش ۴۱/۹۶ درصدی را از خود نشان می دهد. در دماهای پایین و بالای دمای انتقال شیشه ای تأثیر حضور نانوذرات بیشتر است و اختلاف فاکتور میرایی نانوکامپوزیت ها از پلی پروپیلن خالص بیشتر می باشد.
- ۶- حضور نانوذرات کربنات کلسیم باعث پایداری مدول اتلافی پلی پروپیلن در دماهای بالا می شود. افزودن نانوذرات کربنات کلسیم به ماتریس پلی پروپیلن باعث افزایش چشمگیر مدول اتلافی می شود. در بین نانوکامپوزیت ها نیز افزایش درصد وزنی نانوذرات مدول اتلافی را افزایش می دهد.
- ### ۵- مراجع
- [1] Wan D.Q., He B.L., Xiong G.Y., Chen Z., Wang J.C., Yang G.C., "High Damping Capacities of Mg-Cu Based Alloys", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, No. 20, 2010, pp. 448-452.
- [2] Lakes R.S., Chen C.P., "Analysis of High-loss Viscoelastic Composites", *Materials Science*, No. 28, 1993, pp. 4299-4304.
- [3] Remillat C., "Damping Mechanism of Polymers Filled with Elastic Particles", *Mechanics of Materials*, No. 39, 2007, pp. 525-537.
- [4] Dunn M.L., "Viscoelastic Damping of Particle and Fiber Reinforced Composite Materials", *Acoustic Society of America*, Vol. 98, No. 6, 1995, pp.

- [23] Lin Y., Chen H., Chan C.M., Wu J., "Nucleating Effect of Calcium Stearate Coated  $\text{CaCO}_3$  Nanoparticles on Polypropylene", *Journal of Colloid and Interface Science*, No. 354, 2011, pp. 570-576.
- [24] 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)
- [25] E. Lawrenc, Nielsen and Robert , F. Landel, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Iran polymer institute publisher, Tehran, Iran,2010.(In Persian)
- [26] Suhr J., Koratkar N.A., "Energy Dissipation in Carbon Nanotube Composites: a Review", *Material Science*, No. 43, 2008, pp. 4370-4382.
- [17] Zuiderduin W.C.J., Westzaan C., Hue'tink J., Gaymans R.J., "Toughening of Polypropylene with Calcium Carbonate Particles", *Polymer*, No. 44, 2003, pp. 261-275.
- [18] Lee B.L., Nielsen L.E., "Temperature Dependence of the Dynamic Mechanical Properties of Filled Polymers", *Polymer Science: Polymer Physics Edition*, No. 15, 1977, pp. 683-692.
- [19] Lewis T.B., Nielsen L.E., "Dynamic Mechanical Properties of Particulate-Filled Composites", *Applied Polymer Science*, No. 14, 1970, pp. 1449-1471.
- [20] Karamipour S., Ebadi-Dehaghani H., Ashouri D., Mousavian S., "Effect of Nano- $\text{CaCO}_3$  on Rheological and Dynamic Mechanical Properties of Polypropylene: Experiments and Models", *Polymer Testing*, No. 30, 2011, pp. 110-117.
- [21] Wong D.T.H., Williams H.L., "Dynamic Mechanical and Vibration Damping Properties of Polyurethane Composition", *Applied Polymer Science*, No. 28, 1983, pp. 2187-2207.
- [22] Nielsen L., Landel R.F., "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Marcel Dekker: New York; 1994.