مجله مهندسی مکانیک مدرس، بهمن 1394، دوره 15، شماره 11، ص‌ص 225-232

ماهنامه علمی پژوهشی

مهندسی مکانیک مدرس

mme.modares.ac.ir



تحلیل تجربی خواص مکانیکی پلی‌پروپیلن در حضور نانو صفحات گرافن و پلی‌اولفین الاستومر در زمان‌های ساخت متفاوت

فرامرز آشنای قاسمی[1*]، اسماعیل قاسمی[2]، مهدی بصیری[3]

1- دانشیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجائی، تهران
2- استاد، پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران
3- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجائی، تهران
*تهران، صندوق پستی 136-16785، f.a.ghasemi@srttu.edu

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل
دریافت: 22 تیر 1394
پذیرش: 11 شهریور 1394
ارائه در سایت: 06 آبان 1394

کلید واژگان:
نانو کامپوزیت
گرافن
پلی پروپیلن
پلی‌اولفین الاستومر
خواص مکانیکی

چکیده

در این تحقیق اثر نانو صفحات گرافن و پلی‌اولفین الاستومر در زمینه‌ی پلی‌پروپیلن بر خواص مکانیکی در زمان‌های اختلاط متفاوت مورد بررسی قرار گرفته است. روش ساخت نمونه‌ها اختلاط مذاب بود و نمونه‌هایی با 0، 2 و 4 درصد وزنی گرافن، 0، 15 و 30 درصد وزنی الاستومر و زمان اختلاط 8، 12 و 16 دقیقه مورد استفاده قرار گرفت. برای بررسی بهتر خواص مکانیکی آزمایش کشش و ضربه و آنالیز حرارتی DSC و ریزنگار SEM بکار گرفته شد. نتایج حاصل از آزمایش کشش نشان داد که الاستومر موجب کاهش مدول یانگ و استحکام نهایی و افزایش کرنش شکست می‌شود. در حالی‌که افزایش درصد گرافن باعث افزایش مدول و کاهش کرنش شکست شد و اثر قابل توجهی بر استحکام نهایی نداشت. آزمایش ضربه نشان داد که حضور گرافن اثر اندکی بر استحکام ضربه دارد اما الاستومر باعث بهبود چشمگیر استحکام ضربه می‌شود. آنالیز حرارتی نمونه‌ها نشان داد که افزودن گرافن و پلی‌اولفین الاستومر اثر قابل توجهی بر درجه بلورینگی پلی‌پروپیلن ندارند اما گرافن باعث بالا رفتن دمای بلورینگی می‌شود. تصاویر ریزنگار میکروسکوپ الکترونی نشان داد که افزایش زمان اختلاط سبب بهبود پراکندگی گرافن و کاهش اندازه‌ی ذرات الاستومر می‌شود. البته پدیده کلوخه‌شدن گرافن در نمونه‌های شامل گرافن مشاهده شد که با توجه به سطح بسیار بالای گرافن ، روش ساختن نمونه‌ها و درصدهای گرافن در نمونه‌ها دور از انتظار نبود.

Experimental analysis of mechanical properties of polypropylene in presence of graphene nano plates and polyolfine elastomer in different manufacturing times

Faramarz Ashenai Ghasemi[1*], Ismail Ghasemi[2], Mahdi Basiri[1]

1- Faculty of Mechanical Engineering, Shahid Rajaee Teacher Training University, Tehran, Iran
2- Deptartment of Material Science and Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran
*P.O.B. 16785-13, Tehran, Iran, f.a.ghasemi@srttu.edu

ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper
Received 13 July 2015
Accepted 02 September 2015
Available Online 28 October 2015

Keywords:
Nanocomposite
Graphene
Polypropylene
POE
Mechanical properties

ABSTRACT

In this study, effect of adding graphene and poly olefin elastomer (POE) in polypropylene matrix, in various mix times were studied. Method of fabricating samples was melt-blending samples with 0, 2, and 4 %wt of graphene, 0, 15, and 30 %wt of POE, and 8,12, and 16 minute mixing times were used. For better analysis of mechanical properties, tensile and impact tests and DSC, SEM analyses were employed. Results of tensile tests indicated that addition of POE caused reduction of elastic modulus, reduction of tensile strength, good improvement of impact strength and poor improvement of elongation. While presence of graphene caused a good improvement of modulus with no meaningful effect on tensile strength, reduction of elongation and poor improvement of impact strength. DSC analysis of samples showed that graphene and POE has no visible effect on degree of crystallinity but graphen cause temperature of crystallinity increased. SEM observations showed that by increasing mixing time dispersion of grapheme improved. A reduction in the size of POE particles in blending of course agglomerations of grapheme in all samples showed that for the method of fabrication, surface area of graphene and percentage of graphene in samples was not unexpected.

1- مقدمه

کامپوزیت یا مواد مرکب شامل ماده زمینه یا ماتریس و مواد افزودنی (پرکننده‌ها) برای بهبود خواص زمینه می‌باشد. انتخاب ماده پرکننده بستگی به این دارد که هدف ما بهبود چه خواصی در زمینه بوده است، بنابراین انتخاب نوع پرکننده در ابتدا به خواص ذاتی زمینه مربوط است [1]. پلی‌پروپیلن یکی از محصولات پلیمری بسیار مهم است، که به‌طور گسترده‌ای

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

F. Ashenai Ghasemi, I. Ghasemi, M. Basiri, Experimental analysis of mechanical properties of polypropylene in presence of graphene nano plates and polyolfine elastomer in different manufacturing times, *Modares Mechanical Engineering,* Vol. 15, No. 11, pp. 225-232, 2015 (In Persian)

[Downloaded from mme.modares.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.10275940.1394.15.11.32.8]

در صنایع مختلف استفاده می‌شود [2].

برای دهه‌های طولانی پرکننده‌های خاصی مانند دوده و سیلیکا برای بهبود خواص مواد لاستیکی و پلاستیکی، استفاده می‌شده است. اما در دو دهه گذشته، استفاده از مواد در مقیاس نانو شامل خاک رس ورقه‌ای و نانولوله‌های کربنی به‌عنوان پرکننده در مواد پلیمری، بسیار مورد توجه تحقیقات دانشگاهی و صنعتی قرار گرفته است [3]. گرافن یک تک‌لایه از اتم‌های کربن است که به دلیل خواص ویژه‌ی الکتریکی، مکانیکی و حرارتی خود توجهات زیادی را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده است. یکی از بهترین کاربردهای این مواد در نانوکامپوزیت‌های پلیمری است که در آن پرکننده‌های با حداقل یک بعد با مقیاس نانو وجود دارد. نانوکامپوزیت‌های دارای پرکننده ورقه‌ای سیلیکات، از حدود سال 1950 مورد تحقیق قرار گرفته‌اند. با این حال تحقیقات دانشگاهی و صنعتی در مورد نانوکامپوزیت‌ها از حدود چهل سال بعد و توسط محققانی از شرکت تویوتا موتور منتشر شد [4].

پلی‌پروپیلن دومین پلیمر پرکاربرد دنیاست اما استحکام ضربه پایین آن از نقاط ضعف این پلیمر محسوب می‌شود، که کاربرد آن را محدود کرده است [5-7]. بهبود استحکام ضربه و سفتی پلی‌پروپیلن سبب توسعه بسیار زیاد کاربردهای آن می‌شود [8]. با افزودن کوپلیمر اتیلن- اکتین (POE) به پلی- پروپیلن استحکام ضربه آن افزایش، اما مدول یانگ آن کاهش می‌یابد. همچنین POE با PP سازگار بوده و درخشندگی و جلای سطح آن را بهبود می‌بخشد. این کوپلیمر بدلیل وزن ملکولی پایین خود و نیز وجود شاخه‌های زنجیر کوتاه و زنجیر بلند خواص منحصر بفردی دارد و همین ویژگی‌ها سبب شده است که با اصلاح‌کننده‌ها قدیمی ضربه PP مانند اتیلن پروپیلن رابر و اتیلن وینیل استات (EPR1 و EVA2) رقابت کند [9].

در ارتباط با ساخت نانوکامپوزیت‌های پایه پلی‌پروپیلن، روش‌های مختلفی وجود دارد، اما در میان این روش‌ها معمولا از دو روش اختلاط مذاب و روش محلولی استفاده می‌شود. اساس این روش بر وارد کردن زنجیره‌های پلیمر به فضای بین لایه‌های گرافن استوار است. در روش استفاده از حلال، از یک حلال برای حل شدن زمینه استفاده می‌شود. پلی‌پروپیلن نیازمند مقادیر زیاد حلال، نظیر تولئون یا اگزیلین است. حل شدن پلی‌پروپیلن به سختی صورت می‌گیرد و فقط در حلال‌هایی نظیر زایلن در دماهای بالا صورت می‌گیرد که از نقطه نظرکاربرد صنعتی، ایمنی پایینی دارد.

در روش اختلاط ذوبی، پودر خشک پرکننده و پلیمر به‌صورت جامد به درون اکسترودر ریخته می‌شود. این روش برتری‌های مهمی نسبت به روش پیشین دارد. نخست آن‌که به‌دلیل استفاده نکردن از حلال‌های شیمیایی از نظر زیست محیطی بی‌خطر است و دوم این‌که با فرآیندهای ساخت صنعتی نظیر اکسترودر یا تزریق پلاستیک سازگارتر است. در نهایت در این روش می‌توان از پلیمرهایی استفاده کرد که با روش پیشین امکان تولید نانوکامپوزیت از آن‌ها وجود ندارد[11،10].

لیم و همکاران [12] در سال 2009 یک نانو کامپوزیت سه‌تایی بر پایه- ی نایلون6 را بررسی کردند. هدف آن‌ها، دست یافتن به نانوکامپوزیت خاک رس/ نایلون6 با استحکام و سفتی بالا و نیز چقرمگی شکست بالا بود. آن‌ها نانوکامپوزیت مورد نظرشان را با روش اختلاط مذاب و با ترکیب کردن با پلی‌اتیلن اکتین الاستومر پیوندی با مالئیک انیدرید (POE-g-MA) به‌عنوان عامل چقرمه‌کننده ساختند. آن‌ها نشان دادند که نانو خاک رس اثر چندانی بر چقرمگی و افزایش استحکام ضربه کامپزیت ندارد، در عوض الاستومر چقرمگی و استحکام ضربه را به‌طور قابل توجهی افزایش می‌دهد. نتیجه‌ی این پژوهش اثر مثبت استفاده از پلی‌اتیلن اکتین الاستومر پیوندی با مالئیک انیدرید بود. به‌طوری‌که افزایش استحکام ضربه و چقرمگی با حضور پلی‌اتیلن اکتین الاستومر پیوندی با مالئیک انیدرید و بدون حضور آن اختلاف قابل توجهی داشت.

کوشا [13] در سال 2013 ترکیب پلی‌پروپیلن وکوپلیمر اتیلن-اکتن و کاربردهای آن‌ها را مورد مطالعه قرار داد. در این تحقیق مطالعات رئولوژیکی، شکل شناسی و مکانیکی بر روی PP/POE انجام شد. درصدهای استفاده شده برای تهیه ترکیب‌ها، به ترتیب 0، 5، 20، 50، 80 و 100 درصد وزنی از کوپلیمر POE بود. مشاهده شد که با افزودن الاستومر، مدول یانگ پلی- پروپیلن با شیب زیادی کاهش یافته و از 259 در صفر درصد به 6 مگاپاسکال در 100 درصد EOC رسید. نتیجه چقرمگی شبیه به کرنش تا شکست گزارش شد، با این تفاوت که حتی در درصد 100 الاستومر نیز، چقرمگی بیشتر از پلی‌پروپیلن خالص بود. استحکام ضربه کامپوزیت با 50 درصد وزنی الاستومر نیز رشد چشمگیری داشت و استفاده از کوپلیمر یاد شده، بیش از 15 برابر استحکام ضربه پلی‌پروپیلن را افزایش داد.

در سال 2012، پلشیکف و همکاران [14] بر روی خواص مکانیکی، الکتریکی و حرارتی نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/گرافن که با روش بسپارش درجا[3] تولید شده بود، تحقیق کردند. در این‌جا یک پلیمر تک آرایش[4] پلی‌پروپیلن و دو حالت مختلف نانو صفحات گرافن، معمولی و تحت امواج مافوق‌صوت به عنوان پرکننده برای آزمایش آماده شدند. نتایج آزمایشات نشان داد که هر دو روش ساخت باعث بهبود خواص حرارتی و مدول شدند. البته افزایش این خواص در نانو کامپوزیتی که از گرافن تحت امواج صوتی استفاده شده‌بود، بیشتر بود.

شکریه و همکاران [10] در سال 2014، پژوهشی با عنوان ساخت و مشخصه یابی آزمایشی نانوکامپوزیت گرافن/پلی پروپیلن را انجام دادند. در این تحقیق برای غلبه بر مشکل توزیع ذرات نانو، براساس روشی که کالایتزیدو و همکارانش ارائه دادند، پودر پلی‌پروپیلن توسط نانوگرافن پوشش‌دهی اولیه شد. سپس با انجام عملیات اختلاط مذاب و تزریق پلاستیک، قطعات نانوکامپوزیت ساخته‌شد. نانوکامپوزیت گرافن/پلی‌پروپیلن با درصدهای وزنی 0 ، 1/5 و 2 گرافن، به این روش ساخته شده و خواص کششی و ضربه‌ای آن‌ها بررسی شد. عکس‌برداری SEM از نمونه‌های 0/5 و 2 درصد گرافن نشان داد که کلوخه‌های گرافن در نمونه‌های دارای 2 درصد وزنی گرافن، به وضوح قابل مشاهده است. این کلوخه‌شدن منجر به کاهش برهم‌کنش زمینه و گرافن، ایجاد تمرکز تنش و در نتیجه کاهش استحکام نانوکامپوزیت با بالا رفتن میزان درصد نانوذره می‌شود. از بررسی نمودار تنش تسلیم نیز مشاهده شد که تنش تسلیم تا 0/5 درصد وزنی گرافن رشدنمود. سپس این نمودار شیب منفی پیدا کرد و در 2 درصد وزنی گرافن تنش تسلیم نانوکامپوزیت از تنش تسلیم زمینه نیز کمتر شد. با بررسی نمودار مدول یانگ و استحکام ضربه نتیجه‌ای کاملا مشابه با تنش تسلیم حاصل شد. البته افت استحکام ضربه نانوکامپوزیت با 2 درصد گرافن نسبت به زمینه قابل توجه بود که می‌توان عامل آن را در کلوخه‌شدن ذرات و در نتیجه ایجاد تمرکز تنش شدید در قطعه دانست.

با توجه به روش‌های ساخت شرح داده شده و معایب و مزایای هریک در

1- Ethylene propylene rubbers
2- Ethylene vinyl acetate

3- In situ polymerization
4- Isotactic

[Downloaded from mme.modares.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.10275940.1394.15.11.32.8]

این تحقیق برای ساخت نانوکامپوزیت گرافن/ پلی پروپیلن و نیز کامپوزیت پلی‌اولفین الاستومر/ پلی‌پروپیلن از روش اختلاط مذاب در دستگاه مخلوط کن داخلی استفاده شد. برای تعیین درصد پرکننده‌ها و نیز زمان های اختلاط از طراحی آزمایش مدل باکس-بنکن استفاده شد. سپس نمونه‌ها در درصدهای وزنی 0 و 2 و 4 گرافن و نیز 0 و 15 و 30 برای الاستومر و در زمان‌های 8 و 12 و 16 دقیقه‌ی مخلوط شدن، ساخته شدند. بنابراین زمان اختلاط در سه سطح به عنوان یک عامل تاثیر گذار درنظر گرفته شد. خواص کششی و ضربه نمونه ها بررسی شد و نتایج حاصل با توجه به مشاهدات مورفولوژیکی و آزمون‌های گرمایی مورد بحث بررسی قرار گرفت.

2- مطالعات آزمایشگاهی

2-1- مواد اولیه

در این تحقیق از هموپلیمر پلی‌پروپیلن با نام تجاری HP500H محصول شرکت پتروشیمی اراک با شاخص جریان مذاب 1.8 gr/10 min (ASTMD1238) و چگالی $0/9 g/cm^3$ استفاده شد. ماده POE مورد استفاده در این تحقیق از نوع تافمر[1] D640 ساخت شرکت میتسویی[2] ژاپن است. همچنین از نانو صفحات گرافن با نام تجاری xGnP و از نوع C750 تولید شرکت ایکس-جی ساینس[3] آمریکا استفاده شده است. براساس اطلاعات داده شده توسط شرکت سازنده، قطر صفحات کمتر از 2 میکرومتر و ضخامت متوسط آن‌ها چند نانومتر است.

2-2-تهیه نمونه‌ها

برای ساخت نمونه‌ها، از روش اختلاط مذاب استفاده شد. ابتدا درصدهای مختلف یک نمونه در دستگاه مخلوط کن داخلی، در حالت مذاب و دمای 180 درجه سانتی‌گراد و دور چرخانه 60 دور بر دقیقه با هم مخلوط شد. نام این دستگاه ایپی میکسر[4] و ساخت ایران بود. سپس با استفاده از پرس داغ نمونه‌های آزمون کشش و ضربه آماده شدند. نمونه‌ها در دمای 220 درجه سانتی‌گراد و فشار 25 اتمسفر مورد پرس قرار گرفتند.

درصد وزنی نانوصفحات گرافن تا 4 درصد وزنی نمونه، درصد وزنی پلی‌اولفین الاستومر تا 30 درصد وزنی نمونه و زمان اختلاط بین 8 تا 16 دقیقه تعیین شد. این اساس متغیر درصد وزنی نانوصفحات گرافن در 3 سطح 0 ، 2 و 4، متغیر درصد وزنی الاستومر در سه سطح 0، 15 و 30 و نیز زمان اختلاط در سه وضعیت 8، 12 و 16 دقیقه انتخاب شد. برای مثال یک نمونه شامل 2 درصد وزنی گرافن، 98 درصد وزنی پلی‌پروپیلن و زمان اختلاط 8 دقیقه است.پس از اختلاط مذاب ترکیبات در مخلوط کن داخلی با استفاده از پرس داغ نمونه‌های آزمون کشش و ضربه ساخته شدند.

2-3- آزمون‌ها و روش‌ها

برای بررسی خواص حرارتی نانوکامپوزیت و اثر افزودن پرکننده‌ها بر دمای ذوب و دمای کریستالینگی، آنالیز حرارتی به روش گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) انجام شد. آنالیز حرارتی نمونه‌ها با استاندارد ASTM D3417 انجام شد. دستگاه مورد استفاده از شرکت متلر تولدو مدل DSC 1 ساخت کشور سوئیس بود. براساس استاندارد ذکر شده ابتدا باید قطعاتی با وزنی بین 5 تا 10 میلی گرم ودقتی برابر با 10 میکروگرم آماده شود. سپس برای جلوگیری از اکسیداسیون از جریان گاز نیتروژن استفاده شد. سرعت انجام آزمایش برابر20 درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انتخاب شد.

روند انجام آزمایش به‌صورت سه مرحله‌ای و رفت و برگشتی اختیار شد. ابتدا دمای نمونه‌ها از دمای محیط تا دمای 200 درجه سانتی‌گراد با نرخ 20℃/min افزایش یافت[5]. سپس برای از بین بردن تاریخچه حرارتی و تنشی به مدت 5 دقیقه در این دما نگه داشته شدند. در مرحله دوم نمونه‌ها از دمای 200 درجه سانتی‌گراد تا دمای محیط با نرخ 20℃/min کاهش یافت[6]. در مرحله سوم دوباره نمونه‌ها از دمای محیط تا دمای 200 درجه سانتی‌گراد با سرعت 20℃/min حرارت داده شدند. این آزمایش توسط دستگاه متلر تولدو انجام شد.

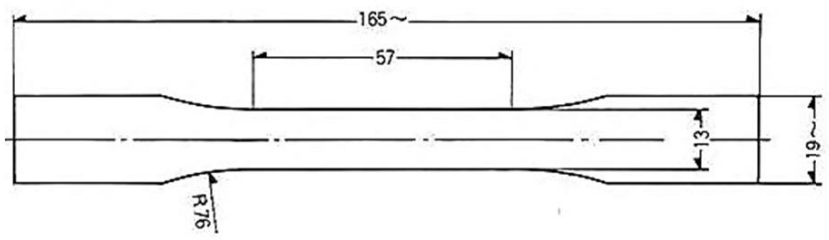
از میکروسکوپ الکترونی روبشی نام وگا تسکن ساخت کشور چک با ولتاژ کاری 20KV و جریان 3-2/5 آمپر جهت شناسایی فازهای پلیمر زمینه و پلی اولفین الاستومر، نحوه‌ی توزیع و پراکندگی نانو صفحات گرافن، اثر افزودن پلی اولفین الاستومر بر پراکندگی نانو صفحات و میزان از هم باز شدن صفحات گرافن استفاده شد.

برای انجام بهتر این آنالیز، سطح شکست در دمای پایین انتخاب شد. به این منظور ابتدا نمونه‌ها در نیتروژن مایع که دمایی برابر با 77 درجه کلوین یا 198/5- درجه سانتی‌گراد دارد، برای یک دقیقه غوطه‌ور شده و سپس شکسته شدند. برای جلوگیری از تجمع الکترونی و افزایش هدایت الکترونی برای جلوگیری از پالس‌های زائد، سطح شکست نمونه‌ها توسط طلا به ضخامت حدود 15 نانومتر روکش‌دهی شدند.

آزمون کشش براساس استاندارد ASTM D638 بود. ابعاد نمونه مورد نظر در شکل 1 مشاهده می‌شود. برای این آزمون از دستگاه زوییک مدل Z100 ساخت آلمان استفاده شد در این آزمایش سرعت سرعت کشش 5mm/min تنظیم شد. برای حذف خطاهای احتمالی در حین انجام آزمایش، متوسط سه بار آزمایش برای هر نمونه گزارش شد.

آزمون ضربه طبق استاندارد ASTM D256 توسط دستگاه زوییک مدل ML2953 ساخت کشور آلمان با وزنه 2 ژول و در دمای اتاق انجام شد.

در شکل 2 و 3 دستگاه‌های مورد استفاده برای تست کشش و ضربه و در شکل 4 نمونه‌های تولید شده برای این دو آزمون مشاهده می‌شود.



شکل 1 ابعاد نمونه‌های تست کشش براساس ASTM D638



شکل 2 دستگاه کشش Zwick/Roell

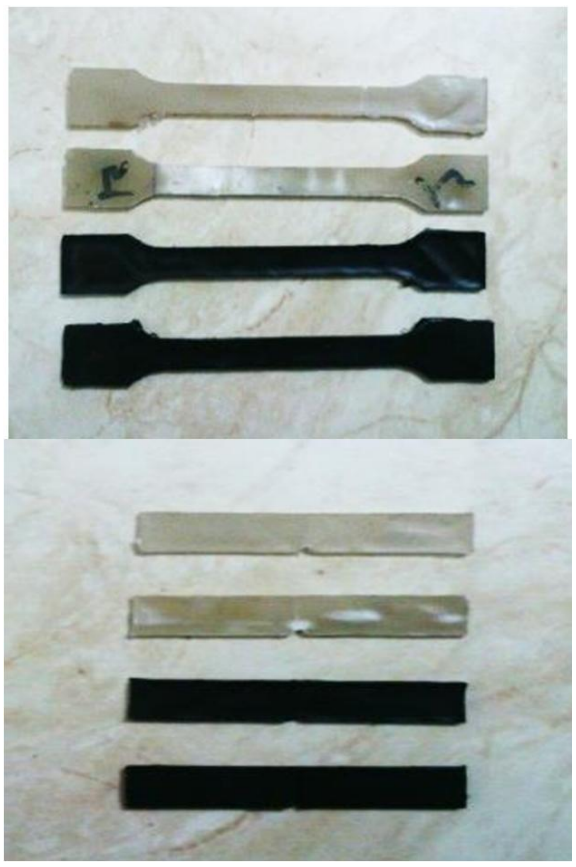
1- Tafmer
2- Mitsui Chemicals
3- XG Sciences
4- IPPIMIXER

5- Heating
6- Cooling

[Downloaded from mme.modares.ac.ir on 2024-03-29]
[DOR: 20.1001.1.10275940.1394.15.11.32.8]



شکل 3 تصویر دستگاه آزمون ضربه



شکل 4 نمونه‌های تولید شده برای تست کشش و ضربه

3- بررسی و تحلیل نتایج

3-1- آنالیز حرارتی

با استفاده از آنالیز حرارتی می‌توان T_m (دمای ذوب)، T_c (دمای تبلور)، ΔH_m (انتالپی ذوب)، ΔH_c (انتالپی تبلور) و X_c (درجه بلورینگی) را بدست آورد. T_m از پیک مرحله‌ی گرمایش مجدد و T_c از پیک مرحله‌ی سرمایش بدست می‌آیند.

در جدول 1 درجه بلورینگی هر نانوکامپوزیت و درصد تغییرات درجه بلورینگی براساس درجه بلورینگی پلی پروپیلن خالص مشاهده می‌شود. حرف G نشان دهنده‌ی درصد گرافن، حرف *T* زمان و E الاستومر است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود افزودن گرافن به زمینه سبب کاهش درجه بلورینگی، در حد بسیار کمی می‌شود. این رفتار گرافن را می‌توان به ممانعت حرکت زنجیر ها که ناشی از برهمکنش صفحات گرافن با زنجیرهای پلی پروپیلن می باشد و خاصیت هسته‌سازی گرافن نسبت داد [16،15]. البته با توجه به بازه تغییرات می‌توان نتیجه گرفت که افزودن 2 درصد گرافن تأثیر چندانی در درجه بلورینگی نانوکامپوزیت ندارد [17].

جدول 1 نتایج بدست آمده از آزمون DSC و محاسبه درجه بلورینگی

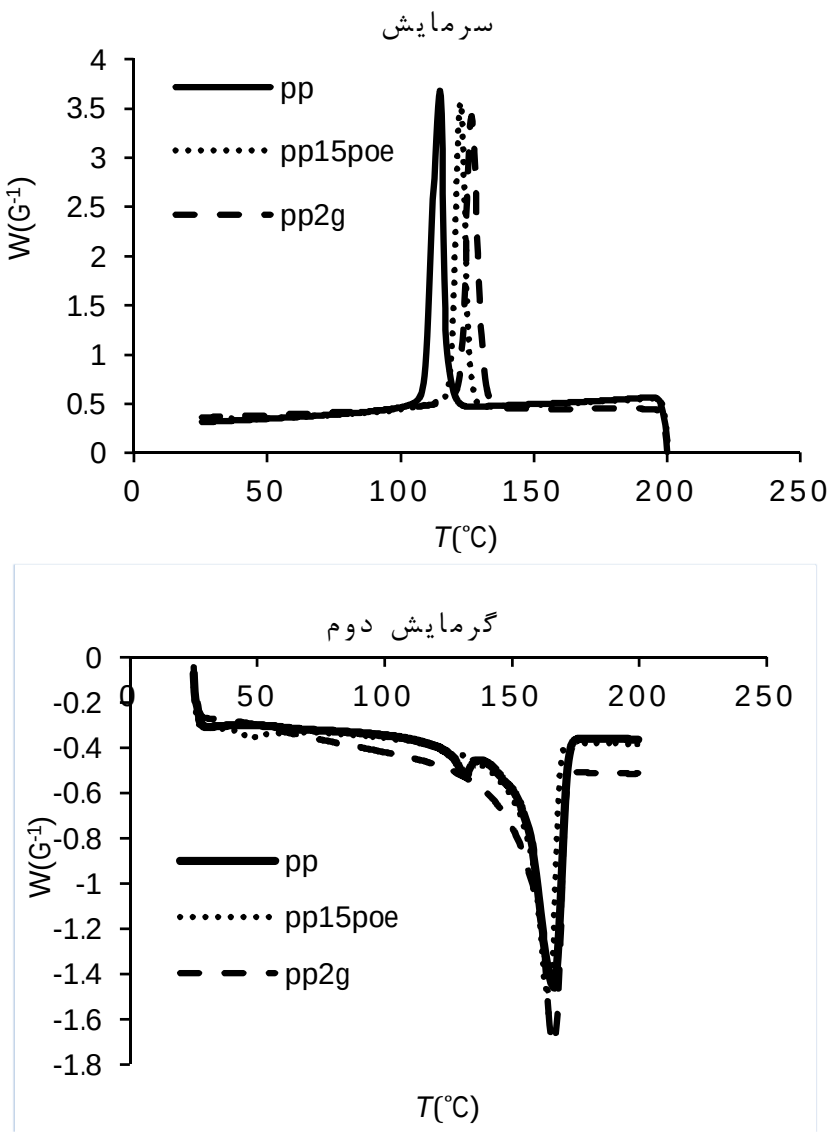
نمونه‌ها	مرحله دوم گرمایش				مرحله سرمایش	
	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c(%)	ΔX_c (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
Neat PP	163/98	112/16	53/66	-	114/73	107/59
2G16T	164/76	108/48	52/96	-1/3	127/21	100/51
15E16T	162/97	96/57	54/35	+1/8	122/86	91/73

حضور 2 درصد گرافن دمای بلورینگی را از 114 به 127 درجه سانتی‌گراد (11/4%) افزایش می‌دهد. بالا رفتن دمای بلورینگی را می‌توان ناشی از اثر جوانه‌زنی صفحات گرافن دانست. تغییر در نحوه بلورینگی مواد در مجاورت مواد هسته ساز به شکل هندسی ذرات نیز وابسته است. ذراتی که به شکل صفحه‌ای هستند مانند خاک‌رس و تالک کارایی جوانه زنی بالاتری را دارند (شکل 5). صفحات گرافن نیز این قابلیت را به خوبی نشان می دهند که افزایش دمای بلورینگی موید این مطلب می‌باشد کارایی هسته‌سازی بالاتری دارند.

همان‌گونه که از شکل 5 نتیجه گرفته می‌شود حضور گرافن و الاستومر اثر قابل توجهی بر دمای ذوب ندارد. حضور گرافن سبب کاهش آنتالپی ذوب می‌شود و حضور الاستومر در آنتالپی ذوب نیز اثر زیادی ندارد.

3-2- ریخت شناسی ترکیبات

تصاویر ریزنگار SEM نشان داد که با افزایش زمان اختلاط ذرات پلی‌اولفین الاستومر دارای ابعاد کوچکتری می‌شوند. که نشان‌دهنده‌ی پخش بهتر پلی اولفین الاستومر در زمینه‌ی پلی پروپیلن است. بنابراین اثرگذاری این پرکننده بر استحکام ضربه می‌تواند بهبود یابد. در شکل 6 و 7 تصاویر ریزنگار



شکل 5 دمانگاشت DSC برای سرمایش و گرمایش دوم سه عدد از نمونه‌ها

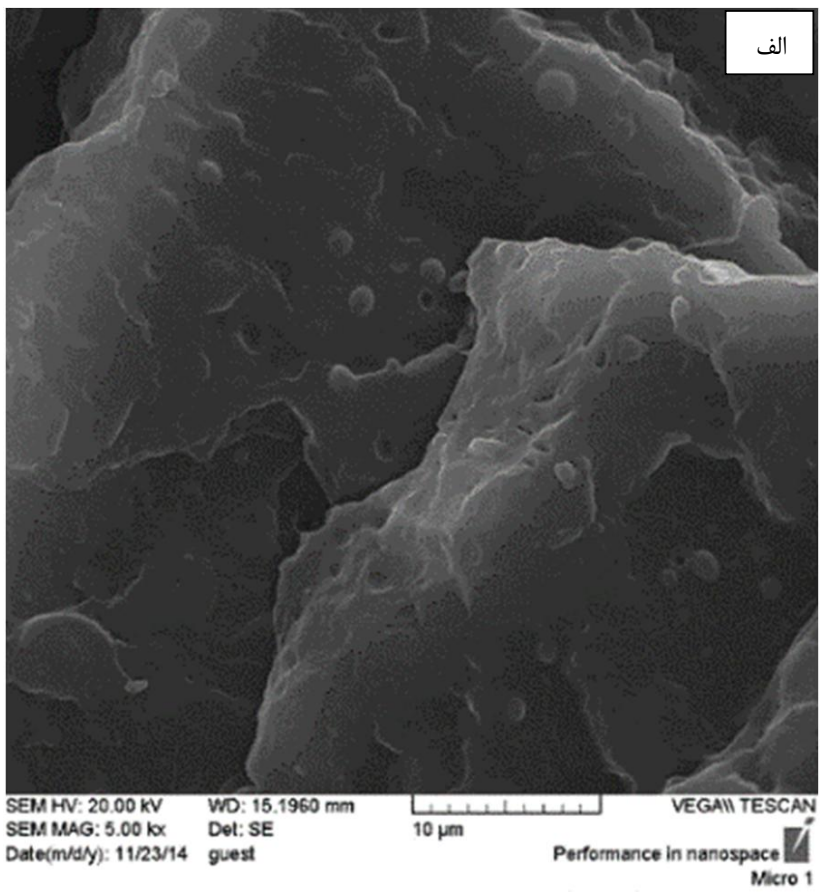
[Downloaded from mme.modares.ac.ir on 2024-03-29]

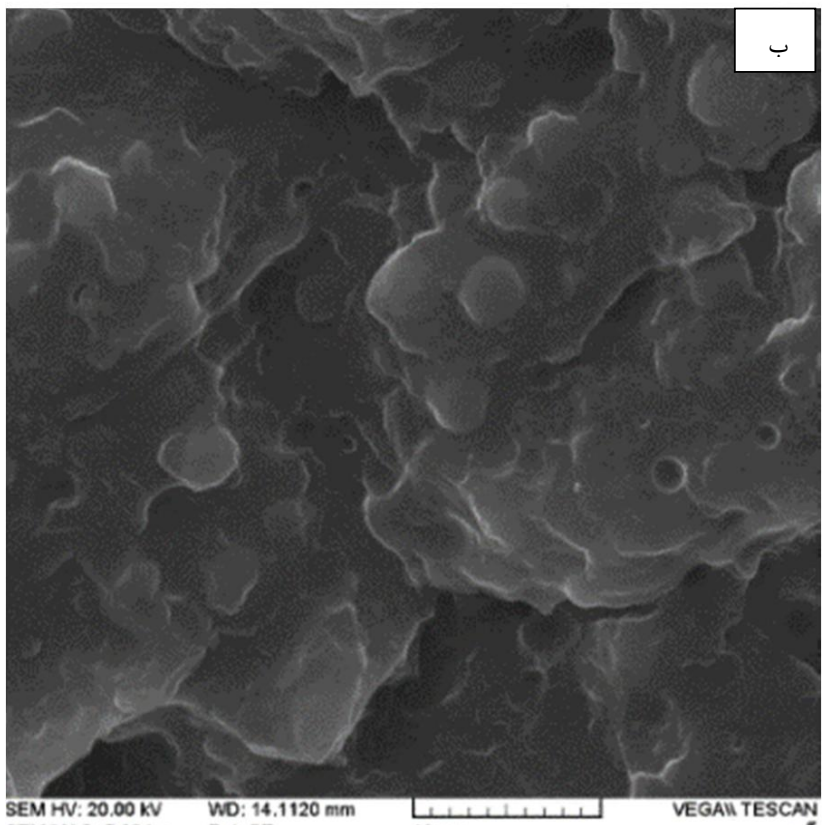
[DOR: 20.1001.1.10275940.1394.15.11.32.8]

میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه‌های شامل پلی اولفین الاستومر و گرافن مشاهده می‌شود. نمونه‌های شکل 6 تنها شامل پلی اولفین الاستومر در دو زمان اختلاط متفاوت و نمونه‌های شکل 7 تنها شامل نانوصفحات گرافن در دو زمان اختلاط متفاوت را نمایش می‌دهد.

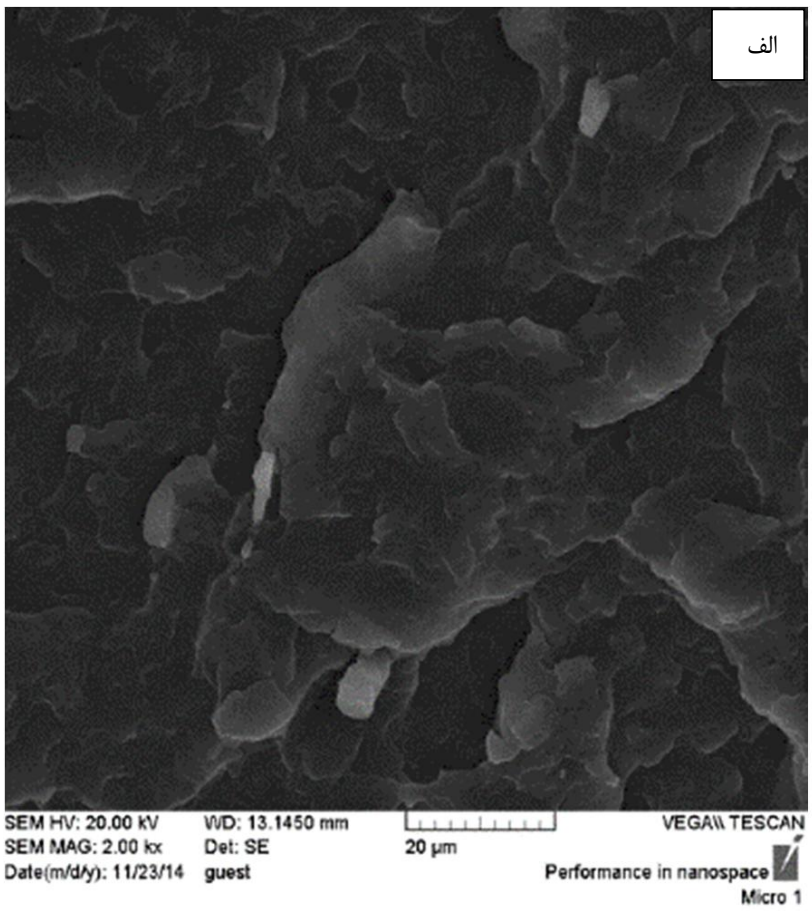
همان‌گونه که در شکل 6 مشخص است با وجود افزایش درصد الاستومر از 15 به 30 درصد وزنی اما با افزایش زمان اختلاط از 8 به 16 دقیقه ابعاد ذرات در زمینه کوچکتر می‌شوند.

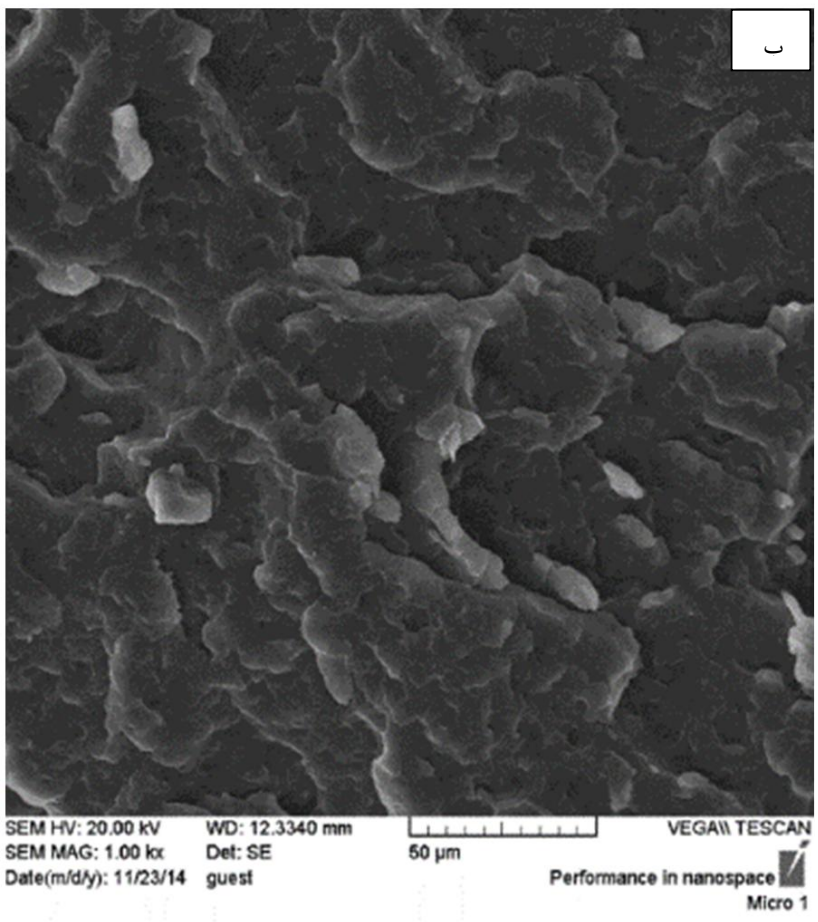
ریزنگار نمونه‌های شامل نانوذرات (شکل7) نیز نشان داد که با وجود افزایش زمان اختلاط همچنان نانوذرات تمایل به کلوخه شدن دارند اما افزایش زمان اختلاط پراکندگی نانوذرات در زمینه را افزایش می‌دهد. شکل 7 برای نمونه‌های دارای 2 درصد وزنی گرافن و زمان اختلاط 8 و 16 دقیقه نشان می‌دهد که افزایش زمان اختلاط سبب بهبود پراکندگی نانوذرات در





شکل 6: تصاویر SEM با بزرگنمایی 5000x برای نمونه‌های الف) 30E16T و ب) 15E8T





شکل 7 SEM نمونه‌های دارای بزرگنمایی 1000x الف) 2G8T و ب) 2G16T

زمینه می شود. روش آماده‌سازی نانوکامپوزیت گرافن تاثیر بسیار مهمی بر نحوه پراکندگی ذرات گرافن دارد و هرگاه از روش‌های پیچیده‌تر برای ساخت کامپوزیت استفاده شود، می‌توان به پراکندگی بهتری از نانوصفحات در زمینه دست یافت [18]. در کار مشابهی که شکریه و همکاران انجام دادند نیز مشخص شد که انتخاب درصدی بالای 1 برای گرافن، سبب ایجاد کلوخگی می‌شود [10].

3-3- خواص کششی

3-3-1- استحکام نهایی در کشش

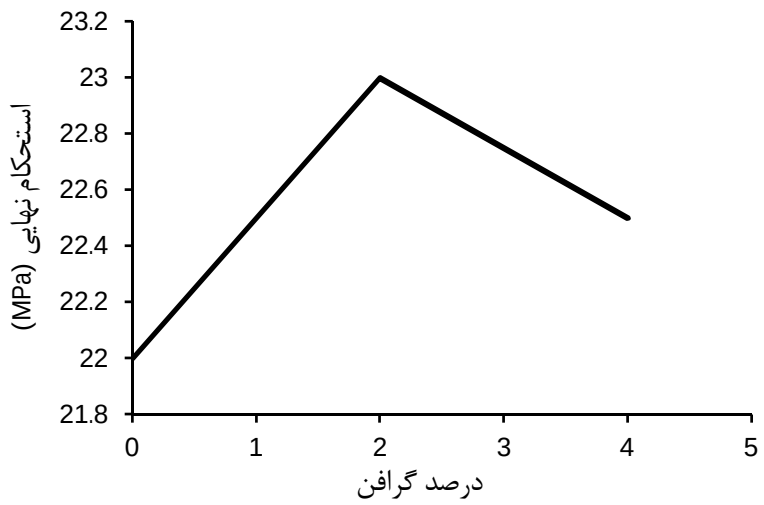
با توجه به نمودار حاصل از نرم افزار مینی‌تب که در شکل 8 مشاهده می‌شود، می‌توان نتایج زیر را بدست آورد:

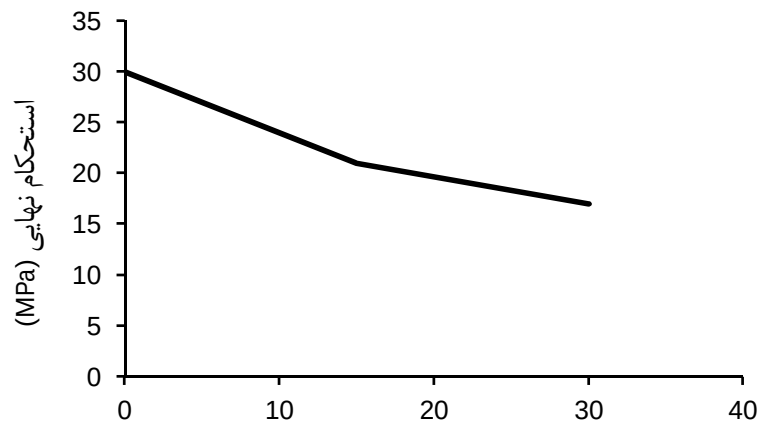
حضور گرافن اثر زیادی بر استحکام نهایی در کشش نداشته و تقریبا مقدار استحکام زمینه بدون تغییر باقی می‌ماند. با توجه به استحکام بسیار

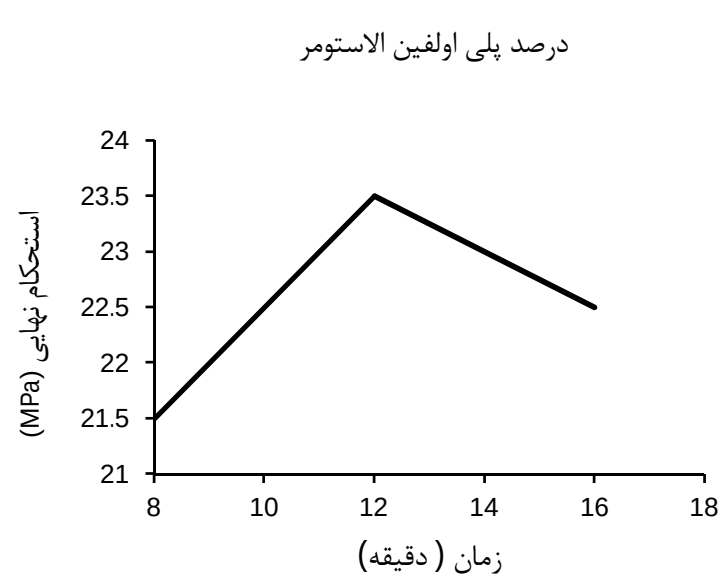
[Downloaded from mme.modares.ac.ir on 2024-03-29]
[DOR: 20.1001.1.10275940.1394.15.11.32.8]

بالای صفحات گرافن، نتیجه حاصل را می‌توان در اثر ایجاد کلوخگی و پراکندگی نامناسب نانوذرات در زمینه دانست. این نظریه با توجه به مشاهده کلوخگی‌ها در عکس‌های SEM نمونه‌هایی که فقط از پرکننده گرافن استفاده شده قابل تایید است. استحکام نهایی بیشتر متاثر از برهم کنش بین نانو ذرات و ماده زمینه می باشد که با پخش خوب تغییرات معنی داری در این برهم‌کنش مشاهده نشد. البته در تحقیقات پیشین نیز نظیر این نتایج مشاهده شده که استحکام نهایی در درصدهای بالای 5 برای گرافن رشد داشته است [19]. در صورتی که پراکندگی نانوذرات مناسب باشد باید استحکام تسلیم افزایش یابد دلیل آن نیز نسبت منظر و مساحت سطح بالای نانو صفحات و کمک به انتقال بار از زمینه به صفحات نانو است. با این وجود با توجه به نوع ساخت و زمینه پلیمر همیشه یک درصد بحرانی وجود دارد که با بالاتر رفتن درصد گرافن از آن درصد خواص مکانیکی، به‌دلیل کلوخه شدن نانوصفحات، کاهش می‌یابند [12].

حضور الاستومر به تنهایی سبب کاهش استحکام نهایی می شود که بدلیل استحکام پایین این پلیمر قابل پیش‌بینی بود [13،12]. نیز آن‌که زمان، اثر قابل توجهی بر استحکام نهایی برای گرافن و الاستومر ندارد.







شکل 8 نمودار اثرات اصلی عوامل در استحکام نهایی (MPa)

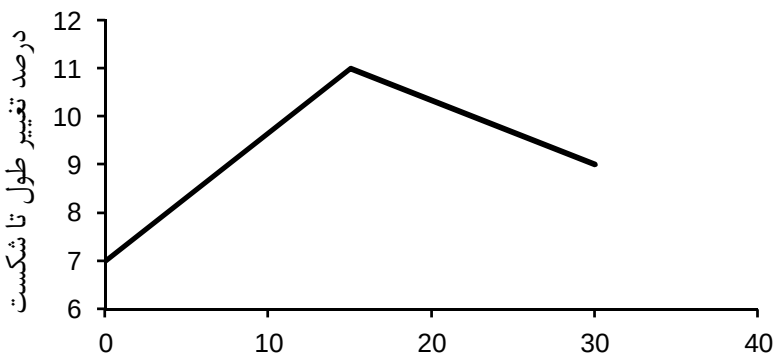
3-3-2- ازدیاد طول تا پارگی

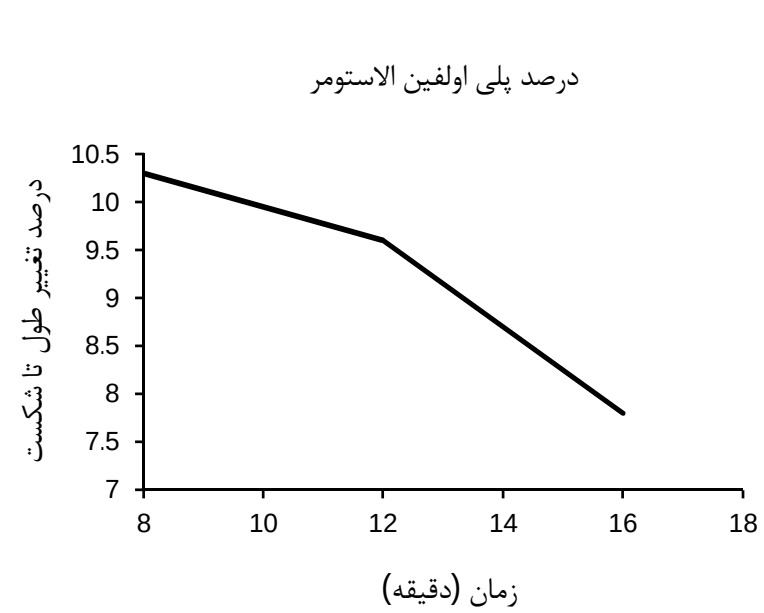
شکل 10 اثر سه عامل گرافن، الاستومر و زمان را بر روی میزان کاهش تغییر طول تا شکست نشان می‌دهد. با افزایش درصد گرافن در اغلب سیستم‌های گرافن/ پلیمر ساخته شده، افزایش استحکام و مدول و کاهش تغییر طول تا شکست گزارش شده است و امری عادی به‌نظر می‌رسد، البته در مواردی افزایش تغییر طول تا شکست نانوکامپوزیت در درصدهای پایین گرافن، مانند 0/5 درصد وزنی نیز گزارش شده است [20،4]. با افزایش میزان گرافن کرنش، شکست کاهش می‌یابد که علت آن را می‌توان ترد شوندگی ناشی از حضور ذرات سخت گرافن دانست. همچنین تمرکز تنش ناشی از حضور ذرات کلوخه‌ای گرافن، عامل دیگر کاهش کرنش شکست معرفی می‌شود [10].

پلی‌اولفین الاستومر در مجموع باعث افزایش کرنش شکست می‌شود. الاستومر تا 15 درصد وزنی سبب افزایش کرنش شکست می‌شود و در درصد 30 تا حدی آن را کاهش می‌دهد. این روند می‌تواند ناشی از انباشت الاستومر و ایجاد نواحی دوفازی با چسبندگی کم شود که سبب پارگی زودتر نمونه می‌شود.

زمان 8 و 12 اختلاف چندانی در کرنش شکست ندارند ولی با افزایش بیشتر زمان تا حدی نرخ کاهش بیشتر می‌شود. در مجموع و با توجه به خطای آزمایش زمان اثر قابل توجهی بر کرنش نمونه‌ها ندارد.







شکل 9 اثرات اصلی عوامل آزمایش برای تغییرطول تا شکست (%)

[Downloaded from mme.modares.ac.ir on 2024-03-29]

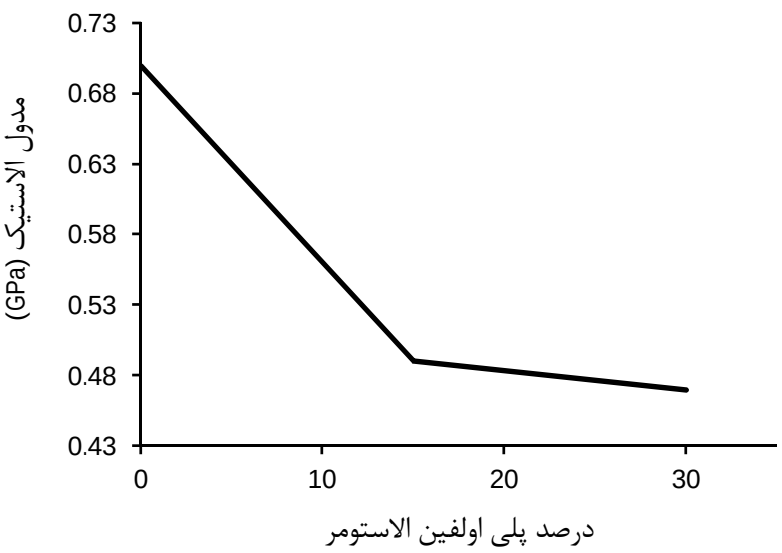
[DOR: 20.1001.1.10275940.1394.15.11.32.8]

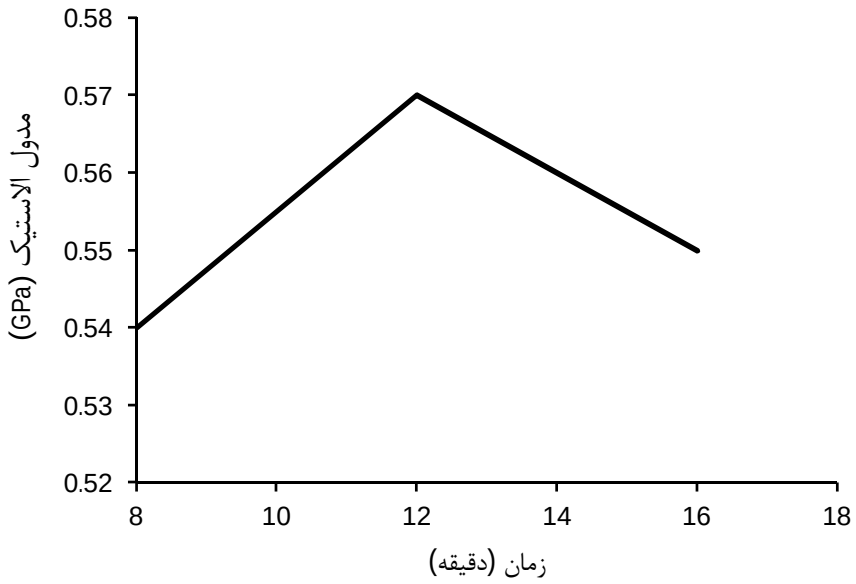
3-3-3 - مدول الاستیک

مدول مواد کامپوزیت به نسبت مدول پرکننده به مدول زمینه وابسته است، پس همان‌طور که انتظار می‌رفت، افزودن الاستومر سبب کاهش شدید مدول می‌شود [13،12،10] و افزودن گرافن تا حدی مدول را افزایش می‌دهد[4، 20،18].

بهبود مدول با افزودن گرافن می‌تواند ناشی از خواص مکانیکی ویژه‌ی گرافن باشد. البته اثر اصلی این عامل زمانی به خوبی قابل مشاهده است که پراکندگی گرافن در حد مناسبی بوده و چسبندگی بین زمینه و گرافن نیز مناسب باشد، تا با انتقال بار از زمینه به گرافن، خواص مکانیکی آن بهبود یابد. با افزایش درصد گرافن و ایجاد کلوخگی در نانوکامپوزیت، ممکن است افزودن گرافن، نه‌تنها سبب افزایش خواص مکانیکی ماده نشود، بلکه حتی منجر به کاهش خواص مکانیکی آن شود. درصد بهینه برای گرافن با توجه به نوع زمینه و روش ساخت نانو کامپوزیت متفاوت است [20،4] (شکل 11).





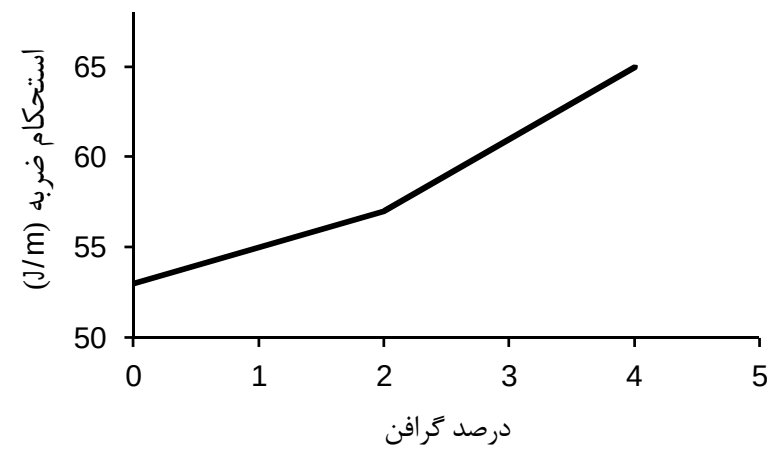


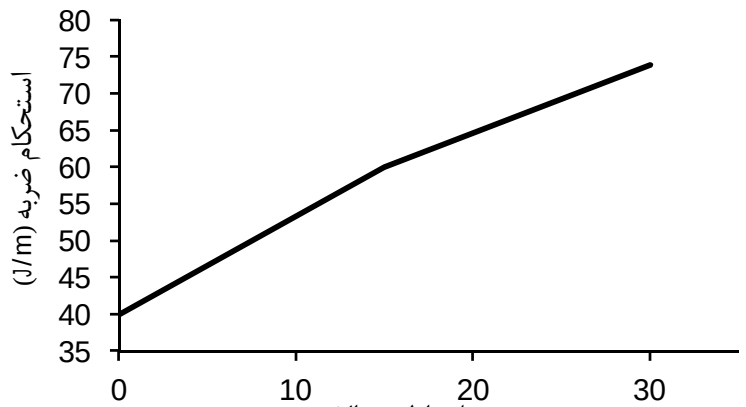
شکل 10 نمودار اثرات اصلی عوامل بر مدول الاستیک(GPa)

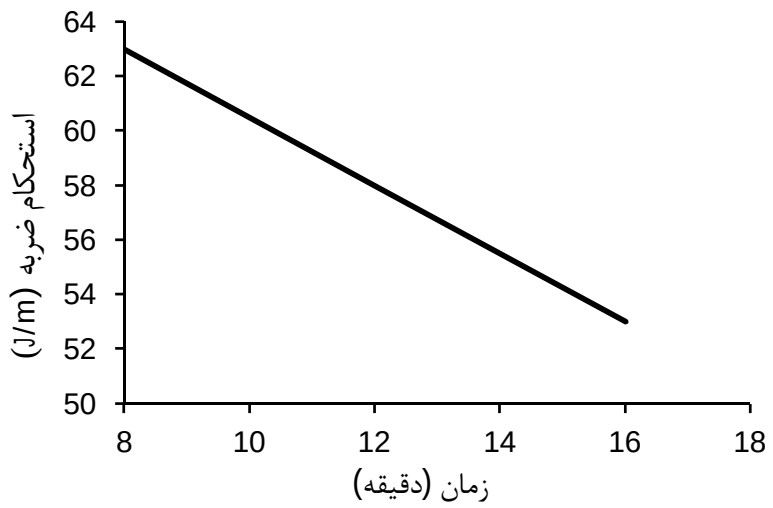
3-4- استحکام ضربه

در شکل 11 اثر عوامل بر استحکام ضربه نشان داده شده است. با توجه به شکل 11، الاستومر اثر مثبت قابل توجهی بر استحکام ضربه دارد و در حدود 100 درصد استحکام ضربه را افزایش می‌دهد. گرافن اثر کمی بر بهبود استحکام ضربه دارد و زمان نیز مقدار اندکی سبب کاهش استحکام ضربه می‌شود. کاهش استحکام ضربه با افزایش زمان را می‌توان ناشی از میل به ترد کردن نانوکامپوزیت با افزایش پراکندگی آن در زمینه مرتبط دانست.

افزایش درصد گرافن (به‌تنهایی) منجر به کلوخه شدن نانوصفحات و درنتیجه ضعیف شدن واکنش‌های بین سطحی و ایجاد نقص در زمینه پلی‌پروپیلن می‌شود [20]. به نظر می‌رسد که نانوذرات در ماتریس پلیمری می‌توانند به عنوان یک عامل هسته‌ساز عمل کنند. از آن‌جایی که تولید حفره با مصرف انرژی همراه است، استحکام ضربه‌ای ترکیب بالا می‌رود [15]. از الاستومر برای چقرمه کردن نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌شود. در کامپوزیت‌های سه‌تایی که از زمینه پلیمر، نانوصفحات و الاستومر تشکیل می‌شود، عامل اصلی افزایش استحکام ضربه و چقرمگی نانوکامپوزیت، الاستومر است [21].







شکل 11 اثرات اصلی عوامل بر استحکام ضربه (J/m)

[Downloaded from mme.modares.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.10275940.1394.15.11.32.8]

4- نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر افزودن نانوصفحات گرافن و پلی‌اولفین الاستومر در زمان های مختلف اختلاط، بر خواص مکانیکی مورد مطالعه قرار گر فت. روش ساخت نمونه‌ها اختلاط مذاب انتخاب شد که روش ساده و پرکاربردی برای صنعتی‌سازی است. برای بررسی دقیق‌تر، از آنالیز حرارتی و ریزنگار SEM نیز استفاده شد. نتایج حاصل شده در این پژوهش به شرح زیر می‌باشد:

1- نتایج آنالیز حرارتی نشان داد که حضور گرافن و یا الاستومر اثر قابل توجهی بر درجه‌ی بلورینگی ندارد. البته حضور گرافن سبب افزایش دمای بلورینگی شد.

2- ریزنگار SEM اثر مثبت افزایش زمان اختلاط را بر بهبود پراکندگی نانوصفحات گرافن و کاهش اندازه‌ی ذرات پلی‌اولفین الاستومر تأیید نمود.

3- افزودن گرافن به پلی‌پروپیلن سبب افزایش مدول الاستیک می‌شود. به‌طوری‌که با افزودن 2 و 4 درصد وزنی گرافن، مدول الاستیک به ترتیب 11 و 21 درصد افزایش داد، اما در استحکام نهایی اثر قابل توجهی نداشت.

4- گرافن سبب کاهش تغییر طول تا شکست شد و استحکام ضربه را به میزان اندکی افزایش داد.

5 - حضور الاستومر سبب کاهش مدول الاستیک و استحکام نهایی و افزایش 84 درصدی استحکام ضربه در 15 درصد وزنی و زمان اختلاط 16 دقیقه شد. الاستومر همان‌گونه که قابل پیش بینی بود تغییر طول تا شکست را نیز افزایش می‌دهد.

5- مراجع

[1] J. Rösler ,H. Harders, and M.Bäker, *Mechanical Behaviour of Engineering Materials*. Germany: TeubnerVerlag Wiesbaden, 2006.

[2] K. Yang, Q. Yang, G. Li, Y. Sun, and D.Feng, Morphology and mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. *Materials letters,* Vol. 60, pp. 805-809, 2005.

[3] R. Potts Jeffrey, *Preparation, Properties, and Structure-Property Relationships of Graphene-Polymer Nanocomposites*. P.H.D. The University of Texas, 2012.

[4] R. Potts Jeffrey, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, R. S. RuoffJeffrey, Graphene-based polymer nanocomposites, *Polymer ,* Vol. 52, pp. 5-25, 2010.

[5] P. Song, Z. Cao, Y. Cai, L. Zhao, Z. Fang ,Sh. Fu, Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties, *Polymer* Vol. 52, pp. 4001-4010, 2011.

[6] y. Kun ,Q. Yang, G. Li, Y. Sun,D. Feng, Morphology and mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites, *Materials letters,* Vol. 60, pp. 805-809, 2005.

[7] C. M. Chan, J. Wu, J. X. Li, and Y. K. Cheung, Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites, *Polymer,* Vol. 43, pp. 2981-2992, 2002.

[8] 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/CaCO3/PP-g-MA nanocomposites, *Journal of Modares Mechanical Engineering,* Vol. 13, No. 4, pp. 139-152, 2013. (InPersian)

[9] W. Wu, J. Hong-Lai, L. Kai, The Mechanical Behavior of POE Grafted Carbon Nanotubes-Filled Carbon Fiber/POE Composites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering,* Vol. 51, pp,772–775, 2012.

[10] M. M. Shokrieh, V. A. Joneidi, Manufacturing and experimental characterization of Graphene/Polypropylene nanocomposite, *Journal of Modares Mechanical Engineering,* Vol. 13, No. 11, pp. 55-63, 2014. (InPersian)

[11] R. A. Shanks, F. T. Cerezo, Preparation and properties of poly(propylene-g-maleic anhydride) filled with expanded graphite oxide, *Composites:* Part A, Vol. 43, pp. 1092–1100, 2012.

[12] S. L. Hui, A. Dasari, G. T. Wang, Z. Z. Yu, Y. W. Mai, Q. Yuan, S. Liu, M. Sh. Yong, Impact fracture behaviour of nylon 6-based ternary nanocomposites, *Composites* .Part B, Vol. 41, pp. 67–75, 2009.

[13] F. Kosha, Polypropylene Blends and Ethylene-octeneCopolymer and Their Applications*, Polymerization:* Vol. 3, No. 4, pp. 66-74, 2013. (In Persian)

[14] V. S. Polschikov, P. M. Nedorezova, A. N. Klyamkina, A. A. Kovalchuk, A. M. Aladyshev, A. N. Shchegolikhin, V.G. Shevchenko, V. E. Muradyan, Composite Materials of Graphene Nanoplatelets and Polypropylene, Prepared by In Situ Polymerization, *Journal of Appllied Polymer Science,* Vol. 127, No. 2, pp. 904-911,2013.

[15] F. Ashnai ghasemi, I. ghasemi, s. daneshpayeh, Mechanical and thermal properties of nanocomposites based on PP/LLDP/TD, *Journalof Modares Mechanical Engineering,* Vol. 14, No. 3, pp. 103-109, 2014. (InPersian)

[16] M. A Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z. Z. Yu, N. Koratkar, Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content, *ACNANO,* Vol. 3, No. 12, pp. 3884–3890, 2009.

[17] C. I. Ferreiraa, C. D. Castelb, M. A .S. Oviedoc, R. S. Maulera, Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene/exfoliated graphite nanocomposites, *ThermochimicaActa,* Vol. 553, pp. 40– 48, 2012.

[18] A. i. MilanMarcéo, DaroGonzalez, RalQuijada, Nara R.S. Basso, Maria L.Cerrada, Denise S. Azambuja, Griselda B. Galland. Polypropylene /grapheme nanosheet nanocomposites by in situ polymerization: Synthesis, characterization and fundamental properties. *Composites Science and Technology,* Vol. 84, pp. 1–7. 2013.

[19] J. E. An, G. W. Jeon, Y. GyuJeong, Preparation and Properties of Polypropylene NanocompositesReinforced with Exfoliated Graphene, *Fibers and Polymers,* Vol.13, No.4, pp. 507-514. 2011.

[20] X. Yang, X. Wang, J. Yang, J. Li, L. Wan, Functionalization of graphene using trimethoxysilanes and its reinforcement on polypropylene nanocomposites, *Chemical Physics Letters,* Vol. 570, pp. 125–131, 2013.

[21] L. Zhang, C. Li, R. Huang, Toughness Mechanism in PP Composites: Polypropylene Toughened with Elastomer and CalciumCarbonate, *Journal of Polymer Science,* Part B: Polymer Physics, Vol. 42, pp. 1656–1662, 2003.

[Downloaded from mme.modares.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.10275940.1394.15.11.32.8]