



## بهبود خواص مکانیکی و حرارتی نانوکامپوزیت اکسید گرافن اصلاح شده شیمیایی/ پلی پروپیلن

محمد قره بیگلر<sup>1</sup>، میر شهاب الدین ایزدخواه<sup>1</sup>، حمید عرفان نیا<sup>2\*</sup>، علی اکبر انتظامی<sup>3</sup>

1- کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز

2- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز

3- استاد، گروه شیمی آلی و بیوشیمی، دانشگاه تبریز، تبریز

\*تبریز، صندوق پستی 5166616471، herfan@tabrizu.ac.ir

### چکیده

در این مطالعه به بررسی جامع نانوکامپوزیت پلی پروپیلن/اکسید گرافن پرداخته شده و اثرات تقویتی ذرات اکسید گرافن بر روی خواص مکانیکی و حرارتی پلیمر غیرقطبی پلی پروپیلن بررسی شده است. برای بهبود خواص پلی پروپیلن با استفاده از نانوذرات اکسید گرافن با دو چالش اساسی مواجه هستیم. اول، عدم توزیع مناسب نانوذره درون شبکه پلی پروپیلن. دوم، عدم چسبندگی مناسب بین نانوذره و زنجیره‌های پلیمری. در این کار ابتدا اکسید گرافن با استفاده از روش اصلاح شده هامر از گرافیت خام سنتز و سپس به منظور توزیع بهتر و همچنین افزایش چسبندگی بین اکسید گرافن و پلی پروپیلن گروه‌های 12 کربنی آلکیل طی یک واکنش ساده جانشینی هسته‌دوستی دومولکولی بر روی سطح اکسید گرافن نشانده می‌شود. اثبات وجود گروه‌های آلکیلی بر روی سطح اکسید گرافن با استفاده از نتایج طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) بررسی شد. جهت جلوگیری از کلوخه‌شدن اکسید گرافن آلکیل‌دار شده (AGO) در شبکه پلی پروپیلن، از روش اختلاط محلولی برای تهیه نانوکامپوزیت‌های PP/AGO با درصد جرمی 0.1، 0.3 و 0.5% استفاده شده است. عدم کلوخگی ذرات با استفاده از عکس‌برداری SEM به تأیید رسیده است. استحکام مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با بررسی رفتار تنش-کرنش آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد با افزودن 0.1، 0.3 و 0.5% از AGO به شبکه پلی پروپیلن مدول یانگ پلیمر به ترتیب 20، 30 و 34% افزایش پیدا می‌کند. پایداری حرارتی نیز با استفاده از آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) مورد بررسی قرار گرفت و دمای افت جرم 10% برای نانوکامپوزیت با 0.1، 0.3 و 0.5% AGO به ترتیب 2، 8 و 12 درجه سلسیوس افزایش نسبت به پلی پروپیلن خالص نشان داد.

### اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 20 خرداد 1395

پذیرش: 05 مرداد 1395

ارائه در سایت: 02 شهریور 1395

کلید واژگان:

نانوکامپوزیت

پلی پروپیلن

اکسید گرافن

خواص مکانیکی

## Improving the mechanical and thermal properties of chemically modified graphene oxide/polypropylene nanocomposite

Mohammad Gharebeiglou, Mir-Shahabeddin Izadkhah, Hamid Erfan-Niya\*, Ali Akbar Entezami

Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

\* P.O.B. 5166616471, Tabriz, Iran, herfan@tabrizu.ac.ir

### ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper  
Received 09 June 2016  
Accepted 26 July 2016  
Available Online 23 August 2016

### Keywords:

Nanocomposite  
Polypropylene  
Graphene oxide  
Mechanical properties

### ABSTRACT

The aim of the present work is the investigation of polypropylene/graphene oxide nanocomposites. In this work, the reinforcing effects of the graphene oxide nanoparticles on the mechanical and thermal properties of the nonpolar polypropylene are examined. There are two main challenges to improve the properties of polypropylene by graphene oxide nanoparticles. First, the nanoparticles do not have suitable dispersion in polymer matrix. Second, there is not sufficient adhesion between nanoparticle and polymer chains. In this study, the graphene oxide (GO) surface is modified by a linear alkyl chain via a bimolecular nucleophilic substitution reaction between the oxygen groups of GO and reactants to promote the homogeneous dispersion of GO in the organic solvent and increase the interfacial adhesion between the graphene oxide and polymer matrix. The presence of the alkyl groups on the surface of graphene oxide nanoparticles is characterized by FT-IR. To prevent the AGO aggregation in the polypropylene, the solution-blending method is used to prepare the nanocomposites with 0.1, 0.3, 0.5 wt% AGO. The SEM images confirmed the appropriate dispersion of the graphene oxide in the composites. The stress-strain analysis, dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA), and thermal gravimetric analysis (TGA) are performed to investigate the mechanical and thermal properties of nanocomposites. The results demonstrated that the Young's modulus of the polymer is improved by 20, 30 and 34% by the addition of 0.1, 0.3 and 0.5% AGO, respectively. Also, the 10% mass loss temperature for 0.1, 0.3 and 0.5% AGO nanocomposites compared to neat polypropylene increased by 2, 8 and 12 C<sup>0</sup>, respectively.

### 1- مقدمه

آغاز شد. برای اولین بار محققین گروه تحقیقاتی توپوتا از نانوذرات رس به منظور ارتقای خواص نایلون-6 استفاده کردند. بهبود خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی مواد پلیمری تنها با اضافه نمودن مقدار اندکی از نانوذرات

بهد از کشف اولین نانوکامپوزیت پلیمری توسط گروه تحقیقاتی توپوتا در سال 1993 میلادی [1] تحقیقات گسترده‌ای جهت تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری

Please cite this article using:

M. Gharebeiglou, M. Sh. Izadkhah, H. Erfan-Niya, A. A. Entezami, Improving the mechanical and thermal properties of chemically modified graphene oxide/polypropylene nanocomposite, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 16, No. 8, pp. 196-206, 2016 (in Persian)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

گونگون و به انحاء مختلف در شبکه پلی پروپیلن می تواند منجر به بهبود خواص مکانیکی، حرارتی و حتی الکتریکی و الکترونیکی آن شود [20-22].

گالاند [23] و یو [24] به منظور تولید نانوکامپوزیت پلی اولفین بر مبنای گرافن از روش پلیمریزاسیون درجا با استفاده از کاتالیست زیگلر-تاتا استفاده کردند؛ درحالی که به بررسی خواص نانوکامپوزیتها اشاره ای نکرده اند.

یانگ فنگ و همکاران [25] در سال 2011 با استفاده از روش اختلاط محلولی توانستند نانوصفحات گرافن (GNPs)<sup>1</sup> را در شبکه پلی پروپیلن توزیع کنند که این امر منجر به بهبود پایداری حرارتی و همچنین افزایش بلورینگی پلی پروپیلن شد. علاوه بر این آنها تأثیرات مثبت لایه های گرافیتی را بر روی خواص الکتریکی و الکترونیکی نانوکامپوزیت مشاهده کردند. این در حالی است که مدول ذخیره ای نانوکامپوزیت در بارگذاری های 5 الی 10% وزنی گرافیت کاهش نشان می داد که دلیل آن کلوخه شدن لایه های گرافیت بود.

در کاری مشابه کالیتزیدو و همکاران [26]، نانوصفحات گرافیتی ورقه شده<sup>2</sup> (xGnP) را طی اختلاط مذاب در شبکه پلی پروپیلن به کار گرفتند. تأثیر xGnP بر روی شبکه پلیمر را با اندازه گیری استحکام خمشی، استحکام ضربه و مدول یانگ بررسی کردند. نتایج آن ها حکایت از این داشت که بارگذاری xGnP تا 0.5% منجر به بهبود هر سه پارامتر ذکر شده می شود اما در بارگذاری های بیشتر روند بهبود نه تنها متوقف بلکه کاهش شدیدی از خود نشان می دهد که این امر بیانگر توزیع نامناسب و کلوخه شدگی در بارگذاری های بالاتر است.

در یکی از موفق ترین کارها، ترکلسون و همکاران [27] توانستند نانوصفحه های گرافیتی ورقه شده را طی اختلاط توده ای در شبکه پلی پروپیلن به کار گیرند. آن ها نشان دادند به کارگیری 2.5% وزنی از xGnP در شبکه پلی پروپیلن می تواند مدول یانگ و استحکام تسلیم را به ترتیب 100 و 60% بهبود بخشد.

برای جلوگیری از کلوخه شدن نانوذرات گرافنی در شبکه پلیمر غیرقطبی پلی پروپیلن پین گان سونگ و همکاران [28] راه حل بهتر و مقرون به صرفه تری ارائه دادند. آن ها برای دستیابی به توزیعی همگن از لایه های گرافن در شبکه پلی پروپیلن ابتدا لایه های گرافن را با استفاده از امولسیون از لاتکس پلی پروپیلن ایزوتانکتیک مالنیک انیدرید پوشاندند و سپس با استفاده از اختلاط مذاب لایه گرافن پوشانیده شده را با پلیمر مخلوط کردند.

همان طور که مشاهده می شود کارهای تحقیقاتی گسترده در جهت سنتز و بهبود خواص نانوکامپوزیتها با استفاده از نانوذرات گونگون انجام گرفته است. هدف این پروژه تحقیقاتی، بهبود خواص نانوکامپوزیت با اصلاح سطح اکسید گرافن می باشد. آلکیل دار کردن نانوصفحات اکسید گرافن به منظور جلوگیری از کلوخگی نانوصفحات اکسید گرافن و ایجاد چسبندگی مناسب بین زمینه پلیمری و نانوصفحات مورد توجه قرار گرفت تا عاملی در جهت بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت شود چون در اکثر کارهای تحقیقاتی پیشین همان طور که در بالا اشاره شد بارگذاری نانوذرات بعد از یک درصد خاص نه تنها باعث بهبود خواص مکانیکی بلکه باعث کاهش آن می شود. این مطالعه بر آن است که به واسطه سنتز اکسید گرافن اصلاح شده و آلکیلاسیون نانوذره، منجر به بهبود در استحکام مکانیکی نانوکامپوزیت گردد. زنجیره های آلکیلی موجود بر روی سطح اکسید گرافن به صورت مانع و درگیر شونده عمل کرده و یک نوع درهم تنیدگی قوی تری بین اکسید گرافن و شبکه پلیمر ایجاد می کند که از لغزش و چرخش زنجیره های پلیمری جلوگیری می کند در نتیجه

موضوع بسیار مهمی محسوب می شود. ارتقای خواص پلیمرها می تواند نه تنها باعث افزایش طول عمر و کیفیت محصولات پلیمری شود بلکه در بعضی موارد این امکان را فراهم می آورد که بتوان قابلیت های جدیدی در پلیمر مورد نظر ایجاد کرد [2,3]. به عنوان مثال می توان از پلیمرهایی با رسانش الکتریکی ناچیز نانوکامپوزیت های پلیمری با رسانش بسیار بالاتری نسبت به پلیمر اولیه تهیه نمود. واضح است که با استفاده از نانوذرات مناسب می توان دامنه کاربرد مواد پلیمری را به مراتب افزایش داد. امروزه از نانوکامپوزیت های پلیمری در صنایع اتومبیل سازی، صنایع هوافضا، صنایع پزشکی، صنایع الکترونیک و ساختمان سازی استفاده می شود [4-7].

بعد از این رخداد، محققین زیادی تحقیقات خود را بر روی تولید نانوکامپوزیت های پلیمری با استفاده از نانوذراتی با ساختار لایه ای معطوف کردند که بعضی از این نانوذرات منشاء طبیعی داشتند و بعضی دیگر به صورت مصنوعی سنتز شده بودند. از آنجا که این نانوذرات رسانش الکتریکی و حرارتی ضعیفی داشتند توجه محققین به نانوذرات کربنی معطوف شد [8-10]. این نانو ذرات شامل گرافیت منبسط شده، فولرین، نانولوله های کربنی و نانوالیاف کربنی بودند.

در بین این نانوذرات، نانولوله های کربنی عملکرد بسیار خوبی به ویژه در بهبود رسانش الکتریکی و حرارتی از خود نشان دادند [11-14]. اما هزینه تولید نانولوله های کربنی بالا بود که همین امر کاربرد صنعتی این نانوذرات را به منظور تولید نانوکامپوزیت های پلیمری بسیار محدود کرد [15].

تحقیقات بر روی نانوکامپوزیت های پلیمری ادامه داشت تا اینکه در سال 2004 میلادی ساختار جدیدی از کربن تهیه شد که نه تنها خواص مشابهی با نانولوله های کربنی داشت بلکه در بعضی موارد نسبت به نانولوله های کربنی برتری داشت. اما یکی از مهم ترین ویژگی های این ساختار این بود که تهیه آن نسبت به نانولوله های کربنی بسیار کم هزینه تر بود. این ساختار که گرافن نامیده شده بود گزینه مناسبی برای استفاده در تولید نانوکامپوزیت های پلیمری محسوب می شد [16,17].

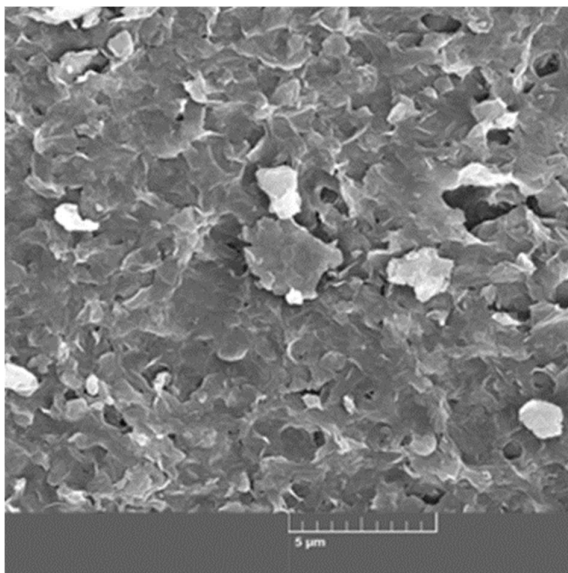
در میان پلاستیک های تجاری، پلیمر پلی پروپیلن (PP) یکی از معروف ترین پلاستیک ها بوده و کاربردهای فراوانی در صنعت دارد. پلی پروپیلن یکی از سبک ترین ترموپلاستیک ها است و با توجه به استحکام ویژه بالایی که دارد، دارای صلبیت بیشتری نسبت به سایر پلی الفین ها است. توانایی تحمل بارهای سبک برای مدت زمان های طولانی در محدوده وسیع دمایی یکی از خصوصیات بارزش پلی پروپیلن در کاربردهای مهندسی می باشد. پلی پروپیلن دارای مقاومت حرارتی و مقاومت شیمیایی بالاتری نسبت به دیگر ترموپلاستیک های هم قیمت خود می باشد.

همچنین پلی پروپیلن همانند دیگر پلی الفین ها دارای مقاومت بسیار بالایی در برابر آب و محلول های آبی است. پلی پروپیلن دارای مقاومت الکتریکی (در سطح و حجم) بسیار خوبی است و استحکام دی الکتریک بالایی دارد. همچنین این پلاستیک دارای گستره وسیعی از نرخ سیلان مذاب می باشد و به سادگی بازیافت می شود [18,19].

خواص مکانیکی، حرارتی و رئولوژیکی و مورفولوژی پلی پروپیلن با توجه به گستره کاربرد و اهمیت آن موضوع بسیاری از مطالعات بوده است. اهمیت فراوان این پلیمر محققان را بر آن داشته تا در جهت بهبود خواص آن نیز تحقیق کنند. در سال های اخیر و با ظهور پرکننده های قابل استفاده در شبکه های پلیمری مانند نانولوله های کربنی و نانوذرات گرافنی، خیل عظیمی از این مطالعات به ماده پلی پروپیلن به نانوکامپوزیت های پلی پروپیلن برمی گردد. مطالعات نشان می دهد که استفاده از نانوذرات در ابعاد و انواع

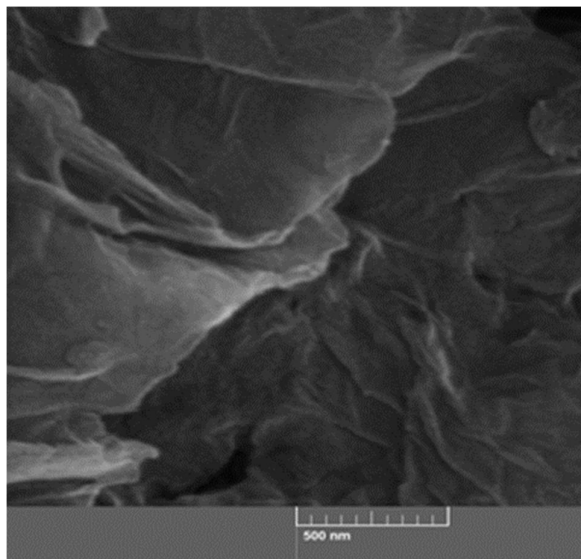
<sup>1</sup> Graphene Nanoplateletes<sup>2</sup> Exfoliated Graphite Nanoplateletes

تمامی یون‌های فلزی و اسیدهای استفاده شده کاملاً زدوده شود. محصول بدست آمده با روش خشک کردن انجمادی<sup>1</sup> کاملاً خشک می‌شود. جهت زدودن رطوبت احتمالی ماده جامد به دست آمده به مدت یک شب در دمای 50°C در آون خلأ قرار داده می‌شود. محصول نهایی اکسید گرافن است. تصاویر عکس برداری SEM مربوط به نانوصفحات اکسید گرافن در اشکال 1 و 2 آورده شده است که نشان‌دهنده سنتز صحیح نانوصفحات و شکل ورقه‌ای آن‌ها می‌باشد.



**Fig. 1** The SEM image of modified graphene oxide nanosheets at microscale

شکل 1 تصویر SEM نانوصفحات اکسید گرافن اصلاح شده در مقیاس میکرو



**Fig. 2** The SEM image of modified graphene oxide nanosheets at nanoscale

شکل 2 تصویر SEM نانوصفحات اکسید گرافن اصلاح شده در مقیاس نانو

سبب بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت می‌شود. بعد از سنتز اکسید گرافن اصلاح شده ابتدا با آنالیز FT-IR صحت سنتز و قرارگیری گروه‌های عاملی آلکیلی در سطح نانوذره مورد بررسی قرار می‌گیرد. سپس آزمون‌های نسبتاً کاملی مربوط به خواص مکانیکی و حرارتی در جهت بررسی خصوصیات نانوکامپوزیت انجام می‌گیرد که در کارهای تحقیقاتی پیشین به صورت جامع مورد بررسی قرار نگرفته است. همچنین با استفاده از عکس برداری SEM عدم کلوخگی نانوذرات اکسید گرافن مورد بررسی قرار می‌گیرد.

در این پروژه تحقیقاتی ابتدا اکسید گرافن GO با استفاده از روش اصلاح شده هامر از گرافیت خام سنتز و سپس به منظور توزیع بهتر و همچنین افزایش چسبندگی بین اکسید گرافن و پلی پروپیلن گروه‌های 12 کربنی آلکیل طی یک واکنش جانشینی هسته‌دوستی دومولکولی بر روی سطح اکسید گرافن نشانده می‌شود. اثبات وجود گروه‌های آلکیلی بر روی سطح اکسید گرافن با استفاده از نتایج طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) بررسی می‌شود.

جهت جلوگیری از کلوخه شدن اکسید گرافن آلکیل دار شده (AGO) در شبکه پلی پروپیلن، از روش اختلاط محلولی برای تهیه نانوکامپوزیت‌های PP/AGO با درصد جرمی 0.1، 0.3 و 0.5% AGO استفاده شده و عدم کلوخگی ذرات با استفاده از عکس برداری SEM بررسی می‌شود. استحکام مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با آنالیز تنش-کرنش و پایداری حرارتی نیز با استفاده از آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) مورد بررسی قرار می‌گیرد.

## 2- روش‌های آزمایشگاهی

### 2-1- سنتز نانوذره

نانوذره مورد استفاده در این کار اکسید گرافن آلکیل دار شده (AGO) است که از واکنش آلکیل‌اسیون اکسید گرافن به دست می‌آید. اکسید گرافن (GO) نیز از اکسید کردن گرافیت به دست می‌آید.

### 2-1-1- سنتز اکسید گرافن

برای تهیه اکسید گرافن از روش اصلاح شده هامر استفاده شده است [29]: ابتدا 400 میلی‌لیتر محلول حاوی اسیدسولفوریک و اسید فسفریک با نسبت 9:1 (اسیدسولفوریک: 360 mL و اسید فسفریک: 40 mL) به ظرف واکنش، حاوی 3 گرم گرافیت اضافه شد. مادامی که محتوای ظرف به طور آهسته هم زده می‌شود مقدار 18 گرم پرمنگنات پتاسیم به تدریج به ظرف واکنش اضافه می‌شود تا از انفجار ناگهانی جلوگیری شود. هنگامی که دمای واکنش به 35-40°C رسید ظرف واکنش در حمام روغن 50°C قرار داده می‌شود، مواد در ظرف واکنش به مدت 12 ساعت هم زده می‌شود، بعد از 12 ساعت ظرف واکنش را از حمام بیرون آورده و اجازه داده می‌شود تا به دمای محیط برسد. سپس محتوی ظرف واکنش در زیر هود به داخل بشر محتوی 400 میلی‌لیتر آب یخ و 3 میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن اضافه می‌شود تا پرمنگنات پتاسیم واکنش نداده خنثی شود (در صورتی که محتوی ظرف واکنش پس از اضافه کردن به بشر حاوی پراکسید هیدروژن و آب یخ به رنگ زرد تغییر رنگ نداد و همچنان بنفش باقی ماند، مجدداً پراکسید هیدروژن قطره‌قطره اضافه می‌شود تا محلول کاملاً به رنگ زرد درآید).

مواد جامد در داخل محتوی ظرف با سانتریفیوژ جدا شده، سپس با 200 میلی‌لیتر آب شستشو داده می‌شود. دوباره با استفاده از سانتریفیوژ مواد جامد را جدا کرده و عمل قبلی با 200 میلی‌لیتر اسیدکلریدریک 30% و 200 میلی‌لیتر اتانول شستشو داده می‌شود. عمل شستشو 2 بار تکرار می‌شود تا

<sup>1</sup> Freeze Drying

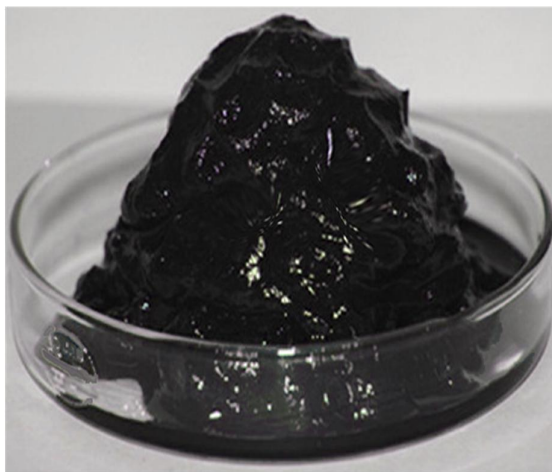


Fig. 3 the PP/AGO nanocomposite before powdering

شکل 3 نانوکامپوزیت پلی پروپیلن / اکسید گرافن آلکیل دار شده قبل از پودر کردن



Fig. 4 the PP/AGO nanocomposite powder

شکل 4 پودر نانوکامپوزیت پلی پروپیلن / اکسید گرافن آلکیل دار شده

خواص شبکه پلیمر، خواص مکانیکی و حرارتی نانوکامپوزیت تهیه شده با استفاده از آنالیزهای گوناگون مورد بررسی قرار می گیرد. برای مشاهده تغییرات ایجاد شده در ساختار مولکولی گرافیت بعد از اکسایش آن و همین طور به منظور بررسی ساختار اکسید گرافن بعد از آلکیلاسیون آن، از طیف سنجی تبدیل فوریه فرسوخ (FT-IR) استفاده می شود. در این آزمون نور فرسوخ در بازه فرکانسی بین  $500$  تا  $4000 \text{ cm}^{-1}$  به نمونه تابانده شده و طیف گذردهی آن به دست آمده است. هر یک از پیکها در طیف فرسوخ از یک نوع باند ارتعاشی نتیجه می شود بنابراین، با مطالعه تغییرات پیکهای نمونه در اثر تابش فرابنفش هم از نظر شدت و هم از نظر فرکانس، می توان به تغییرات شیمیایی و ساختاری ایجاد شده در ساختار پی برد.

به منظور بررسی کیفیت توزیع اکسید گرافن در شبکه پلیمر، تصاویر SEM از نمونه "PP/AGO 0.5%" تهیه شده است.

پایداری حرارتی پلی پروپیلن و نانوکامپوزیت پلی پروپیلن / اکسید گرافن آلکیل دار شده با استفاده از آزمون وزن سنجی حرارتی بررسی شد. بدین صورت که مقدار  $5 \text{ mg}$  از هر نمونه در کوره از دمای  $30$  تا  $700^\circ\text{C}$  با نرخ

### 2-1-2- آلکیل دار کردن اکسید گرافن

آلکیل دار کردن اکسید گرافن طی یک واکنش هسته دوستی جانشینی دومولکولی<sup>1</sup> بین یک زنجیر آلکیلی 12 کربنه و اکسیژن های روی سطح اکسید گرافن انجام می شود. برای این کار از یک روش نسبتاً ساده و کارآمد استفاده شده است [23]. در این واکنش ابتدا 200 میلی گرم اکسید گرافن و 400 میلی گرم کربنات پتاسیم به یک بالن دو دهانه حاوی 50 میلی لیتر دی متیل فرم آمید خشک و 2 میلی لیتر آب اضافه می شود. برای جدا شدن لایه های اکسید گرافن، محتوی ظرف به مدت 30 دقیقه تحت تاثیر دستگاه سونیکاتور<sup>2</sup> با توان خروجی 600 وات، با دامنه موج 50% و فرکانس 24 کیلوهرتز قرار می گیرد. سپس ظرف واکنش تحت گاز در حمام روغن  $100^\circ\text{C}$  قرار داده شده و به مدت 12 ساعت هم زده می شود. بعد از گذشت 12 ساعت، فشار گاز را اندکی افزایش داده و دهانه کوچک بالن را باز کرده و 11 میلی لیتر برومودوکلان به آن اضافه می شود. سپس در بالن را بسته و فشار گاز به حالت اول برگردانده می شود. اجازه داده می شود تا واکنش به مدت 24 ساعت دیگر ادامه یابد. بعد از اتمام واکنش محتوی ظرف با استفاده از کاغذ صافی واتمن فیلتر شده و به ترتیب با کلروفرم، متانول و آب دیونیزه (هر کدام دو بار) شستشو داده می شود. ماده فیلتر و شستشو شده به مدت 24 ساعت در دمای  $30^\circ\text{C}$ ، در آون خلأ خشک می شود. حاصل واکنش 150 میلی گرم اکسید گرافن آلکیل دار شده (AGO) است.

### 2-2- تهیه نانوکامپوزیت پلی پروپیلن / اکسید گرافن آلکیل دار شده (PP/AGO)

نانوکامپوزیت (PP/AGO) با استفاده از روش محلولی به صورت زیر تهیه شده است:

ابتدا مقدار پلی پروپیلن مورد نیاز برای ساخت نانوکامپوزیت به یک بالن سه دهانه حاوی حلال زایلن اضافه می شود (نسبت جرمی زایلن به پلی پروپیلن تقریباً 6 به 1 در نظر گرفته شده است). بالن در داخل حمام روغن با دمای  $130^\circ\text{C}$  قرار داده می شود تا پلی پروپیلن به طور کامل در زایلن حل شود. مقدار اکسید گرافن آلکیل دار شده مورد نظر را به مقداری زایلن اضافه کرده و به مدت 30 دقیقه در دمای اتاق سونیکیت می شود (فرکانس 28 کیلوهرتز و قدرت 600 وات). بعد از اینکه پلی پروپیلن کاملاً در زایلن حل شد محلول زایلن حاوی اکسید گرافن آلکیل دار شده به آن اضافه شده و به مدت 30 دقیقه در دمای  $130^\circ\text{C}$  به شدت هم زده می شود. سپس مخلوط داخل بالن، فوراً داخل یک بشر حاوی متانول سرد ریخته شده تا رسوب داده شود. رسوب حاصل شده مجدداً چندین بار با متانول شستشو داده شده و به مدت 24 ساعت در دمای اتاق زیر هود گذاشته شده تا حلال زایلن تبخیر شود. سپس پودر خاکستری رنگ حاصل شده به مدت 48 ساعت در آون خلأ در دمای  $72^\circ\text{C}$  حرارت داده شده تا کاملاً خشک و عاری از حلال گردد. نمونه پودری شکل خاکستری رنگ حاصل شده، نانوکامپوزیت پلی پروپیلن / اکسید گرافن آلکیل دار شده است.

نانوکامپوزیت پلی پروپیلن / اکسید گرافن آلکیل دار شده حاصل از سنتز، قبل و بعد از پودر شدن به ترتیب در اشکال 3 و 4 آورده شده است.

### 2-3- آنالیز دستگاهی

به منظور بررسی اثر بهبود دهنده گی اکسید گرافن آلکیل دار شده بر روی

<sup>1</sup> Bimolecular Nucleophilic Substitution Reaction

<sup>2</sup> Sonicator

آزمون کشش در دمای اتاق و با استفاده از دستگاه MTS مدل M/10، با سرعت 10 mm/min انجام شد. برای هر نمونه 3 بار تست انجام گرفت. برای آنالیز استحکام کششی نمونه‌های فیلمی با سطح دمبلی به وسیله دستگاه پرس گرم با همان شرایط نمونه آنالیز DMTA تهیه شد با این تفاوت که در این قسمت از قالب استفاده نشد و نمونه تنها بین دو صفحه تفلونی قرار گرفت و صفحاتی با ضخامت 1 میلی‌متر تهیه شد. از بین این صفحات نمونه‌ها برش داده شد. عرض قسمت باریک نمونه 4.5 میلی‌متر و طول نمونه بدون در نظر گرفتن دو سر دمبل 35 میلی‌متر و طول کلی نمونه در حدود 70 میلی‌متر بوده است.

### 3- نتایج و بحث‌ها

به منظور ایجاد چسبندگی بهتر بین ذرات اکسید گرافن و شبکه پلیمر غیرقطبی پلی پروپیلن و همچنین توزیع بهتر آن در حلال‌های غیرقطبی آلی مانند تولوئن و زایلن، گروه‌های عاملی روی سطح اکسید گرافن، طی واکنش جانشینی هسته‌دوستی دو مولکولی آلکیل‌دار شده‌اند. زمانی که اکسید گرافن با استفاده از روش هامر اصلاح شده از گرافیت خام سنتز می‌شود، سه نوع اکسیژن در سطح ظاهر می‌شود؛ اکسیژن گروه عاملی کربوکسیلیک اسید، اکسیژن گروه عاملی هیدروکسیل و اکسیژن گروه عاملی اپوکسی که همگی سایت‌های فعالی را برای اصلاح شیمیایی سطح اکسید گرافن مهیا می‌سازد. هنگامی که اکسیژن موجود روی سطح در حضور کربنات پتاسیم با دودوسیل‌بروماید واکنش می‌دهد، ابتدا با از دست دادن یک پروتون توسط کربنات پتاسیم به یون  $O^-$  یا  $COO^-$  تبدیل شده و سپس طی یک واکنش جانشینی هسته‌دوستی دومولکولی با دودوسیل‌بروماید جای برم را در زنجیر آلکیلی گرفته و بدین ترتیب به زنجیر آلکیلی متصل می‌شود.

وجود گروه‌های آلکیلی در ساختار شیمیایی اکسید گرافن آلکیل‌دار شده با استفاده از آنالیز طیف‌سنجی FT-IR (شکل 7) مورد تأیید قرار گرفت. در طیف FT-IR اکسید گرافن پیک‌های  $3430\text{ cm}^{-1}$  و  $1044\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مشخصه پیوند O-H و C-O هستند. پیک  $1708\text{ cm}^{-1}$  مشخصه پیوند دوگانه C=O در گروه کربوکسیلیک اسید و پیک  $1222\text{ cm}^{-1}$  مشخصه پیوند C-O در اپوکساید هستند. پیوند دوگانه C=C با پیک  $1599\text{ cm}^{-1}$  مشخص شده است. طیف‌سنجی FT-IR اکسید گرافن آلکیل‌دار شده پیک‌های جدیدی را در  $1170\text{ cm}^{-1}$ ،  $2832\text{ cm}^{-1}$  و  $2910\text{ cm}^{-1}$  متناظر با خمش C-O-C و

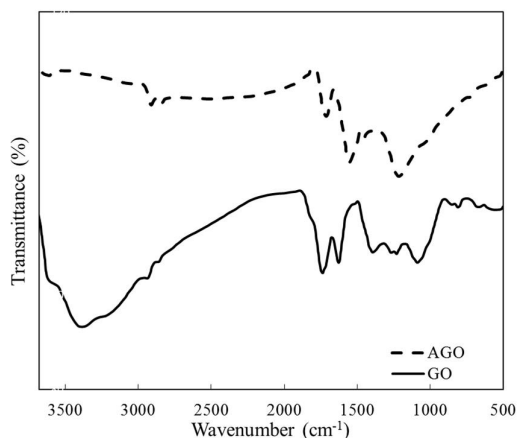


Fig. 7 the FT-IR spectrum for GO and AGO  
شکل 7 طیف FT-IR اکسید گرافن (GO) و اکسید گرافن آلکیل‌دار شده (AGO).

حرارت  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  تحت گاز نیتروژن حرارت داده شد و نمودار تغییرات درصد از دست دادن وزن (افت جرم<sup>1</sup>) برحسب دما ترسیم و برای بررسی پایداری حرارتی مورد استفاده قرار گرفت.

آنالیز حرارتی مکانیکی-دینامیکی (DMTA) بر روی 4 نمونه مکعبی با استفاده از دستگاه Tritec 2000 DMTA ساخت شرکت تریتون صنعت انگلستان انجام شد. تست در فرکانس 1 هرتز و در محدوده دمایی از  $120^\circ\text{C}$  تا  $160^\circ\text{C}$  با سرعت گرمادهی  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  صورت گرفت. برای تهیه نمونه‌های مورد نیاز برای آنالیز DMTA از روش زیر استفاده شده است:

ابعاد نمونه برای آنالیز DMTA مکعب‌های با ابعاد 5 میلی‌متر در 7 میلی‌متر در 2 میلی‌متر است. برای این منظور یک قالب فلزی مطابق با نقشه شکل 5 ساخته شد. این قالب با استفاده از تراشکاری اسپارک بر روی یک صفحه فلزی به ضخامت 2 میلی‌متر تهیه شد.

این صفحه در دستگاه پرس گرم<sup>2</sup> بین دو صفحه بالا و پایین قرار گرفته و در حفره‌های مکعبی شکل ایجاد شده پودر نانوکامپوزیت ریخته می‌شود. ابتدا پودر به وسیله دو صفحه بالا و پایین در دمای  $180^\circ\text{C}$  به مدت 3 دقیقه پیش گرم شده و سپس به مدت 5 دقیقه تحت فشار تقریباً 10 مگاپاسکال قرار می‌گیرد. بعد از پرس منبع حرارت را قطع و جریان آب خنک کننده در داخل صفحات گرم کننده برقرار می‌شود. زمانی که دمای صفحات به  $80^\circ\text{C}$  رسید فشار از روی نمونه برداشته شده و نمونه‌ها از داخل قالب برداشته می‌شود. نمونه قالب‌گیری شده نانوکامپوزیت پلی پروپیلن / اکسید گرافن آلکیل‌دار شده در شکل 6 آورده شده است.

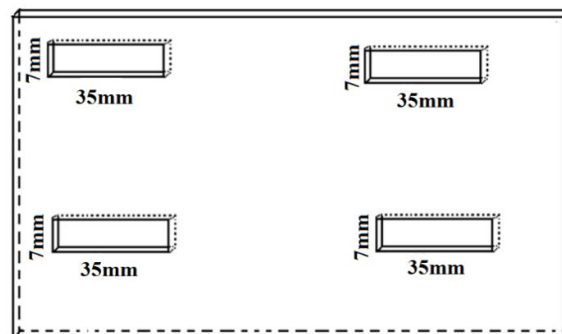


Fig. 5 the designed cast to preparation the DMTA sample  
شکل 5 قالب طراحی شده برای تهیه نمونه DMTA



Fig. 6 the molded samples of PP/AGO nanocomposites  
شکل 6 نمونه قالب‌گیری شده نانوکامپوزیت پلی پروپیلن / اکسید گرافن آلکیل‌دار شده

<sup>1</sup> weightloss  
<sup>2</sup> Hot-press



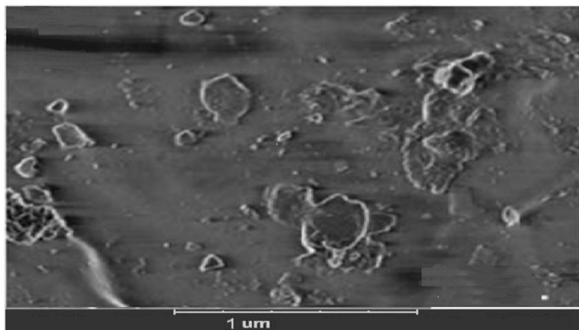


Fig. 9 The SEM image of polypropylene+0.1% AGO nanocomposite  
شکل 9 تصویر SEM از نانو کامپوزیت پلی پروپیلن با 0.1% AGO

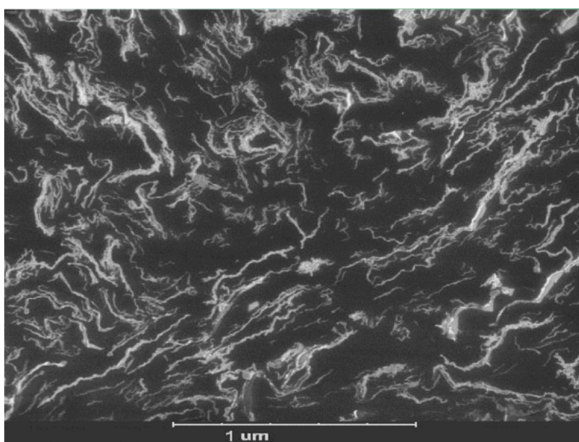


Fig. 10 The SEM image of polypropylene+0.5% AGO nanocomposite at microscale  
شکل 10 تصویر SEM از نانو کامپوزیت پلی پروپیلن با 0.5% AGO در مقیاس میکرو

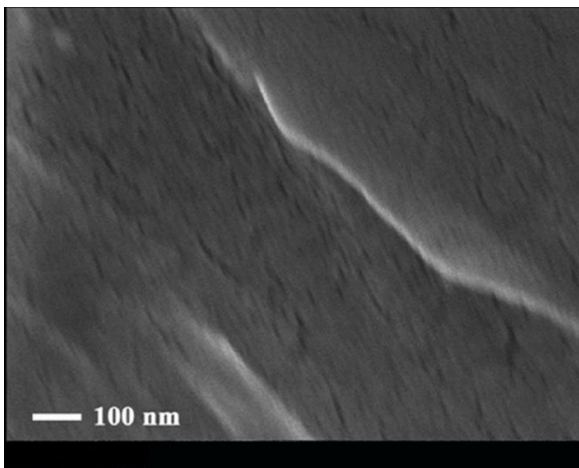


Fig. 11 The SEM image of polypropylene+0.5% AGO nanocomposite at nanoscale  
شکل 11 تصویر SEM از نانو کامپوزیت پلی پروپیلن با 0.5% AGO در مقیاس نانو

با افزایش میزان AGO بارگذاری شده نمودار وزن تلف شده به سمت راست شیفیت می خورد که نشان از افزایش دمای تخریب<sup>1</sup> می دهد.

<sup>1</sup> Degradation Temperature

پیوند C-H موجود در زنجیرهای آلکیلی نشان می دهد. همچنین پیک های موجود در  $1044 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1222 \text{ cm}^{-1}$  (C-O) در گروه های هیدروکسیل و کربوکسیلیک اسید) و  $3430 \text{ cm}^{-1}$  (کشش O-H) به طور قابل توجهی کاهش پیدا کرده اند که نشان می دهد بیشتر گروه های هیدروکسیل و اپوکساید طی واکنش به گروه های اتری تبدیل شده اند. گروه های کربوکسیلیک اسید هم تا اندازه ای به گروه های استری تبدیل شده اند. همچنین پیک های اکسید گرافن آلکیل دار شده نسبت به طیف مربوط به اکسید گرافن خالص اندکی به سمت اعداد موجی پایین تر جابجا شده است که می تواند به دلیل برهمکنش های بین گروه های عاملی حاصل از آلکیلاسیون با نانوصفحات اکسید گرافن باشد.

پراکندگی اکسید گرافن آلکیل دار شده و اکسید گرافن در حلال غیرقطبی زایلن مورد ارزیابی قرار گرفت و مشاهده شد در حالی که اکسید گرافن در زایلن کاملاً ناپایدار بود و سریعاً ته نشین می شد اما در مقابل اکسید گرافن آلکیل دار شده پراکندگی مناسب و نسبتاً پایداری را در حلال زایلن از خود نشان می داد (شکل 8).

قابلیت پراکندگی مناسب اکسید گرافن آلکیل دار شده در حلال های غیرقطبی و برهم کنش مناسب آن با پلیمرهای آب گریز می تواند زمینه مناسبی را برای استفاده آنها در شبکه پلیمرهای غیرقطبی به منظور بهبود خواص حرارتی و مکانیکی آن فراهم سازد.

یکی از ملزومات بهبود خواص نانوکامپوزیت پلیمری توزیع همگن نانوذره در زمینه پلیمر می باشد. چون بهبود در استحکام مکانیکی منوط به دو عامل توزیع مناسب نانوذره و چسبندگی سطحی بالا بین نانوذره و شبکه پلی پروپیلن است. همان طور که از اشکال 9، 10 و 11 قابل مشاهده می باشد، نانوصفحات اکسید گرافن آلکیل دار شده به صورت همگن بر روی شبکه پلی پروپیلن توزیع شده اند و چسبندگی بین این نانوصفحات وجود ندارد (کلوخگی نانوذرات) ولی چسبندگی سطحی بالا بین نانوذره و شبکه پلی پروپیلن وجود دارد که باعث بهبود کیفیت و خواص مکانیکی و ترموفیزیکی نانوکامپوزیت می شود که این می تواند در نتیجه آلکیلاسیون نانوذره باشد.

پایداری حرارتی پلی پروپیلن، پلی پروپیلن / اکسید گرافن آلکیل دار شده با محاسبه وزن اتلاfi در طی حرارت دادن مورد بررسی قرار گرفت. شکل 12 نمودار وزن تلف شده نمونه ها را طی یک حرارت دهی با نرخ ثابت  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  نشان می دهد. تمامی نمونه ها یک افت وزن یک پله ای از خود نشان می دهند.

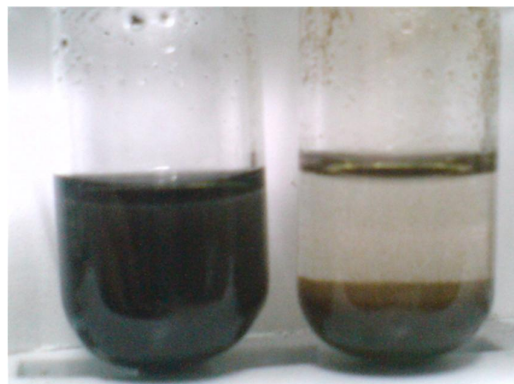


Fig. 8 the optical image of the GO (right) and AGO (left) dispersed in the xylene solution

شکل 8 تصویر اویپتیکی از پراکندگی اکسید گرافن (سمت راست) و اکسید گرافن آلکیل دار شده (سمت چپ) در حلال زایلن

شکل 13 نمودار تغییرات دما برحسب درصد وزن اتلافی برای نانوکامپوزیت‌های مختلف پلی پروپیلن / اکسید گرافن آلکیل دار شده

یکی دیگر از خواص بسیار مهم دیگر مواد پلیمری که علاوه بر اهمیت عملی برای درک منشأ مولکولی رفتار مکانیکی پلیمرها اهمیت زیادی دارد دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) است. دمای انتقال شیشه‌ای دمایی است که پلیمرها در دماهای پایین‌تر از آن به صورت مواد سخت و صلب (شیشه‌ای) هستند و در دماهای بالاتر از آن نرم و منعطف (رابری) هستند. بنابراین هنگام مطالعه خواص مکانیکی پلیمرها،  $T_g$  می‌تواند به‌عنوان یکی از مهم‌ترین مشخصه‌های پلیمر در نظر گرفته شود. با استفاده از تغییرات مدول در دماهای مختلف، انتقال‌های مختلف  $\alpha$  (فرم مونوکلینیک)،  $\beta$  (فرم هگزاگونال) و  $\gamma$  (فرم تری‌کلینیک) که ناشی از حرکت‌های مختلف زنجیرهای پلیمری و گروه‌های جانبی و یا حرکت انتقالی زنجیرهای پلیمری می‌باشد مشاهده و بدین ترتیب رفتار مورفولوژیکی پلیمرها با دما و یا زمان بررسی می‌گردد.

در این مطالعه از آنالیز حرارتی مکانیکی-دینامیکی (DMTA) برای اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای و همین‌طور مدول ذخیره‌ای استفاده شده است. DMTA یک روش تحلیل دینامیک-ترمو مکانیکی است. به‌عبارت‌دیگر DMTA اعمال نیروی نوسانی به یک نمونه و تحلیل پاسخ نمونه به آن نیرو می‌باشد.

آزمون‌های مکانیکی-دینامیکی با قرار دادن نمونه در یک میدان ارتعاشی و تغییر فرکانس انجام می‌شوند که روش مرسوم، تغییر سینوسی تنش وارده به نمونه می‌باشد. به خاطر فرآیندهای آسودگی که وابسته به زمان هستند، کرنش با یک تغییر در ماده به وجود می‌آید. بنابراین برای یک فرکانس نوسان  $\frac{\omega}{2\pi}$  خواهیم داشت:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (2)$$

که در آن  $\delta$  زاویه فاز،  $\sigma$  تنش اعمال شده و  $\varepsilon$  بیانیگر کرنش حاصل شده است. از نقطه نظر ریاضی تنش دارای دو بخش می‌باشد: یک بخش آن که با کرنش هم‌فاز است و بخش بعدی که اختلاف فاز 90 درجه‌ای با کرنش دارد. نتیجه آنالیز دینامیک مکانیکی برحسب مدول کمپلکس<sup>1</sup> به‌صورت زیر بیان می‌شود:

$$E^* = E' + iE'' \quad (3)$$

که در آن:

$E^*$  مدول برشی کمپلکس

$E'$  مدول ذخیره‌ای<sup>2</sup> (بخش حقیقی مدول)

$E''$  مدول اتلافی<sup>3</sup> (بخش موهومی مدول)، ترم دمپینگ یا اتلاف انرژی

زاویه‌ای که تأخیر زمانی بین تنش اعمال شده و کرنش را نشان می‌دهد با  $\delta$  نشان داده می‌شود و از نسبت مدول اتلافی به مدول ذخیره‌ای در قالب تانژانت اتلاف یا ضریب اتلاف به دست می‌آید:

$$\tan \delta = E'' / E' \quad (4)$$

$\tan \delta$  یک ترم اتلاف و برابر با نسبت انرژی تلف‌شده به شکل حرارت ( $E''$ ) به ماکزیمم انرژی ذخیره‌شده در ماده ( $E'$ ) در مدت یک سیکل نوسان می‌باشد. مدول ماده و میزان اتلاف انرژی که به ترتیب ناشی از خاصیت ویسکوالاستیک مواد پلیمری می‌باشد، در آزمون مکانیکی-دینامیکی محاسبه می‌گردد. در این آزمون، نمونه در حالت‌های مختلف خمشی، کششی، برشی و فشاری در شرایط غیر هم‌دما در کرنش بسیار کم که ماده در ناحیه

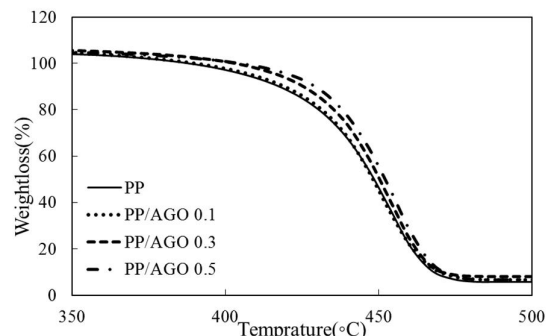


Fig. 12 The diagram of thermal gravimetric analysis (TGA) for PP and PP/AGO in the nitrogen medium

شکل 12 نمودار آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) برای پلی پروپیلن و نانوکامپوزیت پلی پروپیلن / اکسید گرافن آلکیل دار شده در محیط نیتروژن

رابطه بین میزان بارگذاری AGO و دما مطابق با کاهش‌های وزنی متفاوت به‌طور دقیق‌تر در شکل 13 آورده شده است. این مقایسه نشان می‌دهد که هر چه میزان کاهش وزنی بیشتر شود، پایداری حرارتی، وابستگی کمتری را به میزان بارگذاری AGO نشان می‌دهد. نمودار پلی پروپیلن یک افت جرم 10% را در دمای 417.34°C نشان می‌دهد درحالی‌که PP/AGO با مقدار بارگذاری 0.1، 0.3 و 0.5% AGO افت وزن 10% را به ترتیب در دماهای 419.4، 425.2 و 428.9°C نشان می‌دهند. مشخص است که با افزایش مقدار AGO، دمای تخریب حرارتی نیز به‌تدریج افزایش پیدا می‌کند.

این افزایش در دمای شروع تخریب را می‌توان ناشی از کاهش مقاومت حرارتی در سطح دانست که موجب کاهش ضریب کلی هدایت حرارتی موثر شده و مانع انتقال حرارت می‌شود. صفحات AGO به‌صورت صفحاتی در بین شبکه پلی پروپیلن قرار گرفته و با برهم زدن اتصالات عرضی رسانایی حرارتی را در شبکه کاهش داده فلذا باعث افزایش مقاومت در برابر حرارت می‌شود. یکی از دلایل اصلی مقاومت سطحی بالا، اتصال ضعیف (در مقایسه با پیوند کووالانسی) بین شبکه پلیمر و پرکننده است. از آنجا که انرژی حرارتی به‌طور عمده در قالب ارتعاش شبکه (فونون‌ها) انتقال می‌یابد اتصال ضعیف در حالت ارتعاش در سطح بین پلی پروپیلن و AGO مقاومت سطحی را به‌طور قابل توجهی افزایش خواهد داد. بنابراین یک توزیع مناسب از صفحات AGO در شبکه پلی پروپیلن باعث افزایش مساحت کلی اتصال پلیمر و پرکننده شده و انتقال حرارت هدایتی را در شبکه پلیمر کاهش داده و منجر به افزایش دمای تخریب گردد.

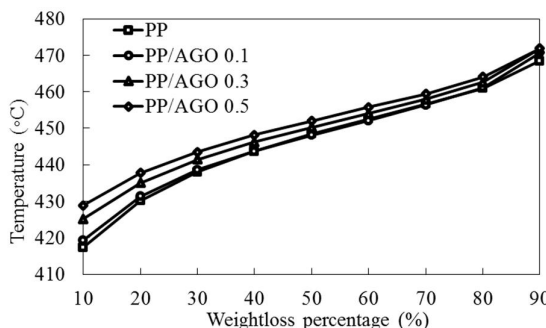


Fig. 13 The diagram of temperature vs. weightloss percentage for various PP/AGO nanocomposites

<sup>1</sup> Complex shear modulus

<sup>2</sup> Storage Modulus

<sup>3</sup> Loss Modulus

شکل 14 نمودار تانژانت اتلاف برحسب دما در آنالیز DMTA برای پلی پروپیلن و نانوکامپوزیت پلی پروپیلن / اکسید گرافن الکیل دار شده طرفی، لغزش های مولکولی در این دماها بسیار ناچیز است و این موضوع دلیلی بر کم بودن میرایی در دماهای کمتر از قله نمودار است. در دمایی که میرایی ( $\tan\delta$ ) بیشینه است، بعضی از اجزای زنجیر مولکولی می توانند آزادانه حرکت کنند، درحالی که بخشی دیگر از این اجزا بی حرکت هستند. هنگامی که تنش به بخش بی حرکت در زنجیر اعمال می شود، جزء به گونه ای شروع به حرکت می کند که تنش روی خود را کاهش دهد. بنابراین پس از حرکت، به دلیل کاهش تنش، جزء مدنظر مقدار انرژی ذخیره شده کمتری دارد و انرژی مازاد آن روی قله میرایی به شکل گرما هدر می رود. در محدوده دمایی کوچکی پس از قله  $\tan\delta$  بخش قابل توجهی از زنجیر پلیمری متحرک شده و موجب کاهش چسبندگی پلیمر می شود، در نتیجه اتلاف انرژی کاهش می یابد.

شکل بالا تأثیر افزایش میزان AGO موجود در شبکه پلی پروپیلن بر مدول ذخیره ای ( $E'$ ) پلی پروپیلن را با استفاده از نتایج حاصل از آنالیز DMTA نشان می دهد. دو نتیجه عمده از این نمودارها حاصل می شود:

مدول ذخیره ای نانوکامپوزیت ها به طور واضح با افزایش دما کاهش می یابد. با افزایش دما به سمت دمای ذوب و در پی آن افزایش تحرک زنجیر پلیمری، مدول ذخیره ای تمام نانوکامپوزیت ها به شدت کاهش می یابد و به سمت مدول پلی پروپیلن خالص میل می کند. این کاهش مدول ذخیره ای معمولاً برای گرماترم های نیمه بلوری مانند پلی پروپیلن اتفاق می افتد. البته این موضوع در نانو اسفنج ها نیز برقرار است و با افزایش دما، مدول ذخیره ای آن ها نیز به سمت مدول ذخیره ای اسفنج پلی پروپیلن میل می کند. این پدیده نشان می دهد، در دماهای زیاد، مدول ذخیره ای نانوکامپوزیت ها و نانو اسفنج ها از مدول ذاتی پلیمر پیروی می کند.

همان طور که انتظار می رود با افزایش میزان AGO در شبکه پلی پروپیلن، مدول ذخیره ای همانند مدول یانگ نانوکامپوزیت ها افزایش می یابد. بدین دلیل که اثر سفت کنندگی ذرات تقویت کننده، به مقدار قابل توجهی بخش گرانیو یا چسبناک پلیمر را کاهش داده و با محدود کردن جریان پلیمری باعث سخت تر شدن نانوکامپوزیت می شود. در دماهای پایین، پلی پروپیلن و نانوکامپوزیت هایی که از آن ساخته می شود، در شرایط شیشه ای هستند. بنابراین زنجیرهای پلیمری آن ثابت می مانند که این خاصیت می تواند منجر به افزایش ذاتی مدول ذخیره ای گردد.

در جدول 1 مقادیر  $E'$  برای پلی پروپیلن خالص و نانوکامپوزیت های حاصل از آن در دماهای مختلف خلاصه شده است.

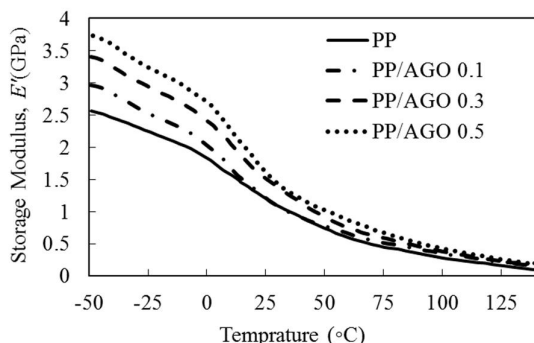


Fig. 15 The diagram of storage modulus vs. temperature measured by DMTA for PP and PP/AGO nanocomposites

ویسکوالاستیک خطی قرار داشته و از قانون هوک تبعیت می کند، تحت تنش های سیکلی با فرکانس مشخص قرار گرفته و تغییرات مدول ذخیره ای و فاکتور اتلاف برحسب دما اندازه گیری می شود.

نمودارهای تانژانت زاویه اتلاف ( $\tan\delta$ ) و مدول ذخیره ای ( $E'$ ) برحسب دما، به دست آمده از نتایج آنالیز DMTA به ترتیب در شکل 14 و شکل 15 نشان داده شده است.  $\tan\delta$  از نسبت مدول ذخیره ای  $E'$  به مدول اتلاfi  $E''$  به دست می آید و نسبت به تغییرات ساختار فوق العاده حساس می باشد.  $T_g$  نیز از روی پیک نمودار  $\tan\delta$  تخمین زده می شود.

با توجه به نمودارهای شکل مقدار ماکزیمم نسبی پیک  $\tan\delta$  برای نمونه پلی پروپیلن خالص در دمای  $3.3^\circ\text{C}$  - و برای نانوکامپوزیت های با درصد 0.1، 0.3 و 0.5 AGO به ترتیب در دماهای  $3.9^\circ\text{C}$  -،  $4.4^\circ\text{C}$  - و  $5.4^\circ\text{C}$  - ظاهر می شود که حکایت از افزایش در مقدار  $T_g$  شبکه پلیمر دارد و به طور مشخص بیشترین افزایش مربوط به نانوکامپوزیت با 0.5% AGO می شود.

می توان چنین استنباط کرد که با افزایش درصد AGO در مقدارهای خیلی کم در داخل شبکه پلی پروپیلن، دمای انتقال شیشه ای آن افزایش می یابد.

یک دلیل ممکن برای این افزایش بیشتر وجود گروه های آلکیلی بر روی سطح اکسید گرافن الکیل دار شده است که در بین زنجیره های پلی پروپیلن نفوذ کرده و متعاقباً باعث افزایش سطح برخورد بین پلی پروپیلن و اکسید گرافن و در نتیجه باعث ایجاد پیوندی قوی تر بین شبکه پلیمر و نانوذره اصلاح شده می شود. نانوصفحات اکسید گرافن به دلیل ساختار ورقه ای و کشیده سطح تماس بیشتر و بالاتری نسبت به دیگر نانوذرات با ماتریس پلیمری ایجاد می کنند در نتیجه این پیوند بین شبکه پلیمر و اکسید گرافن اصلاح شده به میزان چشمگیری قوی می باشد. مضاف بر اینکه زنجیره های آلکیلی موجود بر روی سطح اکسید گرافن به صورت مانع و درگیر شونده عمل کرده و یک نوع درهم تنیدگی قوی تری بین اکسید گرافن و شبکه پلیمر ایجاد می کند که از لغزش و چرخش زنجیره های پلیمری جلوگیری می کند. البته دلیل اصلی این پدیده را می توان به برهم کنش قوی بین نانوذرات اکسید گرافن الکیل دار شده و ماتریس پلی پروپیلن نسبت داد که باعث جذب مولکول های ماتریس پلی پروپیلن روی سطح نانوذرات پرکننده می شود این پدیده می تواند به مقدار قابل توجهی تحرک اجزای زنجیر پلیمری را محدود کند و  $T_g$  را به مقدار محسوس افزایش دهد.

همان طور که در شکل 14 نشان داده شده است، در دماهای کمتر از قله نمودار  $\tan\delta$ ، مقدار میرایی کوچک بوده و تقریباً تمام انرژی ذخیره شده در تغییر شکل مواد، هنگامی که تنش برداشته شود، به سرعت بازایی می شود. از

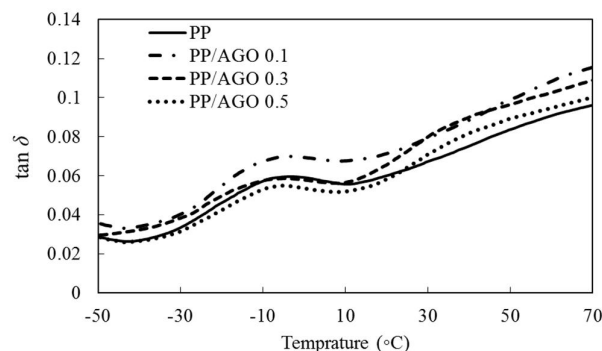
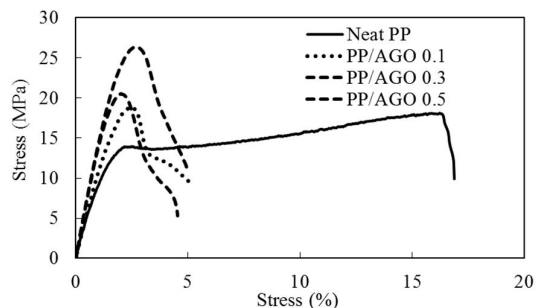


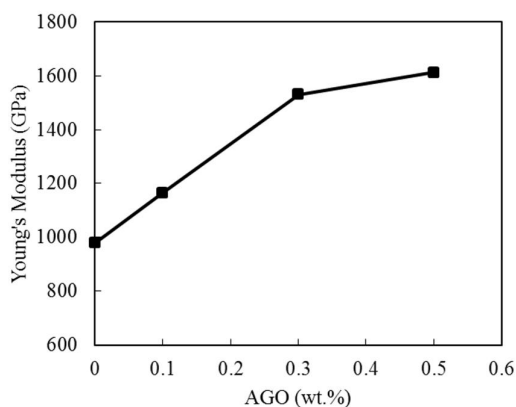
Fig. 14 The diagram of loss tangent vs. temperature measured by DMTA for PP and PP/AGO nanocomposites



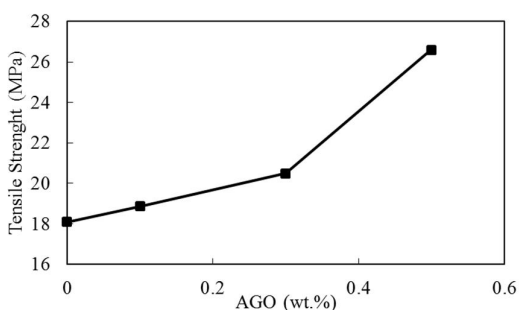
به دو عامل توزیع مناسب نانوذره و چسبندگی سطحی بالا بین نانوذره و شبکه پلی پروپیلن است. همچنین سختی ذاتی اکسید گرافن به عنوان نوعی



**Fig. 16** The stress-strain diagram for PP and PP/AGO nanocomposites  
 شکل 16 نمودار تنش-کرنش پلی پروپیلن و نانوکامپوزیت پلی پروپیلن / اکسید گرافن آلکیل دار شده



**Fig. 17** The effect of AGO weight percent on the PP Young's modulus  
 شکل 17 تأثیر درصد وزنی اکسید گرافن آلکیل دار شده بر مدول یانگ پلی پروپیلن



**Fig. 18** The effect of AGO weight percent on the PP tensile strength  
 شکل 18 تأثیر درصد وزنی اکسید گرافن آلکیل دار شده بر استحکام کششی پلی پروپیلن

نانوذره کربنی را می توان در این بهبود تأثیرگذار دانست. بنابراین این بهبود خواص می تواند یک نایید برگشتی بر نتایج SEM باشد که عدم کلوخگی نانوذرات در شبکه پلیمر را نشان می دهند. البته بارگذاری بیش از اندازه نانوصفات اکسید گرافن می تواند باعث کاهش استحکام مکانیکی در نانوکامپوزیت ها شود. این کاهش در استحکام تسلیم و مدول کششی به دلیل نیروهای وان دروالسی ذاتی بین اکسید گرافن است که به سادگی سبب انبوه شدن و ایجاد کلوخگی این نانوصفات در زمینه پلیمری می گردد و این خود دلیل بسیار مناسبی برای ایجاد ترک و شکست در زمینه پلی پروپیلن و

شکل 15 نمودار مدول ذخیره ای بر حسب دما در آنالیز DMTA برای پلی پروپیلن و نانوکامپوزیت پلی پروپیلن / اکسید گرافن آلکیل دار شده  
 جدول 1 مدول ذخیره ای پلی پروپیلن و نانوکامپوزیت پلی پروپیلن / اکسید گرافن آلکیل دار شده

**Table 1** The storage modulus for PP and PP/AGO nanocomposites

مدول ذخیره ای، $E'$ (GPa)						
دما (°C)	-50	-25	0	25	75	100
پلی پروپیلن	2.56	2.24	1.83	1.201	0.44	0.29
پلی پروپیلن + 0.1 % اکسید گرافن آلکیل دار شده	2.95	2.53	2.02	1.203	0.52	0.34
پلی پروپیلن + 0.3 % اکسید گرافن آلکیل دار شده	3.4	2.95	2.4	1.45	0.58	0.38
پلی پروپیلن + 0.5 % اکسید گرافن آلکیل دار شده	3.73	3.25	2.7	1.62	0.68	0.43

واضح است که در دماهای بالاتر، مدول ذخیره ای کمتر تحت تأثیر میزان AGO موجود در شبکه پلی پروپیلن است. همچنین میزان افزایش مدول ذخیره ای در نانوکامپوزیت ها نسبت به پلی پروپیلن خالص در دمای 25°C برای ترکیب 0.1، 0.3 و 0.5% AGO به ترتیب 20.7، 34.8% و 34.8% است.

آزمون کشش برای ارزیابی تأثیر نانوذرات AGO بر روی خواص مکانیکی پلی پروپیلن و نانوکامپوزیت پلی پروپیلن انجام شد. آنالیز نتایج حاصله از تست خواص مکانیکی، اطلاعاتی در مورد تأثیر درصدهای مختلف AGO در نانوکامپوزیت به دست می دهد (شکل 16).

نتایج حکایت از این دارد که افزودن AGO به شبکه پلیمر مدول یانگ<sup>1</sup> را افزایش خواهد داد. مقایسه مدول یانگ نانوکامپوزیت ها با درصدهای مختلف بارگذاری AGO نشان می دهد که میزان افزایش مدول یانگ با میزان AGO بارگذاری شده نسبت مستقیم دارد. تا جایی که با افزودن 0.5% به شبکه پلی پروپیلن مدول یانگ از 978.3 MPa به 1612 MPa افزایش پیدا می کند که چیزی معادل با 64.7% افزایش در مدول یانگ می باشد (شکل 17).

برهم کنش قوی بین AGO و شبکه پلی پروپیلن حرکت زنجیرهای پلیمری را در اطراف سطوح AGO محدود می سازد. بنابراین به خاطر پیوند مستحکم ایجاد شده بین پلیمر و صفحات AGO مدول یانگ افزایش می یابد. علاوه بر این بهبود مدول یانگ در نانوکامپوزیت پلی پروپیلن و AGO را می توان به سختی ذاتی صفحات اکسید گرافن نیز ربط داد.

از طرفی صلبیت زیاد نانوصفات اکسید گرافن باعث ایجاد همبستگی قوی با ماتریس پلی پروپیلن شده و درهم گیری مکانیکی اتفاق می افتد و همین موضوع افزایش قابل توجه خواص کششی را به دنبال دارد.

روند افزایشی مشابهی نیز در مورد استحکام کششی مشهود است (شکل 18). افزودن 0.1، 0.3 و 0.5% از AGO به شبکه پلی پروپیلن به ترتیب موجب افزایش 4.25، 13.25 و 47% در استحکام تسلیم می شود.

همان طور که در مقدمه اشاره شد این بهبود در استحکام مکانیکی منوط

<sup>1</sup> Young's Modulus

گرافن و شبکه پلیمر ایجاد کرده و از لغزش و چرخش زنجیرهای پلیمری جلوگیری می کند و در نتیجه دمای انتقال شیشه ای را افزایش می دهد.

#### 5- فهرست علائم

اکسید گرافن آلکیل دار شده	AGO
آنالیز حرارتی مکانیکی-دینامیکی	DMTA
مدول ذخیره ای	$E'$
مدول اتلافی	$E''$
مدول برش کمپلکس	$E^*$
طیف سنجی تبدیل فوریه فرسوخ	FT-IR
نانوصفحات گرافن	GnPs
اکسید گرافن	GO
پروپیلن	PP
نانوصفحات گرافیتی ورقه شده	xGnP

#### علائم یونانی

کرنش	$\epsilon$
تنش اعمال شده	$\sigma$
زاویه فاز	$\delta$

#### 6- مراجع

- [1] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Synthesis of nylon 6-clay hybrid, *Journal of Materials Research*, Vol. 8, No. 05, pp. 1179-1184, 1993.
- [2] M. M. Shokrieh, A. Zeinedini, S. M. Ghoreishi, Effects of adding multiwall carbon nanotubes on mechanical properties of Epoxy resin and Glass/Epoxy laminated composite, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 15, No. 9, pp. 125-133, 2015 (in Persian فارسی).
- [3] M. Shamel, N. Choupani, M. K. Razavi, Measurement of Mixed-mode Fracture Toughness of Polypropylene using Multi-specimen J-integral Method, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 16, No. 4, pp. 333-344, 2016 (in Persian فارسی).
- [4] I. G. Gholamhassan Payganeh, M. Rahmani, Azam Kazemnejad An investigation on the impact properties of nanocomposite based on polypropylene/ graphene nanosheets/ nano clay using response surface polypropylene/ graphene, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 15, No. 9, pp. 271-279, 2015. (in Persian فارسی).
- [5] S. Gasemi, R. Behrooz, R. Shahbazian Yassar, I. Ghasemi, The comparison of nanocellulose/PLA nanocomposites elastic modulus obtained by nanoindentation and tensile test, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 15, No. 11, pp. 81-87, 2015. (in Persian فارسی).
- [6] S. S. Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, Vol. 28, No. 11, pp. 1539-1641, 2003.
- [7] F. Leroux, J. P. Besse, Polymer interleaved layered double hydroxide: a new emerging class of nanocomposites, *Chemistry of Materials*, Vol. 13, No. 10, pp. 3507-3515, 2001.
- [8] K. Chrissafis, K. Paraskevopoulos, S. Stavrev, A. Docoslis, A. Vassiliou, D. Bikiaris, Characterization and thermal degradation mechanism of isotactic polypropylene/carbon black nanocomposites, *Thermochimica Acta*, Vol. 465, No. 1, pp. 6-17, 2007.
- [9] H. Wang, H. Zhang, W. Zhao, W. Zhang, G. Chen, Preparation of polymer/oriented graphite nanosheet composite by electric field-inducement, *Composites Science and Technology*, Vol. 68, No. 1, pp. 238-243, 2008.
- [10] Y. Liu, R. Deng, Z. Wang, H. Liu, Carboxyl-functionalized graphene oxide-polyaniline composite as a promising supercapacitor material, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22, No. 27, pp. 13619-13624, 2012.
- [11] S. Mazinani, A. Ajji, C. Dubois, Morphology, structure and properties of conductive PS/CNT nanocomposite electrospun mat, *Polymer*, Vol. 50, No. 14, pp. 3329-3342, 2009.

کاهش نیروهای چسبندگی بین اکسید گرافن و ماتریس پلیمری می باشد. در ضمن ایجاد نقص در این نانوکامپوزیت ها می تواند به دلیل حضور نانوصفحات اکسید گرافن به عنوان یک ناخالصی در زمینه پلیمری باشد.

نتایج همچنین نشان می دهد که افزایش طول در نقطه شکست به طور محسوسی در نانوکامپوزیت نسبت به پلیمر خالص کاهش می یابد. کاهش در افزایش طول در نقطه شکست در اثر افزایش مقدار AGO نشان می دهد که آرایش و جهت گیری مولکول ها همسو با محور کشش در حضور AGO میسر نیست.

افزودن نانوذرات مختلف به پلی پروپیلن خالص باعث کاهش درصد ازدیاد طول تا پارگی می شود. کاهش ازدیاد طول تا پارگی در نانوکامپوزیت های پلیمری نسبت به پلیمرهای خالص متداول است. در واقع، افزایش نانوذرات به ماتریس پلیمری باعث کاهش تغییر شکل ماتریس در مقابل افزایش استحکام مکانیکی آن می شود. به عبارت دیگر، کاهش ازدیاد طول تا پارگی منجر به پیوند بهتر بین نانوذرات پرکننده با ماتریس پلیمری می شود که این موضوع کاهش تحرک زنجیر پلیمری و سخت تر و سفت تر شدن نانوکامپوزیت را به دنبال دارد.

همچنین همان طور که از آنالیزهای مختلف مشاهده می شود در حضور اکسید گرافن استحکام افزایش چشمگیری می یابد که یکی از دلایل افزایش استحکام در نانوکامپوزیت ها، حضور فاز تقویت کننده در زمینه پلیمری می باشد. در یک سامانه کامپوزیت انتقال نیرو از زمینه پلیمری به فاز تقویت کننده و نیز افزایش چگالی نایجابی ها موجب افزایش استحکام زمینه پلیمری می شود.

#### 4- نتیجه گیری

هدف این مطالعه ساخت نانوکامپوزیت پلی پروپیلن / اکسید گرافن با توزیع یکنواخت اکسید گرافن به روش اختلاط محلولی و بررسی خواص مکانیکی و حرارتی نانوکامپوزیت بوده است.

به منظور توزیع یکنواخت نانوذره در شبکه پلیمر و همچنین چسبندگی بیشتر بین نانوذره و شبکه پلیمر، ذرات اکسید گرافن سنتز شده از گرافیت خام، طی یک واکنش ساده آلکیلاسیون اصلاح گردید. نانوکامپوزیت پلیمر / اکسید گرافن آلکیل دار شده با سه مقدار بارگذاری 0.1، 0.3 و 0.5% AGO به روش اختلاط محلولی ساخته شد. نتایج SEM توزیع یکنواخت از نانوذره در شبکه پلیمر را نشان داد. نتایج آزمون تنش-کرنش نشان داد که مدول یانگ نانوکامپوزیت با افزایش مقدار AGO بارگذاری شده افزایش می یابد. همچنین آنالیز حرارتی مکانیکی-دینامیکی (DMTA) نشان داد که مدول ذخیره ای در نانوکامپوزیت ها در دمای 25°C با افزایش میزان بارگذاری AGO، نسبت به پلی پروپیلن خالص افزایش می یابد. میزان افزایش مدول ذخیره ای در نانوکامپوزیت ها نسبت به پلی پروپیلن خالص در دمای 25°C برای ترکیب 0.1، 0.3 و 0.5% AGO به ترتیب 0.16، 20.7 و 34.8% است. افزودن 0.1، 0.3 و 0.5% از AGO به شبکه پلی پروپیلن به ترتیب موجب افزایش 4.25، 13.25 و 47% در استحکام تسلیم می شود. نسبت ابعاد و استحکام مکانیکی بالای AGO، توزیع مناسب AGO در زمینه پلی پروپیلن و عدم کلوخه شدن آن و همچنین چسبندگی سطحی قوی بین AGO و زمینه پلیمر به دلیل وجود گروه های آلکیلی از جمله دلایل افزایش استحکام مکانیکی نانوکامپوزیت می باشد.

زنجیرهای آلکیلی موجود بر روی سطح اکسید گرافن به صورت مانع و درگیر شونده عمل کرده و یک نوع درهم تنیدگی قوی مابین صفحات اکسید

- [21] U. Ratnayake, B. Haworth, D. Hourston, Preparation of polypropylene-clay nanocomposites by the co-intercalation of modified polypropylene and short-chain amide molecules, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 112, No. 1, pp. 320-334, 2009.
- [22] C. C. Teng, C. C. M. Ma, Y. W. Huang, S. M. Yuen, C. C. Weng, C. H. Chen, S. F. Su, Effect of MWCNT content on rheological and dynamic mechanical properties of multiwalled carbon nanotube/polypropylene composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 39, No. 12, pp. 1869-1875, 2008.
- [23] J. D. Azoulay, H. Gao, Z. A. Koretz, G. Kehr, G. Erker, F. Shimizu, G. B. Galland, G. C. Bazan, Propylene polymerization with  $\alpha$ -keto- $\beta$ -diimine initiators proceeds via enantiomeric site control, *Macromolecules*, Vol. 45, No. 11, pp. 4487-4493, 2012.
- [24] Y. Huang, Y. Qin, Y. Zhou, H. Niu, Z. Z. Yu, J. Y. Dong, Polypropylene/graphene oxide nanocomposites prepared by in situ Ziegler-Natta polymerization, *Chemistry of Materials*, Vol. 22, No. 13, pp. 4096-4102, 2010.
- [25] F. Yang, C. Jin, D. Yang, Y. Jiang, J. Li, Y. Di, J. Hu, C. Wang, Q. Ni, D. Fu, Magnetic functionalised carbon nanotubes as drug vehicles for cancer lymph node metastasis treatment, *European Journal of Cancer*, Vol. 47, No. 12, pp. 1873-1882, 2011.
- [26] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, L. T. Drzal, A new compounding method for exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites with enhanced flexural properties and lower percolation threshold, *Composites Science and Technology*, Vol. 67, No. 10, pp. 2045-2051, 2007.
- [27] J. M. Torkelson, K. Wakabayashi, Polymer-graphite nanocomposites via solid-state shear pulverization, US Patent No. US 7906053 B1, 2011.
- [28] Y. W. Song, S. Y. Jang, W. S. Han, M. K. Bae, Graphene mode-lockers for fiber lasers functioned with evanescent field interaction, *Applied Physics Letters*, Vol. 96, No. 5, pp. 051122, 2010.
- [29] W. S. Hummers Jr, R. E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 80, No. 6, pp. 1339-1339, 1958.
- [12] Y. Geng, M. Y. Liu, J. Li, X. M. Shi, J. K. Kim, Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT/epoxy nanocomposites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 39, No. 12, pp. 1876-1883, 2008.
- [13] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis, Carbon nanotube-polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties, *Progress in polymer science*, Vol. 35, No. 3, pp. 357-401, 2010.
- [14] O.-K. Park, T. Jeevananda, N. H. Kim, S.-i. Kim, J. H. Lee, Effects of surface modification on the dispersion and electrical conductivity of carbon nanotube/polyaniline composites, *Scripta materialia*, Vol. 60, No. 7, pp. 551-554, 2009.
- [15] N. Liu, F. Luo, H. Wu, Y. Liu, C. Zhang, J. Chen, One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite, *Advanced Functional Materials*, Vol. 18, No. 10, pp. 1518-1525, 2008.
- [16] M. M. Shokrieh, V. A. Joneid., Manufacturing and experimental characterization of Graphene/Polypropylene nanocomposites, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 13, No. 11, pp. 55-63, 2013 (in Persian فارسی).
- [17] M. M. Shokrieh, Z. Shokrieh, S. M. Hashemianzadeh, Experimental studies on the mechanical properties, thermal behavior and water absorption of pp/wood fiber/CaCO<sub>3</sub> nanocomposites, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 13, No. 12, pp. 25-35, 2014 (in Persian فارسی).
- [18] J. Ehsani Zonuz, S. Montakhabi Kalajahi, K. Shelesh-Nezhad, Modeling of stiffness of graphene/epoxy nanocomposites with randomly distributed graphene using a combined molecular dynamics s-micromechanics method, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 13, No. 2, pp. 70-78, 2013 (in Persian فارسی).
- [19] A. Foroughfard, A. Pourkamali Anaraki, E. Ghasemi, Comparison of mechanical properties of PP / NANOCLAY and LLDPE / NANOCLAY nanocomposites, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 13, No. 5, pp. 80-93, 2014 (in Persian فارسی).
- [20] H.-M. Park, K. Kalaitzidou, H. Fukushima, L. T. Drzal, Exfoliated graphite nanoplatelet (xGnP)/polypropylene nanocomposites, *Michigan State University, Composite Materials & Structures Center*, 2100 Engineering Building, East Lansing, No. MI 48824, 2007.