



خواص مکانیکی و حرارتی نانوکامپوزیت‌های پایه پلی پروپیلن/پلی اتیلن خطی چگالی پایین/نانوذرات اکسید تیتانیوم

فرامرزی آشنای قاسمی^{۱*}، اسماعیل قاسمی^۲، سجاد دانش‌پایه^۳

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

۲- دانشیار، مهندسی مواد، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی، تهران

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

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

چکیده

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: ۳۱ مرداد ۱۳۹۲

پذیرش: ۲۴ مهر ۱۳۹۲

ارائه در سایت: ۲۷ اردیبهشت ۱۳۹۳

کلید واژگان:

پلی پروپیلن

پلی اتیلن خطی چگالی پایین

نانوذرات اکسید تیتانیوم

خواص مکانیکی

نانوکامپوزیت

در این تحقیق، خواص مکانیکی و حرارتی نانوکامپوزیت‌های شامل ماتریسی از دو فاز پلیمری پلی پروپیلن و پلی اتیلن خطی چگالی پایین، تقویت شده با نانوذرات اکسید تیتانیوم بررسی شده است. ترکیبات شامل ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی نانوذرات اکسید تیتانیوم و نیز ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درصد وزنی پلی اتیلن خطی چگالی پایین و عامل سازگارکننده استایرن-اتیلن-بوتیلن-استایرن توسط یک اکسترودر همسوگرد تهیه شدند. آزمون‌های مکانیکی و آنالیز حرارتی برای تعیین استحکام‌های ضربه و کششی، مدول الاستیسیته، ازدیاد طول تا پارگی، دماهای ذوب و بلورینگی ترکیبات انجام شدند. مشاهده شد که با حضور نانوذرات اکسید تیتانیوم مدول الاستیسیته نسبت به ترکیب پایه پلی پروپیلن/پلی اتیلن خطی چگالی پایین ۹ درصد افزایش می‌یابد. استحکام ضربه نیز افزایش، اما استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی کاهش می‌یابند. نیز دماهای ذوب و بلورینگی و درصد بلورینگی پلی پروپیلن اندکی افزایش یافته، اما دماهای ذوب و بلورینگی و درصد بلورینگی پلی اتیلن خطی چگالی پایین تغییر خاصی نمی‌کنند.

Mechanical and thermal properties of nanocomposites based on polypropylene/linear low density polyethylene/Titanium dioxide

Faramarz Ashenai Ghasemi^{1*}, Ismail Ghasemi², Sajjad Daneshpayeh³

1- Department of Mechanical Engineering, Shahid Rajaee Teacher Training University, Tehran, Iran

2- Department of Materials Science and Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

3- Department of Mechanical Engineering, Shahid Rajaee Teacher Training University, Tehran, Iran

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

ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper
Received 22 August 2013
Accepted 16 October 2013
Available Online 17 May 2014

Keywords:

Polypropylene
Lowlinear Density Polyethylene
Titanium Dioxide Nanoparticles
Mechanical Properties
Nanocomposite

ABSTRACT

In this study, mechanical and thermal properties of nanocomposites based on polypropylene/Linear low density polyethylene/nano titanium dioxide (PP/LLDPE/Tio₂) were studied. The samples were produced using a co-rotating twin screw extruder including 0,2,4 Wt.% of nano particles, 20,40,60 Wt.% of LLDPE and Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene (SEBS) as compatibilizer. Tensile properties (modulus, tensile strength and elongation at break), impact resistance and thermal properties (melting and crystallization temperatures) were evaluated. The results showed that modulus was increased by 9% with addition of nano particles in comparison to PP/LLDPE. In addition, impact resistance was increased and tensile strength and elongation at break were decreased. Melting and crystallization temperatures of PP were increased less or more while, these temperatures for LLDPE did not show meaningful differences.

۱- مقدمه

خواص کاربردی آن‌ها مانند سفتی، پایداری ابعادی، سختی و چقرمگی است [۴-۶]. خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمری به اندازه، شکل، بارگذاری، پیوند بین‌فازی و پراکندگی پراکنده‌ها بستگی دارد [۷، ۸]. انواع مختلفی از پلی اتیلن‌ها مانند، پلی اتیلن چگالی پایین (LDPE)، پلی اتیلن چگالی بالا (HDPE) و پلی اتیلن خطی چگالی پایین (LLDPE) برای اصلاح خواص فیزیکی و مکانیکی پلی پروپیلن (PP) به کار گرفته شده‌اند [۹]. PP یکی از مرسوم‌ترین پلیمرهاست که به طور گسترده مورد استفاده قرار

پلیمرهای تقویت شده با نانوذرات معدنی، مهم‌ترین طبقه از نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری هستند. این نانوکامپوزیت‌ها خواص فوق‌العاده‌ای مانند خواص مکانیکی بالا، نفوذپذیری کم و پایداری حرارتی، نسبت به ساختارهای غیرنانو مشابه دارند [۱، ۲]. از دیگر برتری‌های نانوکامپوزیت‌های پلیمری نسبت به دیگر مواد، می‌توان به فرآیندپذیری آسان، تنوع روش‌های ساخت و سبکی آن‌ها اشاره نمود [۳]. هدف از افزودن پراکنده‌های غیرآلی به پلیمرها، بهبود

Please cite this article using:

F. Ashenai Ghasemi, I. Ghasemi, S. Daneshpayeh, Mechanical and thermal properties of nanocomposites based on polypropylene/linear low density polyethylene/Titanium dioxide, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 14, No. 3, pp. 103-109, 2014 (In Persian)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

سه‌تایی نیز مانند نانوکامپوزیت‌های دوتایی، استحکام کششی و ضربه نانوکامپوزیت حاصل، به‌ازای افزودن مقادیر کمی از پرکننده‌ها بهبود می‌یابد. از تشکیل نانوکامپوزیت‌های سه‌تایی یا سه‌فازی، یک سامانه شامل ماتریس پلیمری، الاستومر و پرکننده ایجاد می‌شود که می‌تواند ماده جالبی برای بسیاری از کاربردهای مهندسی باشد [۲۰].

لیو و همکارانش در سال ۲۰۰۵ با افزودن نانو ذرات TiO_2 به آمیزه‌های LLDPE/LDPE متوجه شدند که به‌دلیل اثر تقویت‌کنندگی نانوذرات مذکور، افزودن تا ۳ درصد وزنی نانوذرات، استحکام کششی ترکیبات مذکور را افزایش می‌دهد [۲۷]. همچنین ابوقالیا و همکارانش در سال ۲۰۱۰ با افزودن نانو ذرات کربنات کلسیم به ترکیبات پایه PP/LLDPE، به‌طور کلی بهبود خواص مکانیکی ترکیبات PP/LLDPE را گزارش کرده‌اند [۲۰].

آشنای قاسمی و همکارانش [۲۸] نیز تأثیر حضور همزمان نانوذرات کربنات کلسیم و پلی‌پروپیلن پیوند شده با انیدرید مالئیک (PP-g-MA) بر روی استحکام ضربه و مدول یانگ PP را به‌صورت تجربی بررسی کردند. آن‌ها تأثیر اصلاح سطح نانوذرات و همچنین حضور PP-g-MA در چگونگی پراکندگی نانوذرات کربنات کلسیم در ماتریس PP، با استفاده از میکروسکوپ FESEM بررسی نمودند. نتایج آن‌ها نشان داد که اصلاح سطحی نانوذرات کربنات کلسیم و حضور PP-g-MA تأثیر بسزایی در بهبود توزیع و پراکندگی نانوذرات در ماتریس PP دارد. نیز آنکه، افزودن نانوذرات کربنات کلسیم موجب بهبود استحکام ضربه و مدول یانگ PP شده، اما افزودن PP-g-MA باعث افزایش استحکام ضربه و کاهش مدول یانگ می‌شود.

در این تحقیق یک نانوکامپوزیت پایه پلی‌پروپیلن/پلی‌اتیلن خطی با چگالی کم/دی‌اکسید تیتان به روش اختلاط مذاب در یک اکسترودر دو مارپیچه همسوگرد تهیه گردید. درصدهای وزنی مختلفی از نانو ذرات (۰، ۲ و ۴) و پلی‌اتیلن (۲۰، ۴۰ و ۶۰) در ماتریس پلی‌پروپیلن استفاده شده است. آنگاه تأثیر این دو عامل در قالب تغییرات خواص مکانیکی، شامل مدول الاستیسیته، استحکام‌های کششی و ضربه و درصد ازدیاد طول و خواص حرارتی، شامل دماهای ذوب و بلورینگی و درصد بلورینگی بررسی گردید.

۲- تجربی

۲-۱- مواد

در تحقیق حاضر از پلی‌پروپیلن با نام تجاری PP-Z30S با شاخص جریان مذاب $10 \text{ gr}/10 \text{ min}$ محصول شرکت پتروشیمی اراک (ARPC) استفاده شده است. همچنین از پلی‌اتیلن خطی چگالی پایین با نام تجاری LLDPE-0209 با شاخص جریان مذابی برابر با $10 \text{ gr}/10 \text{ min}$ محصول شرکت پتروشیمی اراک استفاده گردیده است. نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید با ساختار بلوری روتایل و اندازه متوسط 30 nm خریداری شده از شرکت INP^۱ به‌عنوان پرکننده مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- تهیه نمونه‌ها

پس از آماده شدن مواد اولیه، می‌بایست در ۹ حالت مختلف مطابق با جدول ۱ با همدیگر ترکیب می‌شدند. جهت حصول حداقل ۵ نمونه از هر ترکیب یک حالت فیزیکی اولیه ۴۰ گرمی در نظر گرفته شد. بنابراین مواد در ۹ حالت به‌صورت فیزیکی با همدیگر ترکیب شدند. جهت سازگاری دو پلیمر، ۱۲ گرم عامل سازگارکننده SEBS (معادل ۳ درصد وزنی هر ترکیب) به ترکیبات مذکور افزوده شد.

می‌گیرد. فرآیندپذیری خوب، خواص مکانیکی نسبتاً بالا، قابلیت بازیافت آسان و هزینه پایین، دامنه وسیعی از کاربردها مانند کالاهای خانگی، بسته‌بندی‌ها و صنایع اتومبیل‌سازی را برای PP به‌وجود آورده است [۱۰، ۱۱]. PP در کنار خواص خوبی که دارد، استحکام ضربه (به خصوص در دمای پایین) و مدول یانگ پایینی دارد که کاربرد آن را محدود کرده است [۱۲-۱۴].

دو راه برای اصلاح و بهبود خواص پلیمرها وجود دارد:

۱) ترکیب آن‌ها با سایر پلیمرها (آلیاژسازی پلیمری)،

۲) افزودن انواع مناسب تقویت‌کننده‌ها در آن [۸].

آمیزه‌های پلی‌پروپیلن/پلی‌اتیلن از جمله ترکیبات پلیمری هستند که به وسیله محققان مختلفی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۵-۱۷].

PP و LLDPE در هم مخلوط می‌شوند ولی امتزاج‌پذیر نیستند و معمولاً خواص ضعیفی را ارائه می‌دهند. اما این نوع به‌کارگیری آن‌ها از بهترین حالات استفاده از عوامل سازگارکننده می‌باشد. یکی از اهداف آلیاژ کردن پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن، افزایش استحکام ضربه PP، به ویژه در دماهای پایین است [۱۸].

یکی از راه‌های بهبود و اصلاح خواص پلیمرها، افزودن ذرات غیرآلی به آن‌هاست [۱]. با افزودن مقدار کمی از پرکننده‌ها، به ویژه در مقیاس نانو و تشکیل نانوکامپوزیت‌های پلیمری، می‌توان افزایش چشمگیری در استحکام ضربه و کششی آن‌ها ایجاد کرد.

استفاده از پرکننده‌های غیرآلی ابزاری مناسب برای بهبود سفتی، چقرمگی، سختی، مقاومت شیمیایی و پایداری ابعادی PP است [۱۰]. البته باید اشاره کرد که کلوخه‌شدن پرکننده و به دنبال آن پراکندگی نامناسب آن در ماتریس پلیمری، منجر به خواص مکانیکی ضعیف در مواد نانوکامپوزیت می‌شود [۱۹، ۲۰]. مسئله دیگر، کاهش استحکام ضربه، به‌دلیل سفتی مواد غیرآلی است. محققان برای رفع این مشکل از مواد الاستیک جهت افزایش چقرمگی نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌کنند [۲۱، ۲۲].

در میان پرکننده‌های معدنی مختلفی که برای بهبود خواص پلیمرها به‌کار می‌روند، کربنات کلسیم $[CaCO_3]$ [۱۶-۲۳]، اکسید روی $[ZnO]$ [۲۴] و اکسید تیتانیوم [۱۲-۲۵] بیشترین استفاده را دارند. اخیراً برخی محققان بهبود خواص مکانیکی پلیمرهای پر شده با ذرات TiO_2 به شکل نانوکامپوزیت و میکروکامپوزیت‌های دوتایی با فرآیند اختلاط مذاب را گزارش کرده‌اند [۶].

گارسیا و همکارانش در سال ۲۰۰۴ با افزودن نانو ذرات سیلیکا (SiO_2) به ماتریس پلیمری PP، افزایش ۳۰ درصدی مدول یانگ و ۶۸ درصدی استحکام ضربه را گزارش کرده‌اند [۲]. سلوین و همکارانش در سال ۲۰۰۳ ذرات TiO_2 را به ماتریس پلیمری پلی‌استایرن افزودند و مشاهده کردند که مدول یانگ و استحکام کششی این پلیمر افزایش می‌یابد [۴]. سیریرات و همکارانش در سال ۲۰۰۹ با افزودن نانو ذرات TiO_2 به PP، افزایش مدول یانگ، استحکام کششی و استحکام ضربه PP را به‌ازای مقادیر کم نانو ذرات TiO_2 (حدود ۱ درصد وزنی) گزارش کردند [۵]. آلتان و همکارش در سال ۲۰۱۰ ابتدا نانوذرات TiO_2 را با کمک SEBS-g-MA پوشش‌دهی کرده و سپس آن‌ها را با ماتریس پلیمری PP، توسط فرآیند اختلاط مذاب ترکیب کردند. نتایج حاصل، افزایش استحکام کششی و مدول یانگ (به‌ازای ۳ درصد وزنی) و کاهش استحکام ضربه ماتریس پلیمری PP را نشان داد [۲۱].

مطالعه رفتار ترکیبات پلیمری تقویت شده با پرکننده‌های صلب جهت حاصل شدن نانوکامپوزیت‌های سه‌تایی کاری نسبتاً جدید است [۲۶]. بازار نانوکامپوزیت‌های پلیمری، امروزه به‌طور چشم‌گیری رو به ترقی است. اخیراً کاربردهای مختلف این نانوکامپوزیت‌ها در بخش‌های پلاستیکی به خصوص در صنعت خودروسازی و بسته‌بندی افزایش یافته است. در نانوکامپوزیت‌های

قالب‌گیری تزریقی با پروفیل دمایی ۱۹۰-۲۰۰-۲۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، سرعت بارگیری 45 rpm، فشار تزریق 90 bar و زمان سرمایش 40 s، استفاده شد.

۳-۲- روش‌های انجام آزمون‌های مکانیکی و حرارتی

برای انجام آزمون کشش از دستگاه زوییک/رول مدل Z100 ساخت آلمان استفاده شد. این آزمون در دمای اتاق و با سرعت فک متحرک ۵۰ mm/min و تعداد ۵ تکرار از هر ترکیب انجام شد. کشش نمونه تا زمان گسیختگی کامل آن‌ها ادامه پیدا می‌کرد. نتیجه‌ی نهایی حاصل از آزمون کشش برای هر ترکیب از میانگین ۵ عدد ناشی از ۵ تکرار به‌دست آمد. مدول الاستیسیته نمونه‌ها از شیب قسمت خطی نمودار تنش-کرنش حاصل از آزمون کشش به-دست آمد. آزمون کشش نمونه‌ها بر اساس استاندارد ASTM D638 انجام شد. شکل ۱ دستگاه آزمون کشش (الف) مربوطه را به همراه نمونه‌های کشش در قبل (ب) و بعد از (پ) انجام آزمون نشان می‌دهد.

آزمون ضربه به روش آیزود فاق‌دار توسط دستگاه رزبل ایمپکتور ساخت شرکت سیستم‌کشور ایتالیا با وزنه ۷/۵ ژول، در دمای اتاق، براساس استاندارد D256 و تعداد ۵ تکرار از هر ترکیب انجام شد. نتیجه‌ی نهایی حاصل از آزمون ضربه برای هر ترکیب از میانگین ۵ عدد ناشی از ۵ تکرار به‌دست آمد. شکل ۲ دستگاه آزمون ضربه (الف) مربوطه را به همراه نمونه‌های ضربه در قبل (ب) و بعد از (پ) انجام آزمون نشان می‌دهد.

آنالیز حرارتی نمونه‌ها به‌وسیله‌ی دستگاه آنالیز حرارتی متلر تولدو ساخت کشور سوئیس، طی یک فرآیند رفت و برگشتی، در سه مرحله و به شرح زیر انجام شد:

۱- از آنجایی که دمای ذوب PP برابر با ۱۸۰°C است برای حصول اطمینان از ذوب شدن کامل کریستال‌ها، دمای نمونه‌ها از دمای اتاق تا ۲۱۰°C افزایش یافته و برای از بین بردن تاریخچه حرارتی و تنش به مدت ۱۰ دقیقه در این دما نگه‌داشته شده‌اند.

۲- سپس دمای نمونه‌ها از ۲۱۰°C تا دمای اتاق کاهش یافته به مدت ۱۰ دقیقه در این دما نگه‌داشته شده است.

۳- در آخرین مرحله، دمای نمونه‌ها از دمای اتاق تا ۲۱۰°C افزایش یافته است.

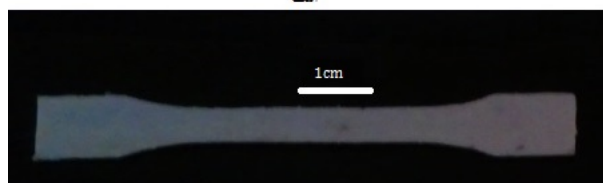
تصاویر سطح شکست نمونه‌های شکسته شده در نیتروژن مایع جهت مشاهده نحوه پراکندگی نانوذرات TiO₂ در ماتریس دوفازی، به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با نام وگاتسکان ساخت کشور چک تهیه شد (سطح شکست نمونه‌ها به کمک طلا به ضخامت حدود ۱۰ میکرومتر روکش‌دهی شده بودند).

جدول ۱ ترکیبات به همراه درصد وزنی مواد

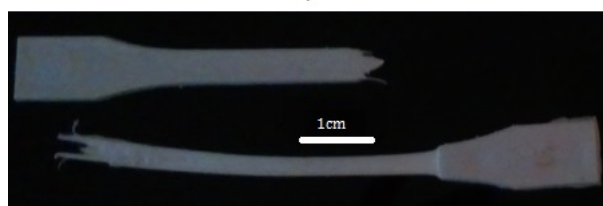
ترکیب و کد آن	TiO ₂ (Wt%)	LLDPE (Wt%)	PP (Wt%)
۱=۸۰P۲۰L	۰	۲۰	۸۰
۲=۶۰P۴۰L	۰	۴۰	۶۰
۳=۴۰P۶۰L	۰	۶۰	۴۰
۴=۷۸P۲۰L۲T	۲	۲۰	۷۸
۵=۵۸P۴۰L۲T	۲	۴۰	۵۸
۶=۳۸P۶۰L۲T	۲	۶۰	۳۸
۷=۷۶P۲۰L۴T	۴	۲۰	۷۶
۸=۵۶P۴۰L۴T	۴	۴۰	۵۶
۹=۳۶P۶۰L۴T	۴	۶۰	۳۶



الف



ب



پ

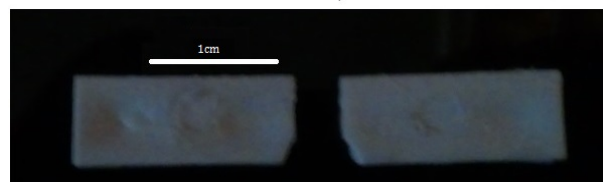
شکل ۱ الف) دستگاه آزمون کشش، ب) نمونه کشش، پ) نمونه کشش بعد از انجام آزمون



الف



ب



پ

شکل ۲ الف) دستگاه آزمون ضربه، ب) نمونه ضربه، پ) نمونه ضربه بعد از انجام آزمون

سپس توسط یک اکسترودر همسوگرد با دامنه دمایی ۱۷۰ تا ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت حرکت پیچ‌های 250rpm به‌صورت گرانول با همدیگر ترکیب نهایی شدند. از گرانول آماده شده برای تهیه دست‌کم ۵ نمونه‌ی انجام آزمون‌های مکانیکی کشش (با ابعاد ۳/۲×۱۹×۱۶۵mm³) و ضربه (با ابعاد ۶/۳۵×۱۲/۷×۶۳/۵ mm³) از هر ترکیب، به وسیله‌ی یک دستگاه

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ریخت شناسی

به‌طور کلی اکثر مطالعات انجام شده پیرامون بررسی ساختار و پراکندگی نانوذرات در ماتریس‌های پلیمری نشان می‌دهد که نانوذرات با درصدهای پایین معمولاً پراکندگی خوبی از خود نشان می‌دهند. این در حالی است که حضور درصدهای وزنی بالای نانوذرات در ماتریس‌های پلیمری احتمال کلوخه شدن آن‌ها را افزایش می‌دهد. شکل ۳ تصاویر FESEM گرفته شده از سطح شکست نمونه‌های نانوکامپوزیتی شامل ۲ درصد وزنی نانوذرات TiO_2 با بزرگنمایی ۱۵kx را نشان می‌دهد. این شکل نشانگر پراکندگی مناسب نانوذرات در ماتریس پلیمری می‌باشد.

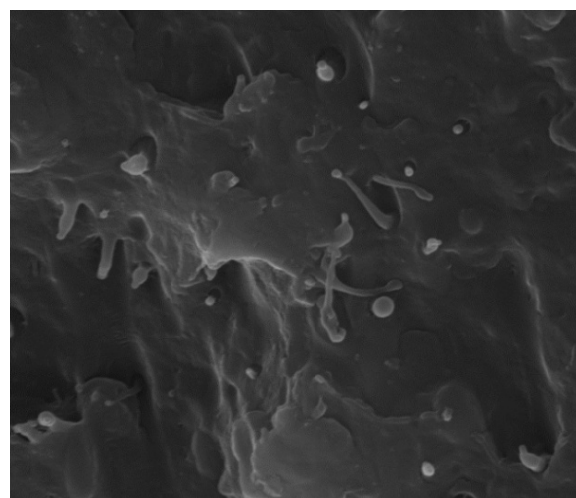
البته به‌ازای افزودن مقادیر بیش از ۲ درصد وزنی نانوذرات TiO_2 (تا ۴ درصد وزنی)، به‌دلیل تجمع و کلوخه شدن نانوذرات و به‌دنبال آن پیوند ضعیف بین پرکننده و ماتریس پلیمری، استحکام ضربه ماده کاهش می‌یابد (بخش ۳-۳). شایان ذکر است که، آلتان و همکارش نیز در تحقیقی مشاهده کرده بودند که با افزودن ۱ درصد وزنی از نانوذرات TiO_2 به ماتریس پلیمری PP، موجب افزایش استحکام ضربه PP می‌شود [۲۳].

در شکل ۴ تصاویر FESEM گرفته شده از سطح شکست یک نمونه نانوکامپوزیتی شامل ۴ درصد وزنی از TiO_2 با بزرگنمایی ۱۵kx مشاهده می‌شود، که در این نمونه برخی از نانو مواد که در شکل با فلش مشخص شده‌اند، در ماتریس پلیمری به همدیگر چسبیده‌اند.

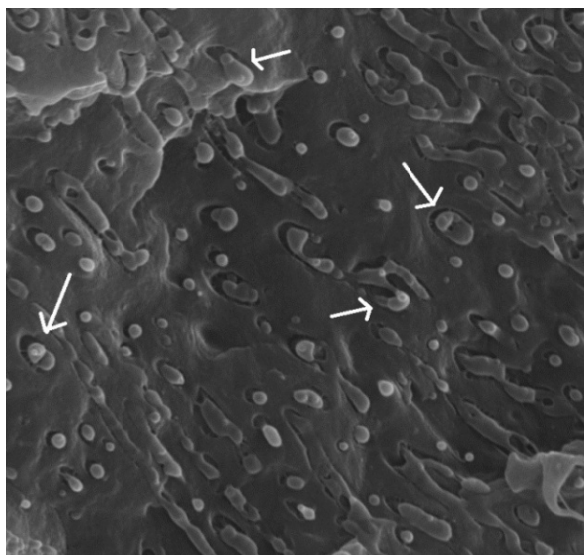
در شکل ۵، تصاویر FESEM گرفته شده از سطح شکست نمونه‌های نانوکامپوزیتی شامل ۴ درصد وزنی از نانوذرات TiO_2 با بزرگنمایی ۳۵kx مشاهده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، قسمتی که با فلش مشخص شده‌اند نانوذرات در یکی از نمونه‌های شامل ۴ درصد وزنی کلوخه شده‌اند.

۳-۲- خواص کششی

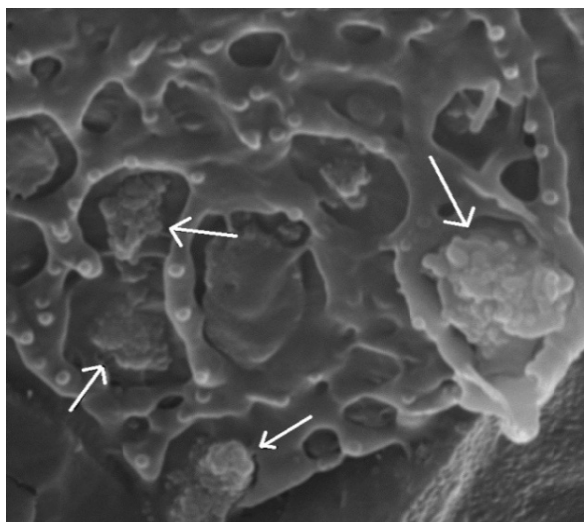
نمودارهای مربوط به تغییرات استحکام کششی نمونه‌ها در شکل ۶ مشاهده می‌شود. می‌توان دید که به‌طور کلی در نبود نانوذرات TiO_2 ، با افزودن LLDPE، استحکام کششی ترکیبات دچار کاهش چشمگیری شده است. LLDPE، یک پلیمر به مراتب ضعیف‌تر از PP است. بنابراین طبیعی است که افزودن آن به ماتریس PP موجب کاهش استحکام کششی ترکیبات می‌شود.



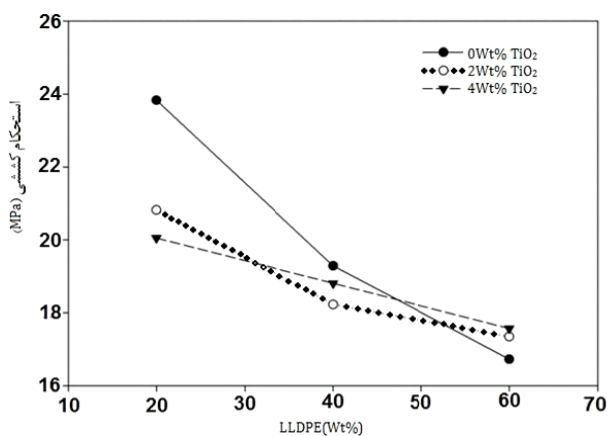
شکل ۳ تصاویر FESEM نمونه‌های نانوکامپوزیتی شامل ۲ درصد وزنی نانوذرات TiO_2 با بزرگنمایی ۱۵kx



شکل ۴ تصاویر FESEM نمونه‌های نانوکامپوزیتی شامل ۴ درصد وزنی نانوذرات TiO_2 با بزرگنمایی ۳۵kx (برخی از نانو مواد به هم چسبیده شده با فلش بر روی شکل مشخص شده‌اند).

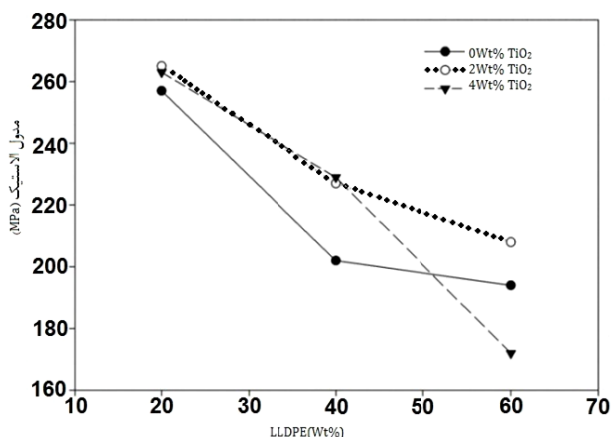


شکل ۵ تصاویر FESEM نمونه‌های نانوکامپوزیتی شامل ۴ درصد وزنی نانوذرات TiO_2 با بزرگنمایی ۳۵kx (کلوخه‌ها با فلش بر روی شکل مشخص شده‌اند).

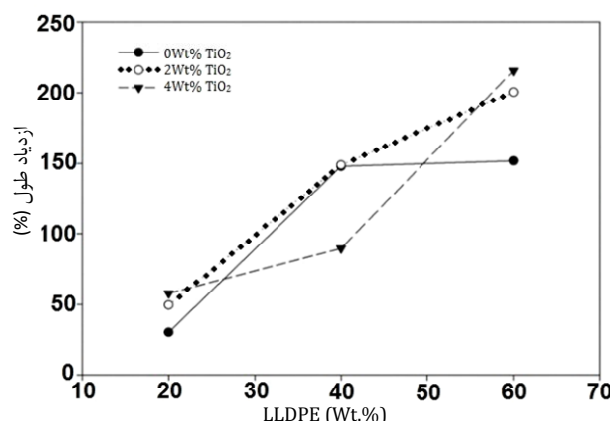


شکل ۶ تغییرات استحکام کششی در مقابل درصد وزنی LLDPE

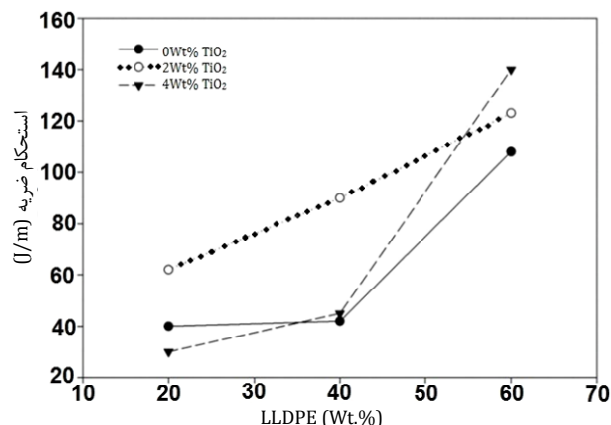
از مقایسه نمودارهای شکل ۳ مشاهده می‌شود که افزودن نانوذرات TiO_2 در یک درصد مشخص از LLDPE به ماتریس دو فاز PP/LLDPE، به‌دلیل برهم کنش



شکل ۷ تغییرات مدول الاستیک در مقابل درصد وزنی LLDPE



شکل ۸ تغییرات ازدیاد طول در مقابل درصد وزنی LLDPE



شکل ۹ تغییرات استحکام ضربه‌ای در مقابل درصد وزنی LLDPE

بنابراین طبیعی است که افزودن آن به ماتریس PP موجب افزایش استحکام ضربه نمونه‌ها شود.

از مقایسه نمودارهای شکل ۹، مشاهده می‌شود که افزودن نانوذرات TiO₂ به ماتریس دوفازی PP/LLDPE، موجب افزایش استحکام ضربه ترکیبات می‌شود. افزایش استحکام ضربه، به دلیل پراکندگی خوب نانوذرات به‌ازای ۲ درصد وزنی در ماتریس پلیمری می‌باشد. به‌نظر می‌رسد که نانوذرات در ماتریس پلیمری می‌توانند به‌عنوان یک عامل حفره‌ساز عمل کنند. از آنجایی که تولید حفره با مصرف انرژی همراه است، مقاومت ضربه‌ای ترکیب بالا می‌رود. البته این مکانیزم به شکل هندسی ذرات بسیار وابسته بوده و برای ذرات کروی شکل مانند کربنات کلسیم توسط محققین گزارش شده است [۱۴-۲۰].

ضعیف ذرات با ماتریس پلیمری، استحکام کششی ترکیبات کاهش می‌یابد. نمودارهای مربوط به تغییرات مدول الاستیسیته نمونه‌ها در شکل ۷ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که به‌طور کلی و در نبود نانوذرات TiO₂، با افزودن LLDPE، مدول الاستیسیته ترکیبات دچار کاهش می‌شود. LLDPE در مقایسه با PP، مدول الاستیسیته پایین‌تری دارد. بنابراین هرچه میزان LLDPE ترکیبات بیشتر می‌شود، مدول الاستیسیته دچار کاهش می‌شود.

از مقایسه نمودارهای مختلف شکل ۷ مشاهده می‌شود که افزودن حتی ۲ درصد وزنی از نانوذرات TiO₂ به ترکیبات PP/LLDPE، مدول الاستیسیته ترکیبات را افزایش می‌دهد. مدول کلی همواره وابسته به مدول اجزا است در حالی که استحکام کششی وابسته به سطح مشترک است. دلیل این افزایش، پراکندگی خوب نانوذرات با ۲ درصد وزنی و به‌دنبال آن چسبندگی مناسب بین نانوذرات و ماتریس پلیمری است. این در حالی است که افزودن بیشتر از ۲ درصد وزنی نانوذرات تا ۴ درصد، مدول الاستیسیته ترکیبات را کاهش می‌دهد. دلیل این امر همانا تجمع و کلوخه شدن (شکل ۵) درصد اضافی نانوذرات در برخی از ترکیبات است که باعث عدم چسبندگی خوب آن‌ها با ماتریس پلیمری شده و در نهایت مدول الاستیسیته ترکیبات را کاهش داده است. این نتیجه با نتایج آلتان و همکارش، که افزایش مدول الاستیک را در صورت افزودن نانوذرات TiO₂ به ماتریس پلیمری PP گزارش کرده‌اند، منطبق است [۲۱].

نمودارهای مربوط به تغییرات ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌ها در شکل ۸ مشاهده می‌شود. می‌توان دید که، به‌طور کلی در نبود نانو ذرات TiO₂، با افزودن LLDPE، ازدیاد طول تا پارگی ترکیبات دچار افزایش چشمگیری شده است. LLDPE یک پلیمر به مراتب نرم‌تر از PP است. بنابراین طبیعی است که افزودن آن به ماتریس PP، موجب افزایش ازدیاد طول تا پارگی ترکیبات شود. از مقایسه نمودارهای مختلف شکل ۸، مشاهده می‌شود که افزودن نانو ذرات TiO₂ به ماتریس دو فازی PP/LLDPE، موجب افزایش ازدیاد طول تا پارگی ترکیبات می‌شود. زمانی که ذرات پراکنده در حد میکرومتر باشند، به دلیل نسبت کم سطح به حجم ذرات، انتقال تنش بین فصل مشترک ذرات و ماتریس به خوبی صورت نمی‌گیرد. ولی با رفتن مواد در مقیاس نانو، به دلیل تغییر مکانیزم انتقال تنش بین فصل مشترک ذرات و ماتریس و به خاطر افزایش نسبت سطح به حجم و انتقال مناسب این تنش از ذرات به ماتریس، با افزایش میزان نانوذرات، ازدیاد طول تا پارگی ترکیبات افزایش می‌یابد.

نتایج مشابهی در مورد آلیاژهای دوتایی PP/LLDPE فاقد نانو توسط محزاب زاده و همکاران گزارش شده است. در این آلیاژها به‌علت عدم سازگاری و فقدان سازگار کننده یک سطح مشترک قوی تشکیل نمی‌شود و در نتیجه استحکام کششی که بسیار وابسته به سطح مشترک است کاهش می‌یابد [۲۲]. در این تحقیق به‌نظر می‌رسد که افزودن ذرات نانو نیز نتوانسته است به بهبود سازگاری بین دو فاز کمک کند. این در حالی است که در صورت استفاده از نانوذرات رس اصلاح شده، به خصوص در مواردی که عوامل اصلاح کننده با هر دو فاز برهم‌کنش خوبی دارند، عمل سازگاری با قرار گرفتن ذرات نانو در فصل مشترک به‌خوبی انجام شده است و منجر به بالا رفتن استحکام کششی شده است [۱۰-۱۷].

۳-۳- استحکام ضربه

نمودارهای مربوط به استحکام ضربه ترکیبات در شکل ۹ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که در نبود نانوذرات TiO₂، با افزایش میزان LLDPE، استحکام ضربه ترکیبات افزایش می‌یابد. LLDPE، یک پلیمر به مراتب ضعیف‌تر و نسبت به PP دارای مدول پایین‌تری است.

تاثیر چندانی بر دمای بلورینگی LLDPE ندارد، درحالی که افزایش نانوذرات دمای بلورینگی PP را افزایش می‌دهد. به‌نظر می‌رسد که نانوذرات در حین فرآیند ساخت بیشتر به درون فاز PP وارد شده و به‌دلیل اثر هسته‌سازی دمای بلورینگی را افزایش داده‌اند. این نتیجه با نتایج گیانگ و همکارانش، در مورد تاثیر افزودن نانوذرات TiO_2 بر دمای بلورینگی PP، مطابقت دارد [۲۹].

شکل ۱۱ نتایج حاصل از آنالیز حرارتی در حالت گرم کردن را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، با افزودن ۲ درصد وزنی از نانوذرات TiO_2 ، دمای ذوب PP و LLDPE اندکی افزایش می‌یابد. در جدول ۳ درصد بلورینگی حاصل از افزودن نانوذرات TiO_2 به ترکیبات پلیمری PP/LLDPE مشاهده می‌شود. تغییر رفتار بلورینگی پلیمرها در حضور ذرات نانو، متاثر از اثر هسته‌سازی این ذرات در فرایند بلورینگی است که این اثر، خود به‌شدت به شکل هندسی ذرات وابسته است. ذرات که دارای شکل صفحه‌ای هستند، مانند تالک و رس، نسبت به ذرات کروی شکل کارایی هسته‌سازی بالاتری دارند. در این تحقیق به‌نظر می‌رسد که نانوذرات استفاده شده توانسته‌اند رفتار بلورینگی هر دو پلیمر را تحت تاثیر قرار بدهند [۱۰، ۱۴، ۲۷].

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، خواص مکانیکی و حرارتی کامپوزیت‌هایی شامل ماتریسی از دو فاز پلیمری پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن خطی چگالی پایین، تقویت شده با نانوذرات اکسید تیتانیوم بررسی شده است. نتایج نشان داد:

۱- افزودن نانو ذرات TiO_2 تا ۲ درصد وزنی، افزایش ۷ درصدی مدول الاستیک را به‌دنبال دارد. اما حضور ۴ درصد وزنی از نانوذرات باعث کاهش مدول الاستیک می‌شود. البته مدول الاستیک در حضور ۴ درصد وزنی از نانوذرات در مقایسه با نبود نانوذرات بیشتر است.

۲- افزودن LLDPE مدول الاستیک را کاهش می‌دهد.

۳- حضور نانوذرات TiO_2 منجر به دو رفتار متفاوت از دید طول تا پارگی می‌شود، به‌طوری که در حضور مقادیر بالای LLDPE افزایش نانوذرات، افزایش ازدیاد طول تا پارگی را به‌دنبال دارد. درحالی که در حضور مقادیر پایین LLDPE، افزایش نانوذرات باعث کاهش ازدیاد طول تا پارگی می‌شود.

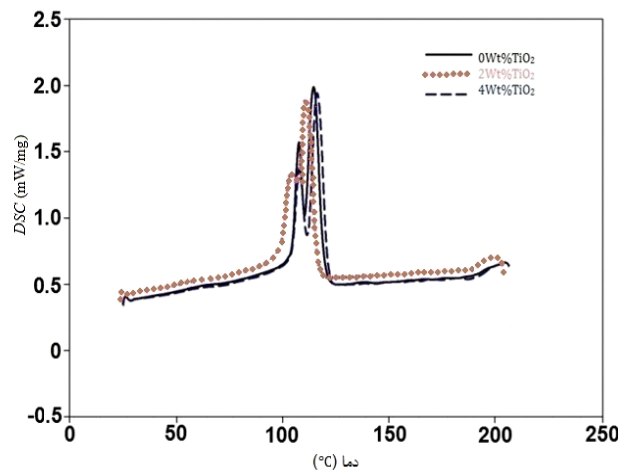
۴- افزودن LLDPE، ازدیاد طول تا پارگی را به نحو چشم‌گیری افزایش می‌دهد.

۵- افزودن نانوذرات TiO_2 دمای بلورینگی PP را افزایش می‌دهد ولی تاثیر چندانی بر دمای بلورینگی LLDPE ندارد.

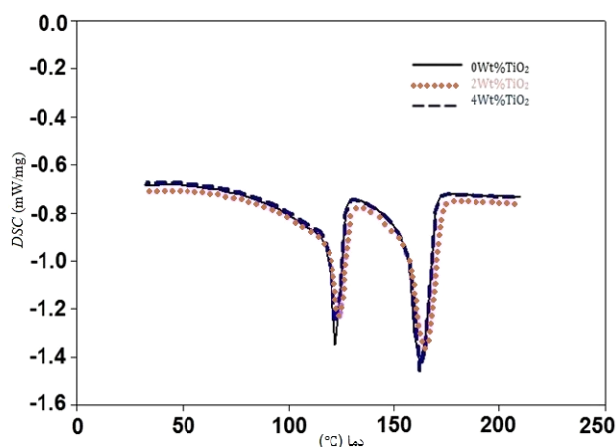
۶- به‌طور کلی افزودن نانو ذرات TiO_2 تاثیر چندانی بر دمای ذوب PP و LLDPE ندارد.

۵- مراجع

- [1] R. Anjana, K. E. George, Reinforcing effect of nano kaolin clay on PP/HDPE blends, *International Journal of Engineering Research and Application*, Vol. 2, No. 4, pp. 868-872, 2012.
- [2] M. Garcia, G. V. Vilet, S. Jain, polypropylene/sio2 nanocomposites with improved mechanical properties, *Reviews on Advanced Materials Science*, No. 6, pp. 169-175, 2004.
- [3] H. K. Joseph, *Polymer Nanocomposites Processing, Characterization and Applications*, New York: McGraw-Hill, 2006.
- [4] T. P. Selvin, J. Kuruvilla, Mechanical properties of titanium dioxide filled Polystyrene microcomposites, *Material Letters*, Vol. 58, No. 3-4, pp. 291-289, 2004.
- [5] S. Wacharawichananat, S. Thongyai, T. Tipsri, Effect of mixing conditions and particle sizes of titanium dioxide on mechanical and morphological properties of Polypropylene/Titanium dioxide composites, *Iranian Polymer Journal*, Vol. 18, No. 8, pp. 607-616, 2009.
- [6] S. H. AdulKaleel, K. B. Bijal, Thermal and Mechanical properties of Polyethylene/Doped- TiO_2 nanocomposites synthesized using in situ polymerization, *Hindawi Publishing Corporation*, Volume 2011, Article ID 964353.



شکل ۱۰ نمودارهای آنالیز حرارتی در فرآیند سرد کردن



شکل ۱۱ نمودارهای آنالیز حرارتی در فرآیند گرم کردن

جدول ۲ نتایج کلی حاصل از آنالیز حرارتی

کد ترکیب	دمای بلورینگی $^{\circ}\text{C}$ (T_c)		دمای ذوب $^{\circ}\text{C}$ (T_m)	
	PP	LLDPE	PP	LLDPE
۲	۱۱۴/۳	۱۰۷/۸	۱۶۲/۰	۱۲۳/۰
۵	۱۱۳/۵	۱۰۶/۶	۱۶۴/۶	۱۲۴/۳
۸	۱۱۶/۰	۱۰۸/۱	۱۶۲/۷	۱۲۳/۲

جدول ۳ نتایج محاسبه درصد بلورینگی ترکیبات

ترکیب	LLDPE		PP	
	درصد بلورینگی (%)	ΔH_c (J/g)	درصد بلورینگی (%)	ΔH_c (J/g)
60P40L0TiO2	۲۷/۴۷	۲۷۳	۲۹/۹۹۹	۳۴/۳۷
58P40L2TiO2	۲۹/۶۷	۲۷۳	۳۲/۴۰۶	۳۶/۸۲
56P40L4TiO2	۲۸/۷۲	۲۷۳	۳۱/۳۶۹	۳۶/۷۸

۳-۴- خواص حرارتی

در جدول ۲ نتایج کلی حاصل از آنالیز حرارتی سه نمونه با کدهای ۲، ۵ و ۸ به‌ترتیب شامل ۲، ۴ و ۸ درصد وزنی از نانوذرات TiO_2 مشاهده می‌شود.

نتایج حاصل از آنالیز حرارتی سه ترکیب در حالت سرد کردن در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود. همان‌طور که از شکل ۱۰ مشخص است، به‌دلیل ترکیب پایه PP/LLDPE، نمودارهای آنالیز حرارتی دارای دو پیک بلورینگی می‌باشند. همچنین با توجه به نمودارها می‌توان مشاهده کرد که افزودن نانوذرات TiO_2

- [19] A. Durmus, A. Kasgoz, C. W. Macosko, Mechanical properties of linear low density polyethylene(LLDPE)/Claynanocomposites, estimation of aspect ratio and interfacial strength by composite models, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physic*, Vol. 47, pp. 608-619, 2008.
- [20] M. A. Ghalia, A. Hassan, A. Yussuf, Mechanical and Thermal properties of Calcium Carbonate filled PP/LLDPE Composite, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 121, No. 4, 2011, pp. 2413-2421.
- [21] H. Altan Yildirim, Mechanical and Morphological properties of Polypropylene and High density polyethylene matrix composites reinforced with surface modified nano sized TiO₂ particles, Word Academy of science, *Engineering and Technology*, No. 70, 2010, pp. 289.
- [22] M. Mehrabzadeh, E. Ghasemi, Study of mechanical properties, thermal behavior and morphology of PP/HDPE and PP/LDPE blends, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, Vol. 10, No. 2, Summer 1997. (In Persian)
- [23] M. G. Salemane, A. S. Luyt, Thermal and mechanical properties of polypropylene-wood powder composites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, No. 5, pp. 4173-4180, 2006.
- [24] J. C. M. Suarez, F. M. B. Coutinho, T. H. Sydentricker, SEM studies of tensile fracture surfaces of polypropylene-sawdust composites, *Polymer Testing*, Vol. 22, 2003, pp. 819-824.
- [25] A. Amash, P. Zugenmaier, Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre-polypropylene composites, *Polymer*, Vol. 41, pp. 1589-1596, 2000.
- [26] K. Premphet, P. Horanont, Phase structure of ternary polypropylene/elastomer/filler composites effect of elastomer polarity, *Polymer*, Vol. 41, No. 25, pp. 9283-9290, 2000.
- [27] L. Gang, L. Y. Feng, Y.F. Yuan, Z. Z. Xing, Z. L. Cheng, X. Q. Ji, Effect of nanoscale SiO₂ and TiO₂ as the fillers on the mechanical properties and aging behavior of Linear Low Density Polyethylene/Low Density Polyethylene blends, *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 13, No. 4, pp. 339-348, 2005.
- [28] 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. (In Persian)
- [29] V. G. Nguyen, C. Linsmeier, M. K. Jang, Preparation of Polypropylene/TiO₂ nanocomposites using modified TiO₂ nanoparticles, *Science and Technology*, Vol. 65, No. 6, pp. 63-67, 2012.
- [7] B. Jongsomjit, E. Chaichana, P. Praserttham, LLDPE/nano-silica composites synthesized via in situ polymerization of ethylene/1-hexene with MAO/metallocenecatalyst, *Journal of Materials Science*, Vol. 40, No. 8, pp. 2043-2045, 2005.
- [8] D. G. Dikobe, A. S. Lyut, Comparative study of the morphology and properties of PP/LLDPE/Wood powder and MAPP/LLDPE/wood powder polymer blend composites, *EXPRESS Polymer Letters*, Vol. 4, No. 11, pp. 729-741, 2010.
- [9] J. H. Chen, J. C. Zhong, Y. H. Cai, W. B. Su, Y. B. Yang, Morphology and thermal properties in the binaryblends of poly (propylene-co-ethylene) copolymer and isotactic polypropylene with polyethylene, *Polymer*, Vol. 48, pp. 2946-2957, 2007.
- [10] V. Selvakumar, K. Palanikumar, K. Palanivelu, Studies of mechanical characterization of Polypropylene/Na⁺-MMT nanocomposites, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 9, No. 8, pp. 671-681, 2010.
- [11] D. Bikiaris, Microstructure and properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites, *Materials*, Vol. 3, No. 4, pp. 2884-2946, 2010.
- [12] Y. Wang, H. Zou, Q. Fu, G. Zhang, K. Shen, R. Thomann, Shear-induced morphological change in PP/LLDP Eblend, *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 23, No. 13, pp. 749-752, 2002.
- [13] B. M. Huerta-Martínez, E. Ramirez-Vargas, F. J. Medellín-Rodrequez, R. C. Garcia, Compatibility mechanisms between EVA and complex impact heterophasic PP-EPx copolymers as a function of EP content, *European polymer Journal*, Vol. 41, No. 3, pp. 519-525, 2005.
- [14] J. González, C. Albano, M. Ichazo, B. Díaz, Effects of coupling agents on mechanical and morphological behavior of the PP/HDPE blend with two differentCaCO₃, *European Polymer Journal*, Vol. 38, pp. 2465-2475, 2002.
- [15] X. M. Zhang, A. Ajji, Oriented structure of PP/LLDPE multilayer and blends films, *Polymer*, Vol. 46, No. 10, pp. 3385-3393, 2005.
- [16] K. H. Nitta, Y. W. Shin, H. Hashiguchi, S. Tanimoto, M. Terano, Morphology and mechanical properties in the binary blends of isotactic polypropylene and novel propylene-co-olefin random copolymers with isotactic propylene sequence Ethylene-propylene copolymers, *Polymer*, Vol. 46, No. 3, pp. 965-975, 2005.
- [17] T. Nedkov, F. Lednický, Morphologies of polyethylene-ethylene/propylene/diene monomer particles in polypropylene-rich polyolefin blends, *Flake Structure journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90, No. 11, pp. 3087-3092, 2003.
- [18] Y. Long, R. A. Shanks, Z. H. Stachurski, Time dependent morphologies of immiscible polymer blends, *Journal of Material Science Letters*, Vol. 15, No. 7, pp. 610-612, 2006.