



مقایسه خواص مکانیکی نانو کامپوزیت هیبریدی پلی پروپیلن/تالک/گرافن و نانو کامپوزیت دوتایی پلی پروپیلن/گرافن

سامان منبری¹، فرامرز آشنای قاسمی^{2*}، اسماعیل قاسمی³

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

2- دانشیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران

3- استاد، مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی، تهران

* تهران، صندوق پستی 16788163، f.a.ghasemi@srttu.edu

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 23 فروردین 1394

پذیرش: 09 خرداد 1394

ارائه در سایت: 19 خرداد 1394

کلید واژگان:

گرافن

تالک

پلی پروپیلن

نانو کامپوزیت

چکیده

در این مقاله خواص مکانیکی نانو کامپوزیت های هیبریدی پلی پروپیلن/تالک/گرافن بررسی و با خواص نانو کامپوزیت های پلی پروپیلن/گرافن مقایسه شده است. در این تحقیق تمام نمونه ها با روش اختلاط مذاب و با استفاده از مخلوط کن داخلی تهیه شدند. به منظور افزایش چسبندگی بین تالک و پلی پروپیلن، از ملئیک انیدرید پیوند خورده با پلی پروپیلن به عنوان عامل جفت استفاده شد. در نانو کامپوزیت های دوتایی پلی پروپیلن/گرافن، با افزودن گرافن تا 0/75 درصد وزنی، مدول و استحکام کششی و استحکام ضربه افزایش و در مقادیر بالاتر، مدول افزایش و استحکام کششی و ضربه کاهش یافتند. در مورد نانو کامپوزیت های هیبریدی پلی پروپیلن/تالک/گرافن، بعد از اضافه نمودن 15 % وزنی تالک به پلی پروپیلن، مدول الاستیک افزایش و استحکام کششی و ضربه کاهش یافتند. همچنین بعد از اضافه نمودن گرافن به کامپوزیت پلی پروپیلن/تالک، مدول و استحکام کششی و استحکام ضربه افزایش و در مقادیر بالاتر گرافن (0/75 تا 1/5 درصد وزنی) استحکام کششی و ضربه کاهش یافتند. ریخت شناسی نمونه ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و رفتار بلورینی با گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) مشخصه یابی شده است. تصاویر SEM نشان می دهند که چسبندگی خوبی بین تالک و زمینه پلی پروپیلن وجود ندارد. همچنین از تصاویر SEM، در مقادیر بالای گرافن، صفحاتش بصورت توده در می آیند. نتایج DSC نشان می دهد که تالک تأثیر قابل توجهی بر درجه بلورینی ندارد اما گرافن باعث کاهش درجه بلورینی می شود. در نهایت نتایج نشان دادند که نانو کامپوزیت های هیبریدی حاوی 15 درصد تالک و 1/5 درصد گرافن بالاترین مدول الاستیک، و نانو کامپوزیت های پلی پروپیلن/گرافن حاوی 0/75 درصد وزنی گرافن، بالاترین استحکام کششی و ضربه را دارند.

Comparison of mechanical properties of hybrid nanocomposites of Polypropylene/Talc/Graphene with Polypropylene/Graphene

Saman Menbari¹, Faramarz Ashenai Ghasemi¹, Ismail Ghasemi²

1- Faculty of Mechanical Engineering, Shahid Rajaei Teacher Training University, Tehran, Iran

2- Department of Polymer Engineering, Polymer and Petrochemical Institute (IPPI), Tehran, Iran

* P.O.B. 16788163 Tehran, Iran, f.a.ghasemi@srttu.edu

ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper

Received 12 April 2015

Accepted 30 May 2015

Available Online 09 June 2015

Keywords:

Graphene

Talc

Polypropylene

Nanocomposite

ABSTRACT

In this study, the mechanical properties of Polypropylene/Graphene and Polypropylene/Talc/Graphene hybrid nanocomposites were compared. All samples were prepared by melt mixing technique using an internal mixer. In order to increase interphase adhesion between talc and polypropylene, maleic anhydride grafted polypropylene was used as coupling agent. For Polypropylene/Graphene binary nanocomposites, by adding 0.75 wt. % Graphene, elastic modulus, tensile and impact strength were increased. In higher amounts of Graphene, modulus was increased while tensile and impact strength were decreased. For Polypropylene/Talc/Graphene hybrid nanocomposites, adding 15% wt. Talc to Polypropylene caused an increase in elastic modulus and a decrease in tensile and impact strength. Furthermore, after adding Graphene to Polypropylene/Talc, elastic modulus, tensile and impact strength were increased. In higher amounts of Graphene (0.75 to 1.5% wt.), tensile and impact strength were decreased. The morphology of the samples was characterized by using Scanning Electron Microscopy (SEM) technique and crystallinity behavior was characterized by Differential Scanning Calorimetry (DSC). The SEM micrographs shows that there is no good adhesion between talc and PP matrix. Also, from SEM, in higher amounts of Graphene, its plates stack together. The DSC result shows that talc has no considerable effect and Graphene has negative effect on the crystallinity. The results showed that hybrid nanocomposites containing 15% wt. Talc and 1.5% wt. Graphene had the highest elastic modulus while Polypropylene/Graphene nanocomposites containing 0.75% wt. Graphene had the highest tensile and impact strength.

Please cite this article using:

S. Menbari, F. Ashenai Ghasemi, I. Ghasemi, Comparison of mechanical properties of hybrid nanocomposites of Polypropylene/Talc/Graphene with Polypropylene/Graphene, Modares Mechanical Engineering, Vol. 15, No. 7, pp. 329-335, 2015 (In Persian)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

1- مقدمه

استحکام کششی و استحکام ضربه‌ای) و رفتار بلورینگی نانوکامپوزیت دوتایی پلی‌پروپیلن/گرافن و همچنین نانوکامپوزیت هیبریدی پلی‌پروپیلن/تالک/گرافن است. در واقع با توجه به گران بودن گرافن نسبت به تالک، امکان جایگزینی گرافن با تالک در یک سامانه هیبریدی مورد توجه این تحقیق است.

2- مواد و روش‌ها

2-1- مواد

پلی‌پروپیلن با نام تجاری (v30s) تهیه شده از پتروشیمی اراک دارای شاخص مذاب 18 g/10min و چگالی 0.92g/cm^3 به عنوان زمینه (ماتریس) انتخاب شد. از ملئیک انیدرید پیوند داده شده با پلی‌پروپیلن (MAPP)¹ تهیه شده از شرکت کرانگین² با شاخص مذاب 10 g/10min به عنوان عامل جفت استفاده شد. نانوصفحات گرافن گرید xGnP-C750 تهیه شده از شرکت اکس جی ساینس³ آمریکا با ضخامت متوسط 2 نانومتر و قطر متوسط 0/3 تا 2 میکرومتر و مساحت سطح متوسط $750\text{ m}^2/\text{g}$ مورد استفاده قرار گرفت. همچنین از تالک بدون پوشش با نام تجاری مایکرو تالک آی تی اکسترا⁴ به صورت ذرات با اندازه متوسط 1/7 میکرومتر استفاده شد.

2-2- نمونه‌سازی

تمامی نمونه‌ها با استفاده از روش اختلاط مذاب و با استفاده از مخلوط‌کن داخلی با سرعت پیچ‌های 60 rpm در دمای 180°C تهیه شدند. زمان اختلاط 10min برای تمامی نمونه‌ها در نظر گرفته شد. در نانوکامپوزیت‌های هیبریدی پلی‌پروپیلن/تالک/گرافن مقدار 15 درصد وزنی تالک ثابت در نظر گرفته شد. برای نانو کامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن/گرافن و پلی‌پروپیلن/تالک/گرافن، گرافن بین 0/25 تا 1/5 درصد وزنی تغییر داده شد. همچنین نمونه‌ها جهت آزمون‌های مربوطه، با استفاده از قالب‌گیری فشاری در دمای 190°C و فشار 2/5 MPa تهیه شدند. روش کار بدین‌صورت است که ابتدا آمیزه‌ها (به صورت تکه‌های کوچک) به قالب سرد اضافه شده و سپس قالب در بین صفحات فشاری⁵ دستگاه پرس قرار داده شد. صفحات فشاری دستگاه پرس تا دمای 190°C داغ شدند و در حین داغ شدن، حداقل فشاری (نزدیک صفر) جهت تماس داشتن قالب و صفحات فشاری اعمال گردید. بعد از رسیدن دمای صفحات فشاری به 190°C ، فشار به آرامی تا 2/5 MPa افزایش یافته و به مدت 5 دقیقه در این فشار نگه داشته شد. سپس قالب از پرس جدا شده و جهت سرد کردن در زیر پرس سرد با همان فشار 2/5 MPa قرار داده شده و بعد از رسیدن دمای قالب به دمای اتاق نمونه‌ها جدا شدند. به طور کلی 8 نمونه با فرمولاسیون‌های متفاوت ساخته شد که در جدول 1 ارائه شده است.

2-3- آزمون‌ها

آزمون کشش با استفاده از دستگاه سویک روئل⁶ مدل z100 مطابق با استاندارد ISO 527-1 با سرعت فک‌های 5 mm/min انجام شد. هندسه نمونه کشش در شکل 1 نشان داده شده است. آزمون ضربه در دمای اتاق و با استفاده از دستگاه سانتام⁷ مدل SIT-20D مطابق با استاندارد ASTM D256 با ابعاد $3/2\text{ mm} \times 12/7 \times 63/5$ mm انجام شد. تصاویر SEM از سطح شکست

در مقایسه با فلزات، پلیمرها فراورش بهتر، چگالی کمتر، نسبت استحکام به وزن بالاتر، مقاومت در برابر خوردگی خوب و اغلب عملکرد بهتری را نسبت به قیمت‌شان دارا هستند [1]. در این میان پلی‌پروپیلن، که یکی از پرمصرفترین پلیمرهاست، بخاطر خواص مطلوبش، از جمله چگالی پایین، سفتی بالا، استحکام کششی خوب، مقاومت در برابر اسیدها و مقرون به صرفه بودن معروف است [2]. در واقع جذابیت اصلی پلی‌پروپیلن حاصل کارایی بالای آن نسبت به قیمتش است. البته برای بعضی از کاربردها نیاز است که این پلیمر اصلاح شده و خواص آن ارتقا یابد.

تالک یکی از پرکننده‌های مرسوم است که بخاطر قیمت پایین، برای تقویت مواد پلیمری استفاده می‌شود. تالک ماده‌ای است که در کاربردهای صنعتی از جمله در صنایع کاغذ، رنگ، سرامیک و پلیمرها بسیار استفاده می‌شود [3]. زمانی که از تالک برای تقویت پلیمرها استفاده می‌شود، معمولاً مقدار آن بین 20 تا 40 درصد وزنی است. زمانی که زیر 3 درصد وزنی از تالک استفاده شود، در واقع نه برای تقویت کردن، بلکه برای اثر هسته‌زایی آن در فرآیند بلورینگی است [4]. افزودن پرکننده‌های غیرآلی معمولاً منجر به بهبود خواص کاربردی پلیمرها از جمله سفتی، پایداری ابعادی، سختی و چقرمگی می‌شود [5]. از طرف دیگر پرکننده‌های نانومقیاس، سطح مؤثر بیشتری را نسبت به پرکننده‌های میکرومقیاس دارند. بنابراین نانوکامپوزیت‌ها نسبت به میکروکامپوزیت‌ها، ناحیه بین‌فازی بیشتری دارند [6].

گرافن یکی از پرکننده‌های نانومقیاس جدید است که در مقادیر کم می‌تواند خواص پلیمر را به طرز چشمگیری تغییر دهد [7]. بسیاری از محققان اثر گرافن را بر روی پلیمرها بررسی کرده‌اند و دریافته‌اند که گرافن منجر به بهبود قابل توجه خواص مکانیکی پلیمرها می‌شود. لیانگ و همکارانش [8] اثر گرافن اکسید را بر روی پلی‌وینیل‌الکل بررسی کردند و 76% افزایش استحکام کششی و 62% افزایش مدول را تنها با اضافه کردن 0/7% وزنی گرافن اکسید به دست آوردند. در مقایسه با نانولوله‌های کربنی، گرافن دارای استحکام مشابه یا کمی بیشتر است [9].

رافایی و همکارانش [10] اثر گرافن و نانولوله‌های کربنی را بر روی رزین اپوکسی بررسی کردند و متوجه شدند که اثر تقویت‌کنندگی گرافن نسبت به نانولوله‌های کربنی در کسر وزنی 0.002 ± 0.1 بالاتر است. همچنین گزارش شده که بهبود خواص مکانیکی پلیمر تقویت شده با گرافن از پلیمر تقویت شده با نانوکلی یا دیگر پرکننده‌های کربنی بهتر است [9-12]. از طرفی هیبرید کردن پرکننده‌ها رویکردی جدیدی برای بهبود هرچه بیشتر خواص کامپوزیت‌هاست و مطالب بسیاری نیز در این زمینه گزارش شده است [13-15]. چراکه استفاده از تنها یک پرکننده، عموماً کلیه خواص مکانیکی ماده را بالا نمی‌برد. هیبریداسیون دو نوع پرکننده با ماهیت مختلف، منجر به مزایایی بالاتر از استفاده از هرکدام از پرکننده‌ها به‌تنهایی می‌شود. به عنوان مثال لیونگ و همکارانش [14] اثر پرکننده‌های هیبریدی تالک/کلسیم کربنات را بر روی خواص مکانیکی و حرارتی پلی‌پروپیلن بررسی و گزارش کردند که پلی‌پروپیلن پر شده با کلسیم کربنات، استحکام کششی پایین‌تر و پلی‌پروپیلن پر شده با تالک استحکام ضربه پایین‌تری دارند. نیز آن‌که، با جایگزین کردن مقداری تالک به جای کلسیم کربنات، می‌توان مدول الاستیک و استحکام کششی پلی‌پروپیلن را در کنار دستیابی به استحکام ضربه مناسب، بهبود داد.

هدف از این تحقیق بررسی تجربی خواص مکانیکی (مدول الاستیک،

1- Maleic Anhydride Grafted Polypropylene

2- karangin

3- XG Science

4- Micro-talc I.T. EXTRA

5- platen

6- Zwick/Roell

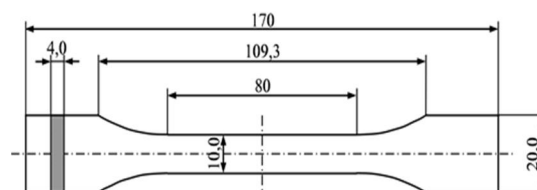
7- Santam

جدول 1 فرمولاسیون نمونه‌ها

کد	درصد وزنی پلی پروپیلن	درصد وزنی تالک	درصد وزنی گرافن	درصد وزنی MAPP
PP	100/0	0/0	0/0	0/0
A0	81/00	15	0/0	4
A1	80/75	15	0/25	4
A2	80/25	15	0/75	4
A3	79/50	15	1/50	4
G1	99/75	0/0	0/25	0/0
G2	99/25	0/0	0/75	0/0
G3	98/50	0/0	1/50	0/0

A = کد مربوط به نانوکامپوزیت‌های هیبریدی پلی پروپیلن/تالک/گرافن

G = کد مربوط به نانوکامپوزیت‌های دوتایی پلی پروپیلن/گرافن



شکل 1 هندسه نمونه آزمون کشش مطابق با استاندارد ISO 527-1

همچنین استحکام کششی کامپوزیت به شدت به استحکام بین سطحی و مساحت سطح تماس پرکننده و ماتریس وابسته است [17]. بنابراین اصلی‌ترین دلیل کاهش استحکام کششی را می‌توان به برهم‌کنش ضعیف بین تالک و پلی پروپیلن نسبت داد که باعث می‌شود بار به طور مؤثر به پرکننده منتقل نشود. البته وجود مقداری کلوخه تالک نیز در کاهش استحکام مکانیکی تأثیر قابل توجهی دارد که این بخاطر اثر تمرکز تنش در این کلوخه‌ها می‌باشد. به بیان دیگر، کلوخه‌ها می‌توانند به صورت یک نقص عمل کنند و کاهش استحکام را به همراه داشته باشند [14].

همان‌طور که در شکل های 2 و 3 مشاهده می‌شود بعد از افزودن گرافن به پلی پروپیلن خالص و همچنین پلی پروپیلن/تالک، مدول الاستیک و استحکام کششی افزایش یافتند. مدول الاستیک با افزایش گرافن افزایش، که در نانوکامپوزیت‌های دوتایی پلی پروپیلن/تالک بالاترین مدول الاستیک مربوط به نمونه حاوی گرافن G3 (0/671GPa) و در کامپوزیت‌های هیبریدی پلی پروپیلن/تالک/گرافن بالاترین مدول الاستیک مربوط به نمونه حاوی گرافن A3 (0/776 GPa) است.

همچنین با افزایش گرافن تا 0/75 درصد وزنی در هردو نانوکامپوزیت دوتایی و هیبریدی، استحکام کششی افزایش می‌یابد. بالاترین استحکام کششی در نانوکامپوزیت دوتایی پلی پروپیلن/گرافن مربوط به نمونه G2 (34/1MPa) است که 7/9 % افزایش را نسبت به پلی پروپیلن خالص دارد. بالاترین استحکام کششی نانوکامپوزیت هیبریدی پلی پروپیلن/تالک/گرافن نیز مربوط به نمونه A2 (30/1 MPa) است که 4/7 % کاهش را نسبت به پلی پروپیلن خالص و 12/7 % افزایش را نسبت به کامپوزیت پلی پروپیلن/تالک داشته است.

همان‌طور که قبلاً اشاره شد صفحات گرافن دارای سفتی و استحکام بسیار بالایی است بنابراین اضافه کردن گرافن باعث بهبود خواص کششی پلیمر می‌شود. این نتایج کاملاً مطابق با مشاهدات کلی است که افزودن نانوذرات باعث بهبود خواص کششی می‌شود [18]. افزایش مدول و استحکام را می‌توان به نسبت منظر بالا و مشخصه مکانیکی بالای ذاتی گرافن و تماس بین سطحی زیاد نانوغرافن با ماتریس پلیمری نسبت داد [19-22]. با افزایش گرافن به میزان بیش از 0/75 درصد وزنی در پلی پروپیلن خالص یا پلی پروپیلن/تالک، استحکام کششی کاهش می‌یابد. تصور می‌شود که با اضافه کردن گرافن بیشتر به پلیمر، پدیده توده‌ای شدن رخ می‌دهد که به علت نیروی واندروالس بین نانوصفحات است. لذا لغزش توده‌های گرافن در حین آزمون کشش به صورت یک نقص عمل کرده، منجر به کاهش خواص مکانیکی می‌شود [19,22,23]. در واقع زمانی که مقدار گرافن در ماتریس کم است، فضای بیشتری برای پراکنده شدن وجود دارد (شکل 4 الف) اما با افزایش گرافن این فضا محدود شده و در برخی مناطق در ماتریس، صفحات گرافن به صورت توده در می‌آید (شکل 4 ب). همچنین در کامپوزیت‌های هیبریدی ممکن است تقویت‌کننده‌های مختلف با هم برخورد داشته باشند، که می‌تواند اندکی در کاهش خواص مکانیکی تأثیرگذار باشد. چرا که بعد از اعمال بار، این تقویت‌کننده‌ها از هم جدا می‌شوند. برخورد تقویت‌کننده‌های مختلف در کامپوزیت‌های هیبریدی در مطالعات پیشین نیز گزارش شده است [24]. به هر حال این اثر اندک بوده و مهمترین دلیل کاهش خواص مکانیکی، توده شدن خود گرافن است که به دلیل وجود نیروی واندروالس ذاتی بین صفحات آن است. بنابراین بالاترین مدول الاستیک، مربوط به نانوکامپوزیت‌های هیبریدی حاوی 15% وزنی تالک و 1/5 % وزنی گرافن است و بالاترین استحکام کششی مربوط به نانوکامپوزیت دوتایی که فقط حاوی

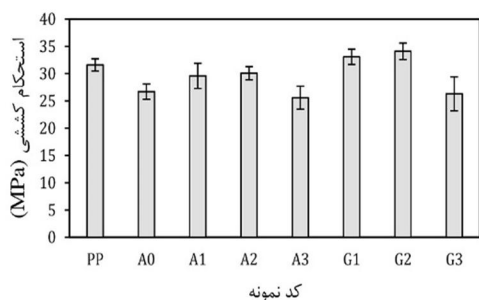
نمونه‌ها بعد از آزمون کشش توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل WEGA-II TESCANA انجام شد. سطح نمونه‌ها برای جلوگیری از تجمع بار الکتریکی در طی آزمایش، توسط طلا و به اندازه 15 نانومتر روکش‌دهی شدند. سپس با ولتاژ کاری برابر 20 kV آزمایش‌ها انجام شد. گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) توسط دستگاه Netzsch DCS 200 F3 Maia¹ (DSC) در محیط نیتروژن، جهت تعیین دماهای ذوب و رفتار بلورینگی انجام شد. در این آنالیز از روش سه مرحله‌ای استفاده شد. در مرحله اول نمونه‌ها از دمای محیط تا دمای 200 °C با نرخ گرمایشی برابر 10 °C/min گرم شدند و برای مدت 5 min در این دما جهت از بین بردن تاریخچه حرارتی نگه‌داشته شدند. در مرحله دوم نمونه‌ها از دمای برابر 200 °C تا دمای محیط و با نرخ گرمایش 10 °C/min سرد شدند و به مدت 5 min نگه‌داشته شدند. در مرحله سوم نیز از دمای محیط تا دمای برابر 200 °C با نرخ گرمایش 10 °C/min گرم شدند.

3. نتایج و بحث

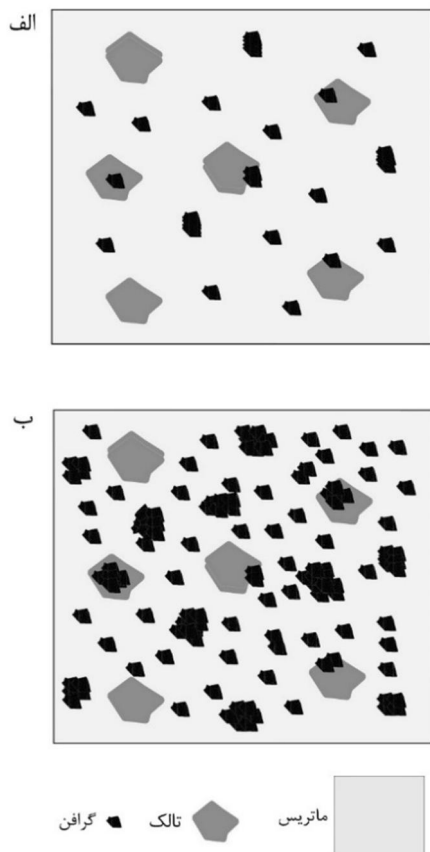
3-1- خواص کششی

شکل 2 و 3 اثر تالک و گرافن را بر مدول الاستیک و استحکام کششی پلی پروپیلن نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، افزودن تالک تأثیر قابل توجهی بر روی مدول الاستیک پلی پروپیلن دارد. بعد از افزودن 15 درصد وزنی تالک به پلی پروپیلن، مدول الاستیک از 551 MPa به 712 MPa رسیده است. افزایش مدول الاستیک را می‌توان به سفتی پرکننده (مدول بالاتر) و نسبت منظر نسبتاً بالای آن نسبت داد [14]. همچنین با افزودن 15 % وزنی تالک به پلی پروپیلن، استحکام کششی از 31/6 MPa به 26/7 MPa رسید که کاهش 15/5 درصدی را نشان می‌دهد. استحکام کششی پلیمرهای پر شده با تالک به کیفیت و مقدار تالک وابسته است. تالک ریز استحکام کششی را افزایش و تالک متوسط و درشت استحکام کششی را کاهش می‌دهد [16].

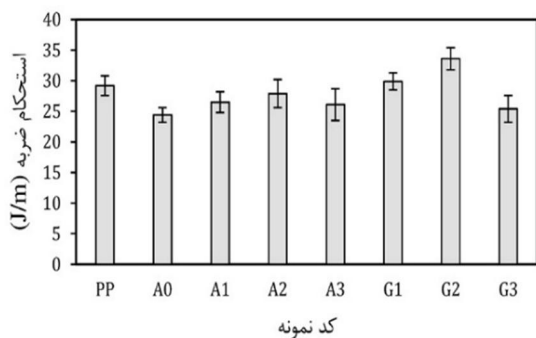
1- Differential scanning calorimetry



شکل 3 تأثیر تالک و گرافن بر استحکام کششی پلی پروپیلن



شکل 4 حضور گرافن در کامپوزیت پلی پروپیلن/تالک، الف) پراکنندگی مناسب در مقادیر کم گرافن و ب) توده شدن گرافن در برخی نقاط ماتریس در مقادیر زیاد گرافن.



شکل 5 تأثیر تالک و گرافن بر استحکام ضربه پلی پروپیلن

در شکل 6 تا 9 نشان داده شده است. شکل 6 سطح شکست پلی پروپیلن خالص را نشان می‌دهد که دارای سطحی صاف و یکنواخت است.

0/75% وزنی گرافن است. هرچند که گرافن باعث افزایش استحکام کششی کامپوزیت پلی پروپیلن/تالک شد اما در نهایت نانوکامپوزیت‌های هیبریدی نسبت به نانوکامپوزیت‌های دوتایی، استحکام کششی پایین‌تری داشتند که به خاطر اثرات منفی تالک بر استحکام کششی است.

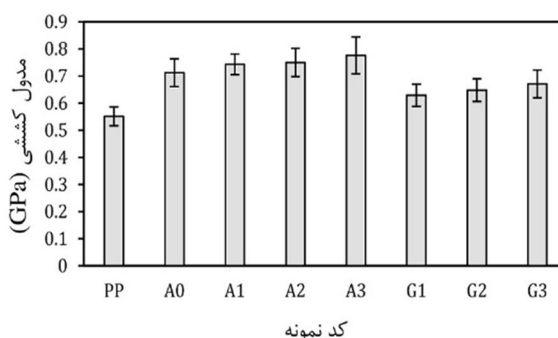
3-2- استحکام ضربه

اثر تالک و گرافن بر استحکام ضربه پلی پروپیلن در شکل 5 نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود بعد از اضافه شدن 15% وزنی تالک به پلی پروپیلن، استحکام ضربه 16/4% کاهش یافت. این کاهش استحکام را می‌توان به تمرکز تنش در لبه‌های تیز تالک که عاملی برای رشد ترک است [1] و همچنین چسبندگی ضعیف بین تالک و پلی پروپیلن نسبت داد. در واقع استحکام ضربه شدیداً به چسبندگی پرکننده و ماتریس وابسته است. زمانی که چسبندگی پرکننده و ماتریس ضعیف است ترک به راحتی در ناحیه ضعیف بین فاز رخداد و زمانی که چسبندگی پرکننده و ماتریس بسیار بالا باشد، پرکننده حرکت‌پذیری زنجیره‌های پلیمری را محدود کرده و باعث تردتر شدن کامپوزیت می‌شود [25]. البته با استفاده از تالک ریز به جای تالک درشت، می‌توان اثرات منفی تالک بر استحکام ضربه را کاهش داد [16]. بعد از افزودن گرافن به پلی پروپیلن خالص و کامپوزیت پلی پروپیلن/تالک، استحکام ضربه بهبود یافت و در مقادیر بالاتر، این استحکام کاهش یافت. نتایج مشابه توسط ششمینی و همکارانش [6] درباره اثر گرافن بر خواص کامپوزیت‌های چوب/پلاستیک ارائه شده است. این بهبود استحکام ضربه به دلیل بهتر پراکنده شدن ذرات گرافن در درصد‌های پایین و اثر تقویت‌کنندگی آن است. لذا با توجه به اینکه تالک تأثیر منفی بر استحکام ضربه دارد، بالاترین استحکام ضربه مربوط به نانوکامپوزیت‌های دوتایی پلی پروپیلن/گرافن می‌باشد که حاوی 0/75 درصد وزنی گرافن است.

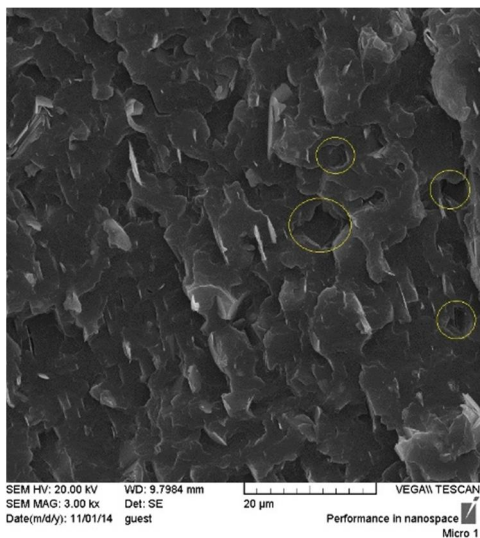
بنابراین هیبریدی کردن تالک با گرافن (نسبت به گرافن به تنهایی) باعث افزایش شدید مدول الاستیک می‌شود اما این افزایش به بهای از دست دادن مقداری استحکام کششی و استحکام ضربه تمام می‌شود. برای افزایش مدول با استفاده از تالک به تنهایی به مقدار بیشتری تالک نیاز است که افزایش دانسیته، ویسکوزیته و تردی ماده را به همراه دارد. از طرفی افزایش مدول با استفاده از گرافن به تنهایی باعث افزایش قیمت تمام شده محصول می‌گردد. ضمن اینکه نمی‌توان از گرافن در مقادیر بالا استفاده کرد زیرا منجر به کاهش شدید خواص مکانیکی می‌گردد.

3-3- مطالعات ریخت شناسی

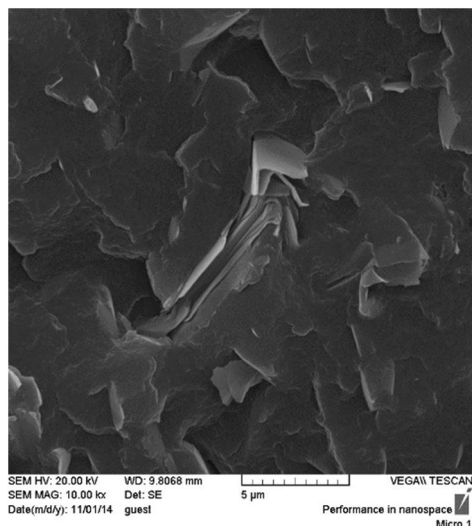
تصاویر SEM گرفته شده از سطح شکست نمونه‌های کشش در نیتروژن مایع



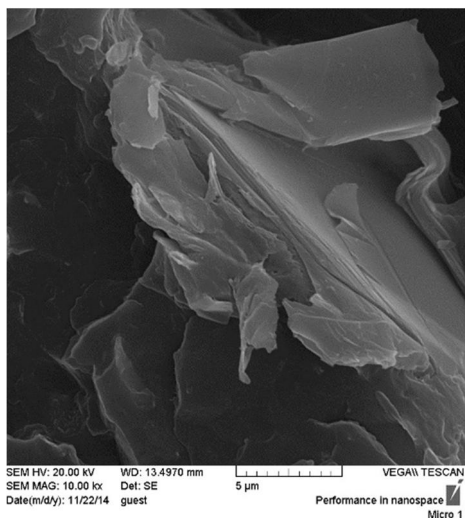
شکل 2 تأثیر تالک و گرافن بر مدول کششی پلی پروپیلن



شکل 7 تصویر SEM سطح شکست نمونه A0 با بزرگنمایی 3000 برابر



شکل 8 تصویر SEM سطح شکست نمونه A0 با بزرگنمایی 10000 برابر



شکل 9 تصویر SEM سطح شکست نمونه A3 با بزرگنمایی 10000 برابر

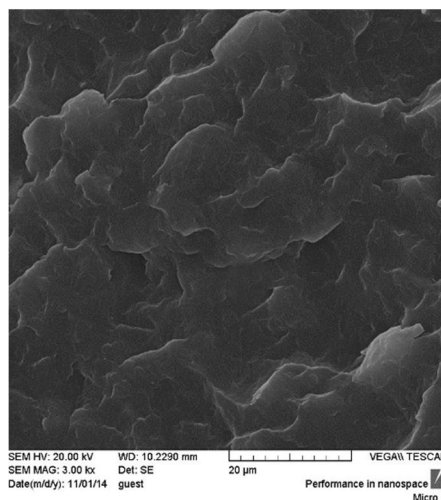
شکل 7 مربوط به سطح شکست پلی پروپیلن پر شده با 15 % وزنی تالک است. حفره‌هایی که دیده می‌شوند، نشان دهنده بیرون کشیده شدن تالک از ماتریس است. وجود این حفره‌ها نشان می‌دهد که چسبندگی بین پرکننده و ماتریس ضعیف است. این چسبندگی ضعیف باعث می‌شود که در حین اعمال بار، تنش به طور مؤثر به پرکننده منتقل نشود.

شکل 8 سطح شکست پلی پروپیلن پر شده با 15% وزنی تالک با بزرگنمایی بالاتر را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقداری از تالک کلوخه شده است. پیش‌تر اشاره شد که این کلوخه‌ها باعث ایجاد ساختار دارای نقص می‌شوند [14]. اگر کلوخه‌ها بزرگ باشند، می‌توانند تمرکز تنش شدیدی را به زمینه (ماتریس) اعمال کنند.

در شکل 9 سطح شکست پلی پروپیلن پر شده با 15 % وزنی تالک و 1/5 % وزنی گرافن نشان داده شده است. همان‌طور که قبلاً بیان شد در مقادیر بالای نانوصفحات گرافن، پدیده توده شدن رخ می‌دهد که بخاطر وجود نیروی واندروالس بین صفحات گرافن است. وجود توده‌های گرافن، مهمترین فاکتور در کاهش خواص مکانیکی است. در این مطالعه از ایدکس¹ که برای شناسایی ترکیب شیمیایی مواد به کار می‌رود، جهت تایید حضور تمامی عناصر موجود در کامپوزیت استفاده گردید. ایدکس برای نانوکامپوزیت هیبریدی پلی پروپیلن/تالک/گرافن در شکل 10 نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در نمودار تنها پیکهای کربن، اکسیژن، سیلیسیم و منیزیم موجود است که نشان‌دهنده عدم وجود ناخالصی‌ها در کامپوزیت است. همچنین جهت بررسی میزان پراکندگی تالک در پلی پروپیلن و همچنین اثر ذرات گرافن بر این پراکندگی از نگاشت پرتو ایکس² استفاده شد. در شکل 11 نگاشت پرتو ایکس سیلیسیم، برای نمونه A1 و نمونه A3 نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در نمونه A3 (شکل 11 ب)، تالک دارای پراکندگی ضعیف‌تری است. این نشان می‌دهد که گرافن اندکی باعث کاهش پراکندگی تالک می‌شود. این پدیده احتمالاً به خاطر افزایش ویسکوزیته پلیمر در حضور گرافن است.

3-4- گرماسنجی پویشی تفاضلی

خواص مکانیکی پلیمرهای نیمه‌بلوری وابسته به میزان بلورینگی‌شان است. آنالیز DSC یکی از روش‌های مناسب جهت تعیین میزان بلورینگی



شکل 6 تصویر SEM سطح شکست PP با بزرگنمایی 3000 برابر

1- EDAX
2- X-ray

جدول 2 نتایج DSC حاصل از منحنی های سرمایش و مرحله دوم گرمایش

کد	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PP	167/6	94/8	45/3	121/9	97/2
A0	168/4	78/7	44/7	127/9	74/3
A2	167/7	72/1	40/6	127/5	82/1
G2	168/3	90/4	43/5	125/3	95/4

به علت نقش بلورها به عنوان اتصالات عرضی، مدول الاستیک نیز بیشتر می شود [27].

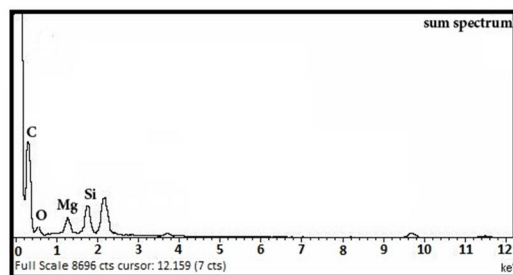
4- نتیجه گیری

در این مطالعه خواص مکانیکی نانوکامپوزیت های پلی پروپیلن/گرافن و پلی پروپیلن/تالک/گرافن بصورت تجربی بررسی گردید و نتایج زیر به دست آمد:

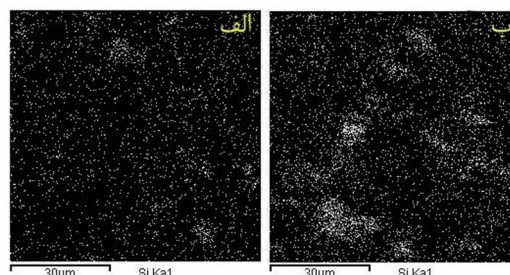
1. افزودن 15 درصد وزنی تالک اصلاح نشده سطحی به پلی پروپیلن، باعث افزایش 29/2 درصدی مدول یانگ و کاهش 15/5 درصدی استحکام کششی و 16/4 درصدی استحکام ضربه می شود.
2. افزودن گرافن در تمام مقادیر استفاده شده، مدول الاستیک کامپوزیت های دوتایی و هیبریدی را افزایش می دهد.
3. اگرچه افزودن گرافن به پلی پروپیلن و پلی پروپیلن/تالک باعث افزایش استحکام کششی و استحکام ضربه می شود اما این افزایش فقط تا 0/75 درصد وزنی گرافن مشاهده شد.
4. با توجه به نتایج ریخت شناسی، تالک چسبندگی ضعیفی با پلی پروپیلن دارد و در زمان اعمال بار، به راحتی از ماتریس جدا می شود. همچنین در مقادیر بالای گرافن، پدیده توده شدن رخ می دهد که اصلی ترین عامل در پایین آوردن خواص مکانیکی ماده است.
5. نتایج DSC نشان می دهد که تالک تأثیر قابل توجهی بر درجه بلورینی ندارد اما گرافن باعث کاهش درجه بلورینی می شوند.
6. نانوکامپوزیت های هیبریدی پلی پروپیلن/تالک/گرافن نسبت به نانوکامپوزیت های پلی پروپیلن/گرافن مدول الاستیک بالاتر و استحکام کششی و استحکام ضربه پایین تری دارند.

5- مراجع

- [1] L. Lapcik, Jr., P. Jindrova, B. Lapcikova, R. Tamblin, R. Greenwood, N. Rowson, Effect of the Talc Filler Content on the Mechanical Properties of Polypropylene Composites, *Journal of Applied polymer Science*, Vol. 110, pp. 2742-2747, 2008.
- [2] J. E. An, G. W. Jeon, Y. G. Jeong, Preparation and Properties of Polypropylene Nanocomposites, *Fibers and Polymers*, Vol. 13, No. 4, pp. 507-514, 2012.
- [3] L. A. Castillo, S. E. Barbosa, N. J. Capiati, Influence of talc morphology on the mechanical properties of talc filled polypropylene, *J Polym Res*, 20:152, 2013.
- [4] E. Ferrage, F. Martin, Talc as nucleating agent of polypropylene: morphology induced by lamellar particles addition and interface mineral-matrix modelization, *Journal of Material Science*, Vol. 37, pp. 1561-1573, 2002.
- [5] 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)
- [6] S. Sheshmani, A. Ashori, M. Arab Fashapoyeh, Wood plastic composite using graphene nanoplatelets, *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 58, pp. 1-6, 2013.



شکل 10 تصویر ایدکس نمونه نوع A1



شکل 11 نگاشت پرتو اکس نمونه ها: (الف) نمونه نوع A1، (ب) نمونه نوع A3

نانوکامپوزیت های پلیمری است. از این رو جهت مطالعه رفتار بلورینی پلی پروپیلن و نانوکامپوزیت ها، از آنالیز DSC استفاده شد. دمای ذوب (T_m) و دمای شروع بلورینی (T_c) و آنتالپی بلورینی (ΔH_c) و آنتالپی ذوب (ΔH_m) و درصد بلورینی (X_c) در جدول 2 ارائه شده است. همان طور که انتظار می رفت، بعد از افزودن تالک به پلی پروپیلن، T_c افزایش یافت که نشان می دهد تالک به عنوان عامل هسته زا عمل می کند و باعث می شود که شروع بلورینی در دمای بالاتری شروع شود. در پلی پروپیلن پر شده با تالک تعداد مراکز هسته زایی بیشتر از پلی پروپیلن خالص است که باعث رشد تعداد بسیار زیاد واحدهای بلوری کوچک می شود. برای نانوکامپوزیت های دوتایی با افزودن گرافن، T_c اندکی افزایش یافت که نشان می دهد گرافن شروع بلورینی را سرعت می بخشد. اما برای نانوکامپوزیت های هیبریدی، با افزودن گرافن تغییر چندانی در T_c مشاهده نشد. می توان گفت که در نانوکامپوزیت های هیبریدی اثر تالک بر سرعت جوانه زنی غالب است. همچنین از جدول 2 قابل مشاهده است که تالک و گرافن تأثیر قابل توجهی بر دمای ذوب نداشتند.

میزان بلورینی نمونه ها X_c با استفاده از رابطه زیر:

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0 \times w} \times 100$$

بدست آمد که در آن w کسر وزنی پلی پروپیلن است و ΔH_m آنتالپی ذوب و ΔH_0 آنتالپی ذوب پلی پروپیلن در 100 درصد بلورینی اش، که مقدار آن 209 J/g است [26]. بعد از افزودن تالک به پلی پروپیلن، درجه بلورینی کاهش بسیار ناچیزی داشت. با افزودن 0/75 % وزنی گرافن به پلی پروپیلن، درجه بلورینی از 45/3 به 43/5 درصد و با افزودن 0/75 % وزنی گرافن به پلی پروپیلن/تالک، درجه بلورینی از 44/7 به 40/6 درصد کاهش یافت. این کاهش درجه بلورینی می تواند ناشی از محدود شدن زنجیره های مولکولی به وسیله گرافن باشد که رشد بلورها را با مشکل مواجه می کند.

با توجه به کاهش درجه بلورینی، افزایش مدول الاستیک را می توان مربوط به اثر تقویت کنندگی گرافن و تالک دانست چراکه میزان بلورینی ارتباط مستقیمی با مدول الاستیک دارد. وقتی میزان بلورینی بیشتر باشد،

- 522, 2009.
- [18] F. Hussain, M. Hojjati, Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application, *Journal of Composite Materials*, Vol. 40, No. 17, 2006.
- [19] X. Zhao, Q. Zhang, D. Chen, Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly(vinyl alcohol) Composites, *Macromolecules*, Vol. 43, pp. 2357-2363, 2010.
- [20] M. El Achaby, F-E. Arrakhiz, S. Vaudreuil, A. el K. Qaiss, M. Bousmina, O. Fassi-Fehri, Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites Prepared by Melt Mixing, *Polymer Composites*, 2012.
- [21] M. Chaharmahali, Y. Hamzeh, G. Ebrahimi, A. Ashori, I. Ghasemi, Effects of nano-graphene on the physico-mechanical properties of bagasse/polypropylene composites, *Polym. Bull.*, Vol. 71, pp.337-349, 2014.
- [22] B. W. Chieng, N. A. Ibrahim, W. Md Zin Wan Yunus, M. Z. Hussein, Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) Polymer Nanocomposites: Effects of Graphene Nanoplatelets, *Polymers*, Vol. 6, pp. 93-104, 2014.
- [23] J. Du, H. Cheng, the Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites, *Macromol. Chem. Phys.*, pp. 1-18, 2012.
- [24] B. Kord, S. M. Hosseini Kiakojouri, Effect of Nanoclay Dispersion on Physical and Mechanical Properties of Wood Flour/Polypropylene/Glass Fiber Hybrid Composites, *Bio Resources*, Vol. 6, No. 2, pp. 1741-1751, 2011.
- [25] H. Premalal, H. Ismail, A. Baharin, Comparison of the mechanical properties of rice husk powder filled polypropylene composites with talc filled polypropylene composites, *Polymer Testing*, Vol. 21, pp. 833-839, 2002.
- [26] B. Yuan, C. Bao, L. Song, N. Hong, K. M. Liew, Y. Hu, Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 237, pp. 411-420, 2014.
- [27] L. E. Nielsen, R. F. Landel, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, New York, 1994.
- [7] M. M. Shokrieh, V. A. Joneidi, Manufacturing and experimental Characterization of Graphene/Polypropylene nanocomposite, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 13, No. 11, pp.55-63, 2013 (In Persian)
- [8] J. Liang, Y. Huang, L. Zhang, Y. Wang, Y. Ma, T. Guo, Y. Chen, Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites, *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 19, pp. 2297-2302, 2009.
- [9] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose, J. H. Lee, Recent advances in graphene based polymer composites, *Progress in Polymer Science*, Vol. 35, pp. 1350-1375, 2010.
- [10] M. A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z. Yu, N. Koratkar, Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content, *ACS NANO*, Vol. 3, No. 12, pp. 3884-3890, 2009.
- [11] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lao, Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, *NANO LETTERS*, Vol. 8, No. 3, pp. 902-907, 2008.
- [12] H. Kim, A. A. Abdala, C. W. Macosko, Graphene/Polymer Nanocomposites, *Macromolecules*, Vol. 43, pp. 6515-6530, 2010.
- [13] Y. Zare, H. Garmabi, F. Sharif, Optimization of Mechanical Properties of PP/Nanoclay/CaCO₃ Ternary Nanocomposite Using Response Surface Methodology, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 122, pp. 3188-3200, 2011.
- [14] Y. W. Leong, Z. A. Mohd. Ishak, A. Ariffin, Mechanical and Thermal Properties of Talc and Calcium Carbonate Filled Polypropylene Hybrid Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, pp. 3327-3336, 2004.
- [15] S. Y. Lee, I. A. Kang, G. H. Doh, W. J. Kim, J. S. Kim, H. G. Yoon, Q. Wu, Thermal, mechanical and morphological properties of polypropylene/clay/wood flour nanocomposites, *EXPRESS Polymer Letters*, Vol. 2, No. 2, pp. 78-87, 2008.
- [16] J. Schone, I. Kotter, W. Grellmann, properties of Polypropylene Talc Compounds with different talc particle size, *Journal of Plastics Technology*, Vol. 8, No. 2, pp. 230-251, 2012.
- [17] D. Eiras, L. A. Pessan, Mechanical Properties of Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites, *Materials Research*, Vol. 12, No. 4, pp. 517-