



# بررسی خواص استحکام ضربه‌ای نانوکامپوزیت بر پایه پلی پروپیلن/نانو صفحات گرافن/نانورس با استفاده از روش رویه پاسخ

غلامحسن پایگانه<sup>1\*</sup>، اسماعیل قاسمی<sup>2</sup>، مهدی رحمانی<sup>3</sup>، اعظم کاظم نژاد<sup>4</sup>

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

2- استاد، مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران

3- کارشناس ارشد، مهندسی مکانیک، ستاد ویژه توسعه فناوری نانو، تهران

4- کارشناس ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران

\* تهران، صندوق پستی 163-16785، g.payganeh@srttu.edu

## اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 30 اردیبهشت 1394

پذیرش: 24 تیر 1394

ارائه در سایت: 24 مرداد 1394

کلید واژگان:

استحکام ضربه

پلی پروپیلن

نانو صفحات گرافن

نانو خاک رس

روش رویه پاسخ

## چکیده

در این تحقیق با استفاده از روش طراحی آزمایش، اثر هیبریدی نانو صفحات گرافن و نانو رس و سازگارکننده پلی پروپیلن پیوندی با انیدرید مالئیک (PP-g-MA) بر استحکام ضربه‌ای نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی پروپیلن بررسی گردید. طراحی آزمایش و تحلیل داده‌های آزمایشگاهی با استفاده از نرم‌افزار مینی‌تب 16 و روش طراحی رویه پاسخ انجام شد. ساخت نانوکامپوزیت‌ها، بر اساس روش اختلاط مذاب انجام گرفت. مدل‌های آماری ارائه‌شده توسط روش رویه پاسخ تطابق خوبی با یافته‌های آزمایشگاهی داشتند و با توجه به مقادیر R-sq (adj) و R-sq دارای اعتبار خوبی می‌باشند. تحلیل‌های آماری نشان دادند که با افزایش درصد نانوذرات، استحکام ضربه کاهش می‌یابد. ریخت‌شناسی ترکیب‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. ریزنگارها نشان دادند که پراکندگی ذرات در درصدهای پایین‌تر بهتر است. آنالیز حرارتی به روش گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) نشان داد که حضور گرافن تأثیر چندانی بر دمای ذوب نمونه‌ی مورد آزمایش ندارد، اما  $T_c$  نانوکامپوزیت را در مقایسه با پلی پروپیلن خالص، حدود 4 درصد افزایش داده است. همچنین با افزودن گرافن درجه تبلور کاهش یافت. در نانوکامپوزیت فاقد گرافن، حضور نانورس تأثیری بر دمای ذوب نداشت اما درجه تبلور، 10/73 درصد و دمای تبلور 2/23 درصد در مقایسه با پلی پروپیلن خالص افزایش یافت که نشان از اثر هسته زایی نانورس دارد.

## An investigation on the impact properties of nanocomposite based on polypropylene/ graphene nanosheets/ nano clay using response surface methodology

Gholamhassan Payganeh<sup>1\*</sup>, Ismaeil Ghasemi<sup>2</sup>, Mahdi Rahmani<sup>3</sup>, Azam Kazemnejad<sup>4</sup>

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

2- Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

3- Iran Nanotechnology Initiative Council, Tehran, Iran

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

\* P.O.B. 16785-163 Tehran, Iran, g.payganeh@srttu.edu

## ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper

Received 20 May 2015

Accepted 15 July 2015

Available Online 15 August 2015

Keywords:

Impact Strength

Polypropylene

Graphene nanosheets

Nano clay

Response Surface Methodology

## ABSTRACT

In this study, using design of experiments, the effect of hybrid graphene nanosheets and nano clay and compatibilizer maleic anhydride- grafted- polypropylene (PP-g-MA) on the impact strength polypropylene- based nanocomposites were investigated. Design of experiments and analysis of experimental data with Minitab 16 software and response surface methodology were carried out. Producing nanocomposites, based on the melt mixing was performed. Statistical models provided by response surface methodology show good agreement with experimental results and with respect to the values of R-sq and R-sq (adj) are suitable. Statistical analysis showed that by increasing the percentage of nanoparticles, impact strength decreases. Compounds morphology was performed by Scanning Electron Microscopy (SEM). Micrographs showed better dispersion of the particles at lower percentages. Thermal analysis using differential scanning calorimetry (DSC) showed that the presence of graphene has little effect on the melting temperature of the sample being tested, but  $T_c$  of nanocomposites compared with pure PP increased about 4 percent. Also, the crystallinity was reduced by adding graphene. In the non-graphene nanocomposites, the clay did not affect the melting temperature, but the crystallinity and crystallization temperature increased 10.73 % and 2.23 % respectively compared with pure PP, which showed nucleation effect of nano clay.

Please cite this article using:

Gh. Payganeh, I. Ghasemi, M. Rahmani, A. Kazemnejad, An investigation on the impact properties of nanocomposite based on polypropylene/ graphene nanosheets/ nano clay using response surface methodology, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 15, No. 9, pp. 271-279, 2015 (In Persian)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

## 1- مقدمه

از مهم‌ترین و متداول‌ترین پلیمرهای گرمانرم می‌توان به پلی‌پروپیلن اشاره کرد [1]. پلی‌پروپیلن به دلیل خواص ذاتی خود از قبیل دمای ذوب بالا، چگالی کم و مقاومت شیمیایی بالا، در محدوده گسترده‌ای از کاربردها استفاده می‌شود. پلی‌پروپیلن از نظر خواص مکانیکی یک پلاستیک مهندسی نیست. این ماده نسبت به سایر پلیمرهای گرمانرم استحکام ضربه نسبتاً کمی دارد. با کنترل وزن مولکولی، استفاده از مواد افزودنی (پایدارکننده‌ها، تقویت‌کننده‌ها و غیره) و آمیزه‌سازی، امکان تشدید و بهبود بسیاری از ویژگی‌های پلی‌پروپیلن وجود دارد [2].

گرافن یک تک‌لایه از اتم‌های کربن است که به طور متراکم در یک شبکه بلوری لانه‌زنبوری مرتب شده‌اند و ضخامت آن به اندازه یک اتم است. از نظر شیمیایی شبیه به نانولوله‌ها و از نظر ساختار شبیه به لایه‌های سیلیکات است. نووسلو و همکاران در سال 2004، با موفقیت تک‌لایه‌های گرافن را شناسایی کردند [3]. این کشف انقلابی، یک بعد جدید از تحقیقات را در زمینه‌های فیزیک، شیمی، بیوتکنولوژی و علم مواد اضافه کرده است. با وجود توان عظیم گرافن به عنوان نانوپرکننده، رسیدن به پراکنش کامل و همگن ورقه‌های تکی گرافن، به صورت یک چالش کلیدی برای تقویت مؤثر پلیمر باقی است [4].

شکریه و همکار [4]، به ساخت و مشخصه‌سازی آزمایشی نانوکامپوزیت گرافن/پلی‌پروپیلن پرداختند. آنها دریافتند که با اضافه کردن تنها 0/5 درصد وزنی گرافن به پلی‌پروپیلن، 30 درصد افزایش در استحکام ضربه‌ای آن به وجود می‌آید. بیشترین افزایش خواص ضربه‌ای در 0/5 درصد وزنی گرافن مشاهده شد و با افزایش بیشتر نانوذرات گرافن، خواص ضربه‌ای افت نموده و در 2 درصد وزنی، خواص ضربه‌ای نانوکامپوزیت حاصل، از زمینه پلی‌پروپیلن نیز کمتر شد. یوان و همکاران [5]، یک روش جدید برای عاملدار کردن اکسید گرافن<sup>1</sup> ارائه کردند و سپس نانوکامپوزیت‌های آن را با زمینه پلی‌پروپیلن، با استفاده از روش اختلاط مذاب تهیه و به بررسی خواص مکانیکی آنها پرداختند. آنها بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها را تأیید کردند.

یکی از متداول‌ترین پرکننده‌های نانو در پلیمرها، سیلیکات‌های لایه‌ای نانو هستند. به علت مصرف کمتر فاز معدنی، نانوکامپوزیت‌های سیلیکاتی از کامپوزیت‌های عادی سبک‌تر و به همین دلیل از لحاظ عملکردی جایگزینی مناسب برای سایر مواد با کاربردهای ویژه هستند. علاوه بر این، ترکیب بی‌نظیر خواص کلیدی نانوکامپوزیت‌ها و هزینه‌های پایین تولید، کاربرد آنها را بسیار گسترش داده است [6، 7]. فروغ‌فرد و همکاران [8]، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن/خاک رس و پلی‌اتیلن/خاک رس را مقایسه کردند. آنها دریافتند که افزودن نانوذرات خاک رس به هر دو زمینه پلی-پروپیلن و پلی‌اتیلن باعث کاهش استحکام ضربه‌ای ترکیب‌های حاصل نسبت به پلیمر خالص می‌شود. هژده و همکاران [9]، ساختار، ریخت‌شناسی و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن/نانورس، شامل 1-10 درصد وزنی نانورس را بررسی کردند. آنها بر این باور بودند که با بالاتر رفتن درصد وزنی نانورس، مقاومت به ضربه کاهش یافته، وسعت کلوخه‌ها افزایش می‌یابد. سارازین و همکاران [10]، به بررسی نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن/خاک رس که با روش اختلاط مذاب و با استفاده از PP-g-MA تهیه شده بود، پرداختند. نتایج این بررسی نشان داد که:

- استفاده از PP-g-MA، به طور کلی منجر به تولید نانوکامپوزیت‌هایی با ساختار لایه لایه می‌شود که خاک رس در آن به طور عالی با چگالی بالا از ذرات میکرو و در بعضی موارد ذرات نانو، پراکنده شده است.
- حضور خاک رس، بسته به پراکندگی آن، ریخت شناسی پلی‌پروپیلن را تحت تأثیر قرار می‌دهد، و همچنین باعث برخی جهت‌گیری‌های بلوری پلی‌پروپیلن می‌شود.
- نوع لایه لایه شدن خاک رس، می‌تواند تأثیر شدیدی بر پراکندگی خاک رس داشته باشد.

به منظور بررسی تأثیر عوامل مختلف بر استحکام ضربه‌ی نانوکامپوزیت‌ها می‌توان از روش طراحی آزمایش بهره گرفت. در اجرای آزمایش‌ها هدف آن است که با تغییر دادن عوامل در نظر گرفته شده، شرایطی به وجود آید که در خروجی تغییراتی مشاهده شود. سپس با استفاده از روش‌های تحلیل داده‌های آزمایش‌ها، به ترتیب به میزان تأثیر هر عامل، پیش‌بینی مقادیر خروجی و بهینه‌سازی آنها پرداخته شود. روش‌های مختلفی برای طراحی آزمایش وجود دارد، از جمله طراحی آزمایش عامل، طراحی آزمایش با سطوح متفاوت عوامل، طرح پلاکت-بورمن، روش تاگوچی، روش طراحی مخلوط و روش رویه پاسخ<sup>2</sup> بسته به نوع فرآیند، تعداد سطوح و نوع پارامترهای متغیر ورودی، طرح مناسب جهت انجام آزمایش مورد استفاده قرار می‌گیرد [11]. قاسمی و همکاران [12]، تأثیر شرایط تولید و مقدار نانورس بر خواص نانوکامپوزیت‌های استایرن-بوتادین/نانورس را با روش رویه پاسخ بررسی کردند. آنها با استفاده از معادلات به دست آمده به بهینه‌سازی مقدار پرکننده و عوامل تولید برای فرآوری نانوکامپوزیت‌هایی با خواص بهینه پرداختند.

هدف از این تحقیق بررسی تأثیر درصد وزنی نانوذرات گرافن و نانورس و نسبت وزنی آنها و درصد وزنی سازگارکننده PP-g-MA بر استحکام ضربه‌ی نانوکامپوزیت‌های چهارتایی پلی‌پروپیلن/گرافن/نانورس/PP-g-MA است. به منظور تحلیل نتایج آزمایشگاهی از طراحی آزمایش به روش رویه پاسخ استفاده شده است. استحکام ضربه به عنوان پاسخ در نظر گرفته شد.

## 2- تجزیه

### 2-1- مواد اولیه

در این تحقیق از کوپلیمر پلی‌پروپیلن ایزوتاکتیک با نام تجاری توپیلن<sup>3</sup> و نوع 740J محصول شرکت هیوسانگ<sup>4</sup> کره، با نرخ جریان مذاب 25 g/10min استفاده شد. همچنین در این تحقیق از نانوذرات گرافن با نام تجاری xGnP نوع C تولید شرکت ایکس جی ساینس کشور آمریکا استفاده شد. طبق اعلام شرکت تولیدکننده، قطر صفحات کمتر از 2 میکرون و ضخامت متوسط آنها چند نانو متر است. نانو خاک رس استفاده‌شده در این تحقیق از نوع مونت موریلونیت اصلاح شده و با نام تجاری کلوزیت 15A، محصول شرکت سوترن کلی<sup>5</sup> کشور آمریکا است. PP-g-MA استفاده شده نیز، با نام تجاری پریکس<sup>6</sup> 20070 و نرخ جریان مذاب 64 g/10min، از شرکت سلوی<sup>7</sup> کشور بلژیک خریداری شد.

### 2-2- آزمون‌ها و روش‌ها

برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها از دستگاه اکسترودر دوپیچه همسوگرد، ساخت

2- Response Surface Methodology (RSM)

3- Topilene

4- Hyosung

5- Southern Clay

6- Periox

7- Solvay

درصد وزنی ترکیبات، با استفاده از روش طراحی آزمایش تعیین شد. تمام ترکیب‌های دوتایی و سه‌تایی و چهارتایی، با شرایط ساخت یکسان آماده شدند.

مواد تشکیل‌دهنده نانوکامپوزیت‌ها در هر حالت بر اساس درصد وزنی ابتدا به صورت دستی مخلوط و سپس به روش اختلاط مذاب درون دستگاه اکسترودر، مخلوط شدند. سپس گرانول‌های تولید شده به مدت 4 ساعت در دستگاه گرم‌کن با درجه حرارت 80°C خشک شدند. گرانول‌های خشک شده به منظور انجام آزمون‌های مکانیکی، در دستگاه قالب‌ریزی تزریقی به شکل نمونه‌های استاندارد آزمون درآمدند. دست کم پنج نمونه استاندارد از دستگاه قالب‌ریزی تزریقی آماده شد.

## 2-3- طراحی آزمایش

در این تحقیق به منظور کاهش تعداد آزمایش‌ها و دستیابی به یک رابطه کمی بین خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها و متغیرهای ورودی و ایجاد قابلیت مدل‌سازی برای خواص مورد بررسی از طراحی آزمایش به روش رویه پاسخ استفاده شده است. از این روش برای مدل‌سازی و تحلیل مسائلی که پاسخ مورد نظر تحت تأثیر چندین متغیر قرار می‌گیرد، استفاده می‌شود و پاسخ به صورت یک رویه یکپارچه ارائه می‌گردد [13]. در این روش اغلب از یک چندجمله‌ای درجه اول یا دوم برای مدل کردن پاسخ استفاده می‌شود که مدل‌های مرتبه اول و دوم به ترتیب به صورت معادلات (1) و (2) می‌باشند.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \varepsilon \quad (1)$$

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_i \sum_j \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (2)$$

در روابط (1) و (2)،  $y$  پاسخ،  $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$  ضرایب رگرسیونی به ترتیب برای عرض از مبدأ و ضرایب خطی، درجه دوم و اثر متقابل بوده و  $X_i$  و  $X_j$  متغیرهای مستقل و  $\varepsilon$  مقدار ثابت هستند. برای برآورد کردن ضرایب ( $\beta$ ) در تقریب چند جمله‌ای‌ها از روش کمترین مربعات استفاده می‌شود [14,13].

عامل‌ها یا متغیرهای طراحی انتخاب‌شده در این تحقیق و دامنه تغییرات آنها با توجه به اهداف تحقیق، در جدول 1 نشان داده شده‌اند. تعداد این متغیرها 3 عدد و محدوده تغییرات آنها بر اساس یافته‌های مقالات [15,7,6] تعیین شده‌اند. در این پژوهش از طرح باکس-بنکن<sup>7</sup> در روش رویه پاسخ استفاده شده است. از مزیت‌های این طرح آن است که دوران‌پذیر است. به این معنی که همه نقاط موجود در طراحی آزمایش دارای فاصله یکسانی از نقطه مرکزی می‌باشند و این موضوع باعث یکسان شدن واریانس خطا در همه نقاط می‌شود [13,12]. تعداد نقاط لازم برای آزمایش در طرح باکس-بنکن در روش RSM توسط رابطه (3) محاسبه می‌شود.

$$N = 2^k + 2k + m \quad (3)$$

در رابطه (3)،  $N$  تعداد آزمایش‌های لازم،  $k$  تعداد متغیرها و  $m$  تعداد تکرار نقطه مرکزی است [16,13,12]. تکرار نقطه مرکزی به منظور کنترل تکرارپذیری نمونه‌ها است [12]. تعداد 15 حالت آزمایش توسط نرم‌افزار مینی‌تب<sup>8</sup> و با تعداد نقاط مرکزی 3، تعیین گردید.

جهت کاهش خطای تهیه نانوکامپوزیت‌ها، از روش ترتیب تصادفی انجام آزمایش‌ها استفاده گردید. این حالت‌ها در جدول 2 منعکس شده است. در جدول 2، پلی‌پروپیلن، نانورس، گرافن و پلی‌پروپیلن پیوند داده شده با

شرکت برابندر<sup>1</sup> کشور آلمان با مشخصات فنی  $L = 800 \text{ mm}$  و  $D = 20 \text{ mm}$  و  $L/D = 40$  استفاده شد. توزیع دمایی اکسترودر (شامل شش منطقه حرارتی) با توجه به دمای ذوب پلی‌پروپیلن، به ترتیب از قسمت ورود مواد 160-165-170-175-180-180 درجه سانتی‌گراد و سرعت حرکت پیچه‌ها 60 دور در دقیقه تنظیم گردید.

به منظور تهیه نمونه‌های آزمون‌های مختلف، از دستگاه تزریق 125 گرمی ساخت شرکت ایمن ماشین کشور ایران، استفاده شد. توزیع دمایی این دستگاه در حین قالب‌ریزی 160-180 درجه سانتی‌گراد، سرعت بارگیری 45 دور در دقیقه، فشار تزریق 90 بار و زمان سرمایش 65 ثانیه تنظیم شد.

جهت بررسی ریزساختار نانوکامپوزیت‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت<sup>2</sup> تسکن کشور چک با ولتاژ کاری 20kV استفاده شد. نمونه‌ها قبل از قرار گرفتن در میکروسکوپ، به مدت 3-4 دقیقه در نیتروژن مایع قرار داده شده و سپس شکسته شدند. به منظور جلوگیری از تجمع الکترونی و افزایش هدایت الکترونی و برای جلوگیری از پالس‌های زائد، سطح شکست نمونه‌ها توسط طلا به ضخامت حدود 15 نانومتر روکش‌دهی شد. برای روکش‌دهی سطح شکست نمونه‌ها، از دستگاه ساخت شرکت امیتچ<sup>3</sup> کشور انگلستان در محیط گازی آرگون به مدت 4 دقیقه استفاده شد.

آنالیز حرارتی نمونه‌ها به روش گرماسنجی روبشی تفاضلی با استفاده از دستگاه ساخت شرکت متلر تولدو<sup>4</sup> کشور سوئیس انجام شد. تکه‌هایی به وزن تقریبی 5/3500mg از نمونه‌های پلی‌پروپیلن خالص و نانوکامپوزیت‌ها بریده شدند و طی یک فرآیند رفت و برگشتی، در سه مرحله، مطابق با استاندارد ASTM D3418 در محیط نیتروژن و به شرح زیر مورد آنالیز قرار گرفتند:

1. از آنجایی که دمای ذوب پلی‌پروپیلن در حدود 180°C است، برای اطمینان از ذوب شدن کامل بلورها، دمای نمونه‌ها از دمای محیط تا 200°C با نرخ 10°C/min افزایش یافت و برای از بین بردن تاریخچه حرارتی و تنش به مدت 5 دقیقه در این دما نگه داشته شدند. از دمانگاشت این مرحله هیچگونه اطلاعاتی استخراج نشد.
2. سپس نمونه‌ها از دمای 200°C تا دمای محیط با نرخ 10°C/min کاهش دما یافتند و به مدت 2 دقیقه در این دما نگه داشته شدند. در این مرحله دمانگاشت فرآیند سرمایش ترسیم شد و دمای تبلور ( $T_c$ ) و انتالپی تبلور ( $\Delta H_c$ ) به دست آمد.
3. در آخرین مرحله، دمای نمونه‌ها از دمای محیط تا دمای 200°C با نرخ 10°C/min افزایش یافت. دمانگاشت فرآیند گرمایش دوم با استفاده از اطلاعات به دست آمده در این مرحله ثبت شد و اطلاعاتی نظیر دمای ذوب ( $T_m$ )، انتالپی ذوب ( $\Delta H_m$ ) و درجه بلورینگی ( $X_c$ ) از آن استخراج شد.

آزمون ضربه به روش آیزود فاق‌دار توسط دستگاه زوئیک<sup>5</sup> ساخت کشور آلمان با وزنه 2 ژول و در دمای اتاق انجام شد. نمونه‌های آزمون ضربه آیزود فاق‌دار طبق استاندارد ASTM D256 با ابعاد 63/5x 12/7 x 6/35 mm<sup>3</sup> تهیه گردیدند.

پلی‌پروپیلن، نانورس، پلی‌پروپیلن پیوند داده شده با انیدرید مالئیک و گرافن بلافاصله پس از تهیه مورد استفاده قرار گرفتند. نانورس قبل از استفاده، در گرم‌کن<sup>6</sup> با درجه حرارت 90°C به مدت 4 ساعت خشک شد.

1- Brabender  
2- Tescan  
3- Emitech  
4- Mettler Toledo  
5- Zwick  
6- Oven

7- Box-Behnken  
8- Minitab 16

شکل 2 ریزنگارهای SEM گرفته شده از نانوکامپوزیت‌های هیبریدی پلی‌پروپیلن پر شده با گرافن و نانورس با بزرگنمایی 2000 برابر را نشان می‌دهد. در شکل 2 ریزنگارهای "الف" تا "د" به ترتیب شامل این ترکیبات هستند:

الف: 97PP/0.5G/0.5C/2PP-MA

ب: 95PP/1G/2C/2PP-MA

ج: 97PP/1.5G/1.5C

د: 93PP/2.5G/2.5C/2PP-MA

همانطور که از ریزنگارهای شکل 2 مشخص است توزیع و پراکندگی ذرات در درصدهای بالای وزنی کاهش یافته و برهم‌کنش بین ذرات و زمینه ضعیف است. با افزایش درصد گرافن، میزان کلوخه شدن افزایش یافته است که این امر به این دلیل است که در تراکم بالای ذرات، فاصله بین ذرات کم می‌شود و احتمال برهم‌کنش بین سطح ذرات و در نتیجه کلوخه شدن وجود دارد [18]. این مسئله نشان می‌دهد که رسیدن به پراکنش یکنواخت ذرات در درصدهای بالاتر مشکل است.

اندازه ذرات در درصدهای پایین‌تر کوچکتر است و این به این معناست که پراکندگی ذرات در درصدهای پایین‌تر بهتر است [17]. همانطور که از ریزنگارهای نشان داده شده در شکل 2 مشخص است، کلوخه‌ها در اندازه‌های کوچک و بزرگ دیده می‌شوند و به صورت غیریکنواخت و تصادفی در زمینه توزیع شده‌اند. همچنین حفرات ریز قابل‌مشاهده در سطح شکست نمونه‌ها نشان از قابلیت گرافن در جوانه‌زنی حفرات ریز دارد [4].

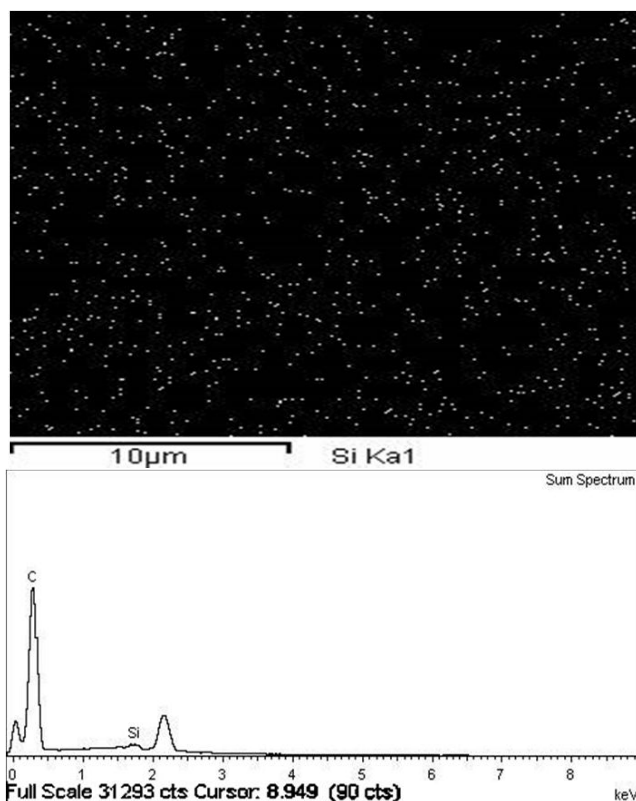
در شکل 3 ریزنگارهای SEM گرفته شده همراه با EDX مربوط به نمونه‌های پلی‌پروپیلن پر شده با گرافن و نانورس دیده می‌شوند. این نمونه‌ها شامل این ترکیبات هستند:

الف: 97PP/0.5G/0.5C/2PP-MA

ب: 95PP/1G/2C/2PP-MA

ج: 93PP/2.5G/2.5C/2PP-MA

همانطور که در تصاویر شکل 3 دیده می‌شود، با افزایش درصد نانورس تا حدود 2 درصد وزنی، پراکندگی ذرات خوب است اما با افزایش بیشتر درصد وزنی نانورس کلوخه شدن و تجمع ذرات رس بیشتر می‌شود، به طوری که در نمونه با 2/5 درصد وزنی گرافن و 2/5 درصد وزنی نانورس، تجمع ذرات



شکل 1 ریزنگار SEM گرفته شده همراه با EDX مربوط به نمونه 97PP/3C

انیدرید مالئیک به ترتیب با علائم اختصاری PP، C، G و PP-MA نمایش داده شده‌اند.

به منظور تعیین مناسب بودن مدل پیشنهادشده به طور کلی در این پژوهش از سه روش تحلیل آماری استفاده شده است که به ترتیب زیر است:

- آنالیز واریانس
- نمودارهای باقیمانده‌ها
- کمیت‌های  $R-sq_{(adj)}$ ،  $R-sq$

کمیت  $R-sq$ ، میزان هماهنگی بین نتایج تجربی و نتایج محاسبه‌شده توسط مدل را نشان می‌دهد [12].  $R-sq_{(adj)}$  نوع دیگری از  $R-sq$  متداول است که تعداد عامل‌های موجود در مدل در آن مد نظر قرار می‌گیرد [13].

### 3- نتایج و بحث

#### 3-1- ریخت شناسی

شکل 1 ریزنگار SEM گرفته شده همراه با  $EDX^1$  مربوط به نمونه کامپوزیت 97PP/3C را نشان می‌دهد. تصاویر حاکی از حضور عنصر Si در ترکیب است که یکی از عناصر اصلی سازنده نانورس است و نقشه<sup>2</sup> پخش این عنصر، پراکندگی خوب نانورس را نشان می‌دهد. بنابراین استفاده از نانورس اصلاح سطح شده موجب افزایش پیوستگی ذرات نانورس با زمینه و شکسته شدن دانه‌های بزرگ می‌شود. این موضوع را می‌توان به توانایی سطح اصلاح‌شده برای کاهش برهم‌کنش ذره-ذره و افزایش فاصله بین صفحات نانورس نسبت داد [17].

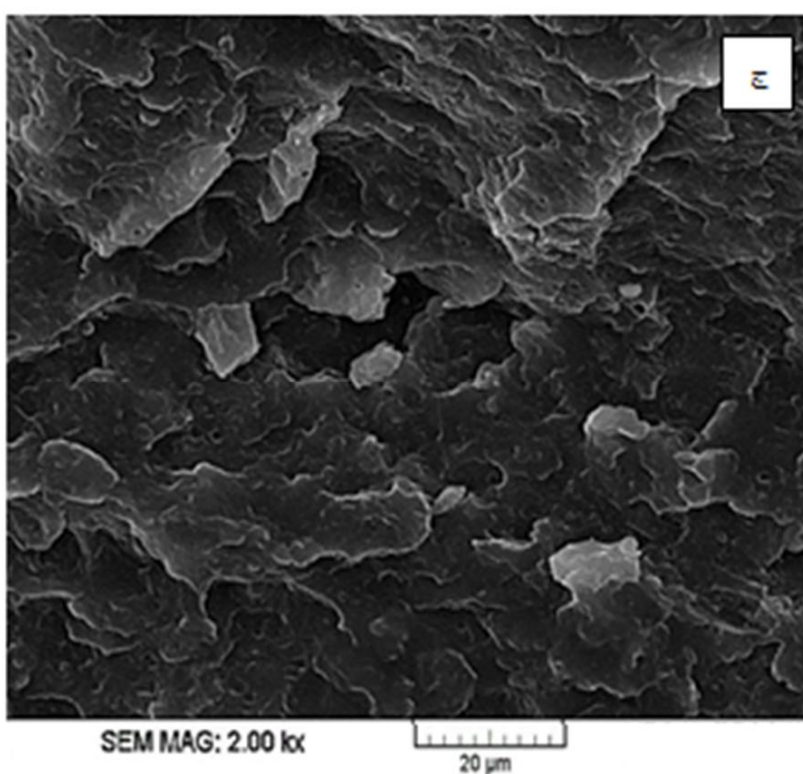
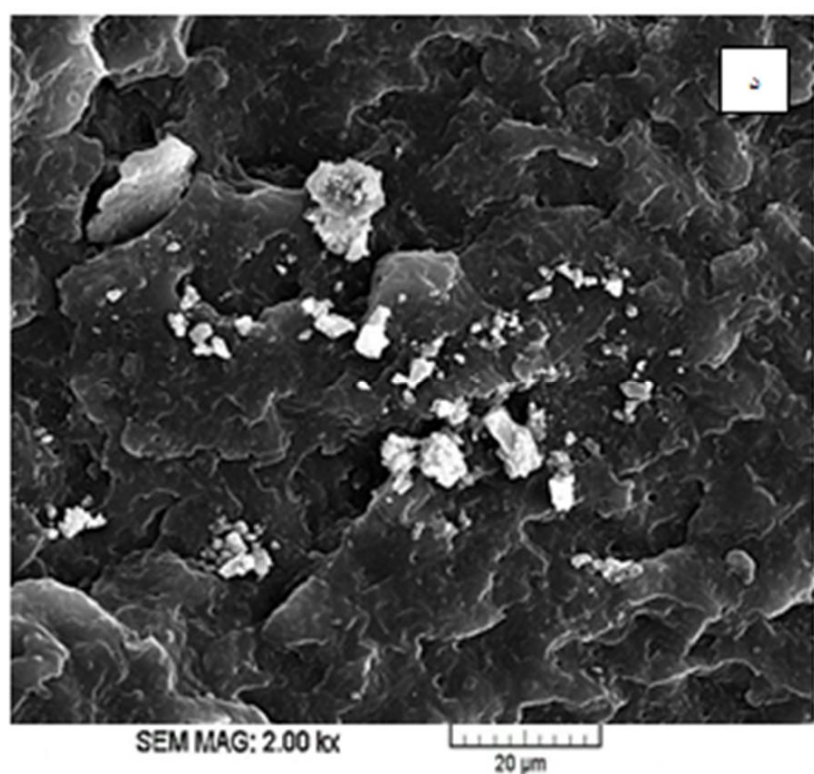
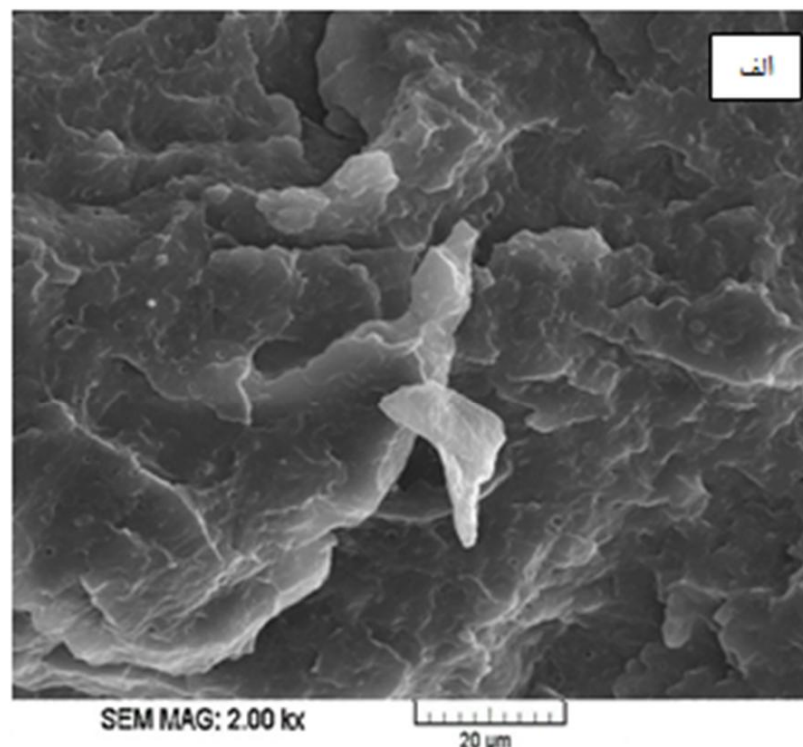
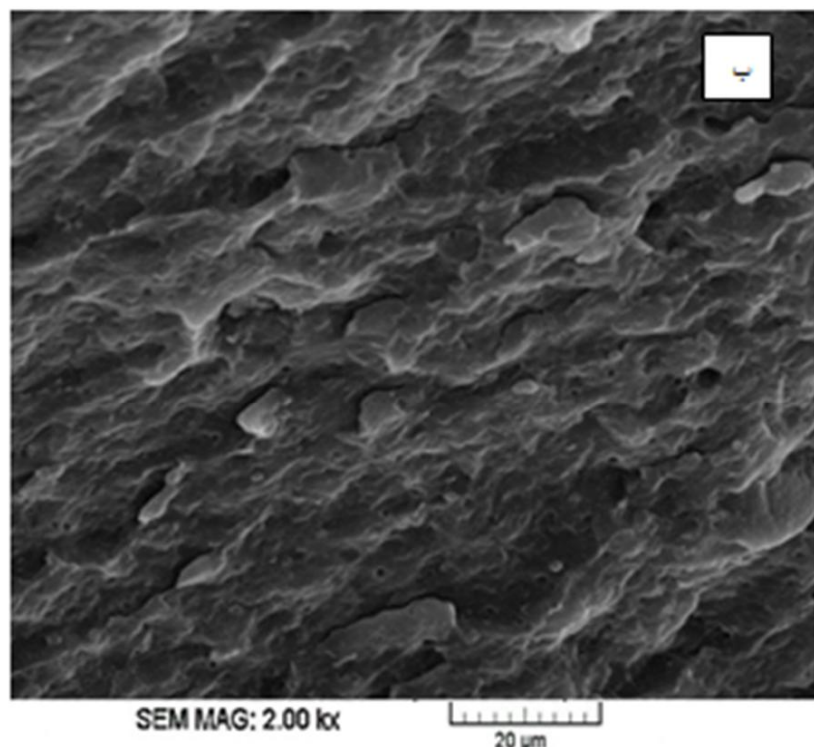
جدول 1 متغیرهای مستقل فرآیند و دامنه تغییرات آن‌ها

| متغیرهای مستقل                          | علامت اختصاری | حد پایین | حد بالا |
|-----------------------------------------|---------------|----------|---------|
| درصد وزنی سازگارکننده PP-g-MA           | %PP-MA        | 0        | 4       |
| مجموع درصد وزنی نانوذرات گرافن و نانورس | %Nano         | 1        | 5       |
| نسبت وزنی نانوذرات گرافن به نانورس      | Ratio         | 0        | 1       |

جدول 2 آزمایش‌های طراحی شده توسط نرم‌افزار مینی تب 16 با روش رویه پاسخ و به شیوه باکس-بنکن و با تعداد نقاط مرکزی 3

| ردیف | علامت اختصاری ترکیب     | %MAPP | %Nano | Ratio |
|------|-------------------------|-------|-------|-------|
| 1    | 93PP/1.5G/1.5C/4PP-MA   | 4     | 3     | 1     |
| 2    | 97PP/3C                 | 0     | 3     | 0     |
| 3    | 99PP/0.33G/0.66C        | 0     | 1     | 0/5   |
| 4    | 93PP/3C/4PP-MA          | 4     | 3     | 0     |
| 5    | 95PP/1.66G/3.33C        | 0     | 5     | 0/5   |
| 6    | 93PP/2.5G/2.5C/2PP-MA   | 2     | 5     | 1     |
| 7    | 93PP/5C/2PP-MA          | 2     | 5     | 0     |
| 8    | 97PP/1.5G/1.5C          | 0     | 3     | 1     |
| 9    | 91PP/1.66G/3.33C/4PP-MA | 4     | 5     | 0/5   |
| 10   | 95PP/0.33G/0.66C/4PP-MA | 4     | 1     | 0/5   |
| 11   | 97PP/0.5G/0.5C/2PP-MA   | 2     | 1     | 1     |
| 12   | 95PP/1G/2C/2PP-MA       | 2     | 3     | 0/5   |
| 13   | 97PP/1C/2PP-MA          | 2     | 1     | 0     |
| 14   | 95PP/1G/2C/2PP-MA       | 2     | 3     | 0/5   |
| 15   | 95PP/1G/2C/2PP-MA       | 2     | 3     | 0/5   |

1- Energy Dispersive X-Ray Analyser  
2- Map



شکل 2 ریزنگارهای SEM گرفته شده از ترکیبات پلی پروپیلن پر شده با گرافن و نانورس با بزرگنمایی 2000 برابر:

(الف) 97PP/0.5G/0.5C/2PP-MA، (ب) 95PP/1G/2C/2PP-MA، (ج) 97PP/1.5G/1.5C، (د) 93PP/2.5G/2.5C/2PP-MA.

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \times 100 \quad (4)$$

$\Delta H_0$  مقدار تئوری انتالپی ذوب برای پلی پروپیلن صد در صد بلوری است که برابر با  $209 \text{ J/g}$  [22-20] و  $\emptyset$  کسر وزنی پلی پروپیلن در کامپوزیت است. موارد فوق‌الذکر در جدول 3 آورده شده است.

همانطور که از شکل 4 مربوط به دمانگاشت فرآیند گرمایش مشخص است، حضور گرافن تأثیر چشمگیری بر  $T_m$  نانوکامپوزیت 97PP/1.5G/1.5C ندارد اما شکل 5 مربوط به دمانگاشت فرآیند سرمایش نشان می‌دهد که حضور گرافن،  $T_c$  نانوکامپوزیت را در مقایسه با پلی پروپیلن خالص، حدود 4 درصد افزایش داده است. این امر نشان می‌دهد که گرافن به تبلور پلی پروپیلن در طول سرمایش کمک می‌کند.

با افزودن گرافن درجه تبلور کاهش می‌یابد، کاهش درجه تبلور را می‌توان اینگونه توضیح داد که درصد زیاد نانوذرات از حرکت زنجیرهای پلیمری جلوگیری می‌کنند و بنابراین تشکیل ساختار منظم برای شکل گرفتن بلورها را با مشکل مواجه می‌سازند [23].

نانورس به حداکثر خود رسیده و تشکیل کلوخه‌های بزرگتر دیده می‌شود. همانطور که قبلاً توضیح داده شد، این مسئله را می‌توان به کم شدن فاصله ذرات از یکدیگر و تأثیر نیروهای واندروالسی ذاتی موجود در بین ذرات نانورس نسبت داد.

### 2-3- آنالیز حرارتی

خواص مکانیکی پلیمرهای نیمه بلوری مانند پلی پروپیلن، به شدت وابسته به درجه تبلور و نوع و اندازه بلورهای آنهاست [19,5]. به منظور مطالعه تأثیر افزودن گرافن و نانورس بر رفتار بلورینگی پلی پروپیلن، نمونه‌های تهیه شده، با آزمون DSC مورد بررسی قرار گرفتند.

دمانگاشت مراحل سرمایش و گرمایش آزمون DSC برای نمونه‌های پلی پروپیلن خالص و نانوکامپوزیت‌های 93PP/3C/4PP-MA و 97PP/1.5G/1.5C در شکل‌های 4 و 5 آورده شده است.

$T_m$  از پیک مرحله گرمایش مجدد و  $T_c$  از پیک مرحله سرمایش به دست می‌آید، درجه بلورینگی را با استفاده از فرمول (4) محاسبه می‌کنند.

پلی پروپیلن خالص افزایش یافته است که نشان از اثر هسته زایی نانورس دارد. نتایج مشابهی توسط دیگر محققین ارائه شده است [23,20].

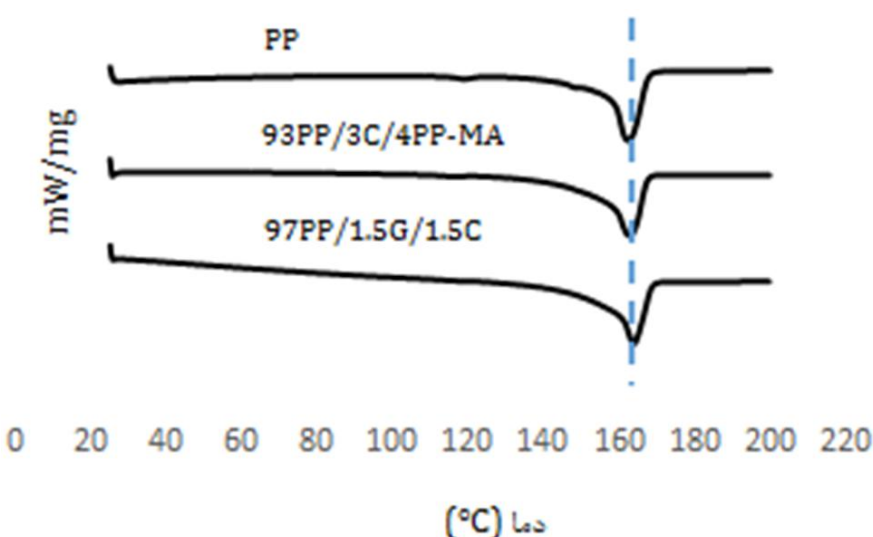
### 3-3- تحلیل آماری استحکام ضربه آیزود فاق دار نانوکامپوزیت ها با استفاده از روش طراحی رویه پاسخ

#### 3-3-1- اعتبارسنجی مدل

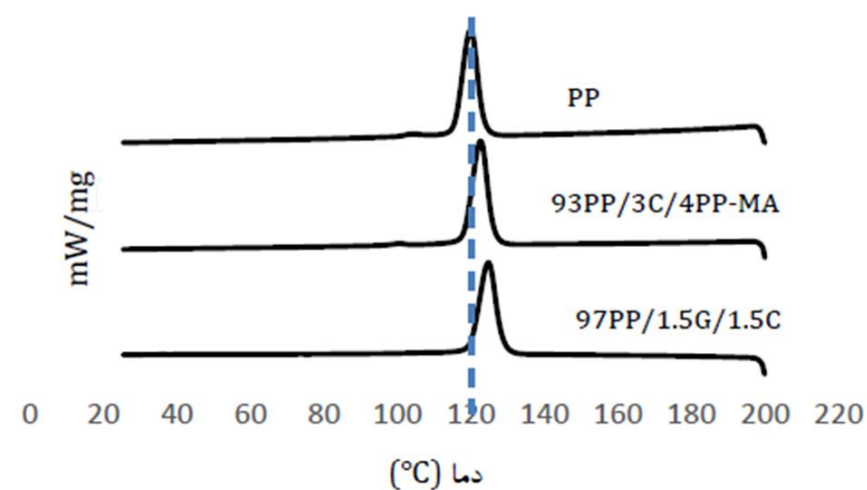
پس از بررسی مدل های مختلف ارائه شده و استفاده از روش تحلیل آماری واریانس و تحلیل باقیمانده ها و کمیت های  $R-sq$  (adj) و  $R-sq$ ، مشخص شد که از بین مدل های پیشنهادی، مدل درجه دوم کامل تطبیق بهتری با داده های آزمایش دارد. پس از تحلیل اولیه مدل برازش شده و حذف عواملی که مقدار  $P^1$  آنها بیش از 0/05 است و تأثیر چندانی در پاسخ ندارند، مراحل آنالیز دوباره تکرار شد. نتایج به دست آمده به شرح زیر است:

جدول 3 داده های به دست آمده از آزمون DSC پلی پروپیلن خالص و نانوکامپوزیت های 93PP/3C/4PP-MA و 97PP/1.5G/1.5C

| مرحله سرمایش |                    |           | مرحله گرمایش |                    |  | نمونه ها       |
|--------------|--------------------|-----------|--------------|--------------------|--|----------------|
| $T_m$ (°C)   | $\Delta H_m$ (J/g) | $X_c$ (%) | $T_c$ (°C)   | $\Delta H_c$ (J/g) |  |                |
| 162/33       | 91/48              | 43/77     | 119/99       | 94/06              |  | PP             |
| 162/63       | 94/22              | 48/47     | 122/67       | 92/10              |  | 93PP/3C/4PP-MA |
| 163/88       | 87/71              | 43/26     | 124/78       | 85/42              |  | 97PP/1.5G/1.5C |

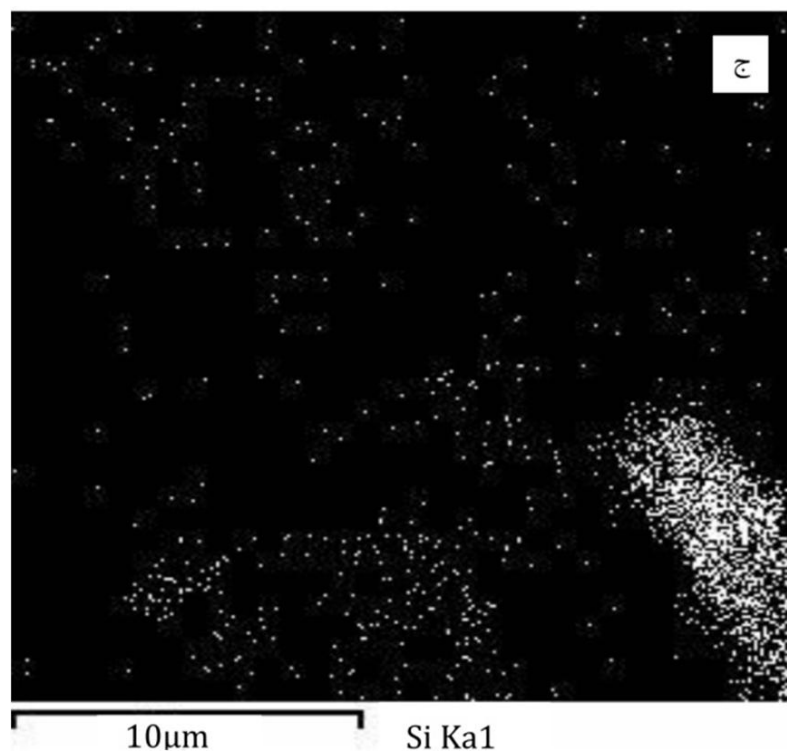
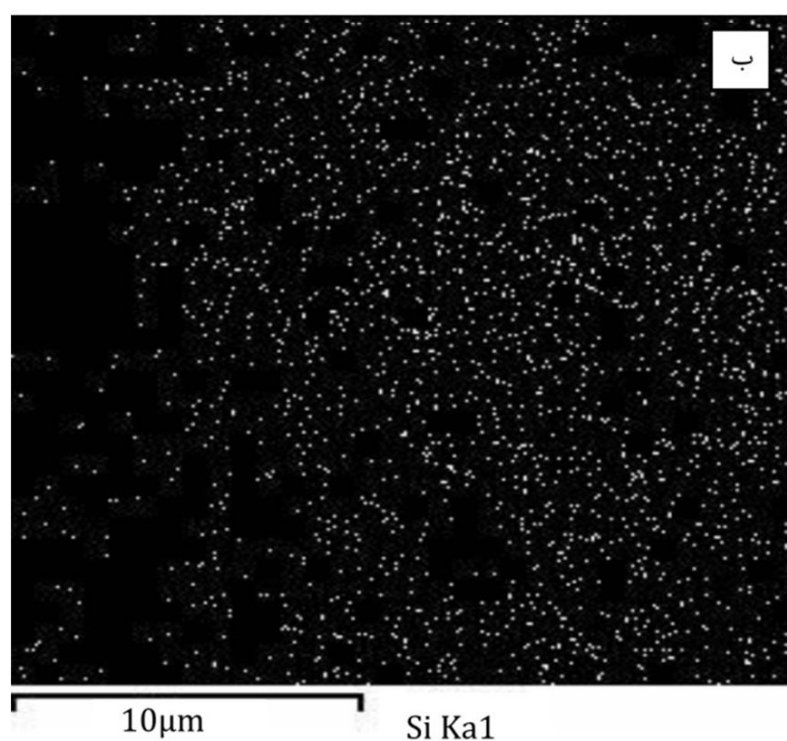
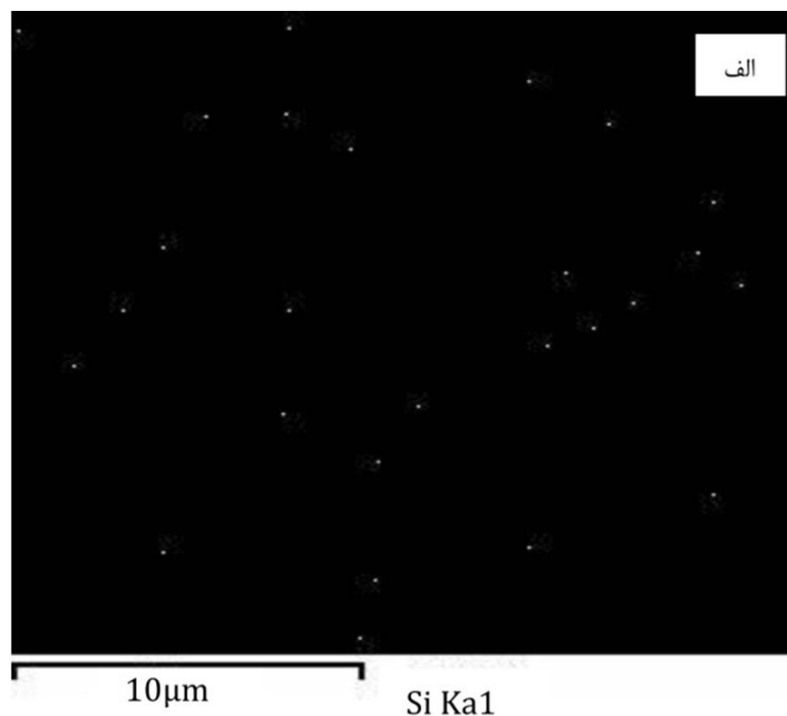


شکل 4 دمانگاشت DSC در فرآیند گرمایش دوم برای پلی پروپیلن خالص و نمونه های 93PP/3C/4PP-MA و 97PP/1.5G/1.5C



شکل 5 دمانگاشت DSC در فرآیند سرمایش برای پلی پروپیلن خالص و نمونه های 93PP/3C/4PP-MA و 97PP/1.5G/1.5C

1- مقدار  $P$  برای تعیین مؤثر بودن حضور یک عامل در مدل به کار برده می شود. در این تحلیل دامنه انتخاب شده برای مقدار  $P$  کمتر از 0/05 انتخاب شده است.



شکل 3 ریزنگارهای SEM گرفته شده همراه با EDX از ترکیبات پلی پروپیلن پر شده با گرافن و نانورس:  
(الف) 97PP/0.5G/0.5C/2PP-MA (ب) 95PP/1G/2C/2PP-MA (ج) 93PP/2.5G/2.5C/2PP-MA

در نانوکامپوزیت 93PP/3C/4PP-MA حضور نانورس تأثیری بر دمای ذوب ندارد اما درجه تبلور 10/73 درصد و دمای تبلور 2/23 درصد در مقایسه با

## • آنالیز واریانس

آنالیز واریانس در مرحله دوم تحلیل پس از حذف عواملی که مقدار  $P$  آنها بیش از 0/1 بود، به شرح جدول 4 است. همانطور که در جدول 4 مشخص است، مقدار  $P$  تمام عوامل مؤثر در مدل رگرسیون، پس از حذف عوامل غیر مؤثر بهبود قابل ملاحظه‌ای یافتند، به طوری که مقدار  $P$  تمام آنها صفر شد و این بدین معنی است که تأثیر این عوامل بر پاسخ مورد نظر قابل توجه است.

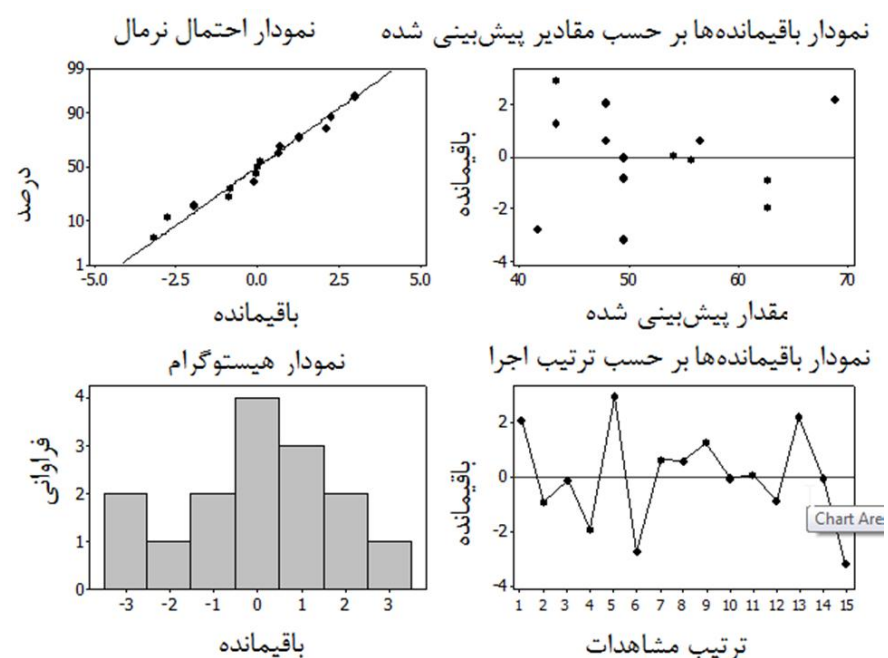
## • نمودارهای باقیمانده‌ها

نمودارهای باقیمانده‌ها پس از حذف عوامل غیر مؤثر در مرحله دوم تحلیل در شکل 6 آمده است. در شکل 6 چهار نمودار مشاهده می‌شود که عبارت‌اند از نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها، نمودار هیستوگرام، نمودار باقیمانده‌ها بر حسب مقادیر پیش‌بینی شده و نمودار باقیمانده‌ها بر حسب ترتیب اجرا. نمودار احتمال نرمال در حالت ایده‌آل باید به صورت خط راستی با شیب ثابت باشد و به عنوان یک قانون کلی، باید سعی شود تا خط مورد نظر نقاط بین صدک‌های 25 الی 75 را پوشش دهد. در زمان بررسی نزدیک بودن نقاط به خط راست باید تصور کنیم که می‌خواهیم یک مداد نسبتاً کلفت را بر روی مسیر نقاط قرار دهیم. همچنین حدود 95 درصد از نقاط باید بین 2+ و 2- قرار گیرند [24]. نظر به اینکه نقاط رسم شده در این نمودار آزمون مداد را با موفقیت پشت سر گذاشته‌اند، لذا برداشت کلی که از این نمودار می‌توان داشت این است که توزیع خطاها تقریباً نرمال است.

نمودار هیستوگرام در حالت کلی باید زنگوله‌ای شکل باشد [25]. نمودار باقیمانده‌ها بر حسب مقادیر پیش‌بینی شده، نباید روند خاصی را نشان بدهد. نمودار باقیمانده‌ها بر حسب ترتیب اجرا، عدم وابستگی داده‌های آزمون را به زمان نشان می‌دهد و مانند نمودار قبلی باید تصادفی بوده و در اطراف خط صفر توزیع شده باشند [24]. با توجه به مطالب گفته شده، تمامی نمودارهای شکل 6 قابل قبول می‌باشند.

جدول 4 آنالیز واریانس مدل درجه دوم کامل مربوط به استحکام ضربه

| DF            | مقدار $P$ | $F$    |
|---------------|-----------|--------|
| مدل رگرسیون   | 0/000     | 73/01  |
| عوامل خطی     | 0/000     | 93/89  |
| %Nano         | 0/000     | 77/04  |
| Ratio         | 0/000     | 110/75 |
| عوامل درجه دو | 0/000     | 31/25  |
| Ratio*Ratio   | 0/000     | 31/25  |



شکل 6 نمودارهای مربوط به باقیمانده‌ها

• کمیت‌های  $R-sq$  و  $R-sq(adj)$ 

در جدول 5 کمیت‌های  $R-sq$  و  $R-sq(adj)$  و مدل پیشنهاد شده توسط نرم‌افزار ارائه شده است. مقدار  $R-Sq$  نشان از هماهنگی بیش از 95% مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل با نتایج تجربی دارد که بسیار مطلوب است. اختلاف کم بین  $R-Sq$  و  $R-Sq(adj)$  نشان‌دهنده عدم وجود عوامل غیر مؤثر در مدل است.

در مجموع می‌توان گفت که داده‌های آماری، مناسب بودن مدل را تأیید می‌کنند.

## 3-3-2- تحلیل آماری

با دقت در معادله رگرسیون استحکام ضربه، مشخص می‌شود که فقط دو عامل درصد وزنی نانوذرات و نسبت درصد وزنی آنها (نسبت درصد وزنی گرافن به درصد وزنی نانورس)، در استحکام ضربه مؤثر است، به همین دلیل رویه به دست آمده، در تمام سطوح عامل سوم (درصد وزنی PP-MA) یکسان است. رویه مربوط به استحکام ضربه در شکل 7 آورده شده است.

همان‌طور که در شکل 7 مشخص است، با افزایش درصد نانوذرات، استحکام ضربه کاهش می‌یابد. علت این امر را می‌توان کلوخه‌ای شدن نانوذرات دانست که تمرکز تنش‌های شدیدی را به ماده تحمیل می‌کنند. به بیانی دیگر، تمرکز تنش‌های بسیار بالایی می‌تواند در نوک ترک‌ها ایجاد شود و در نتیجه منجر به توسعه ترک و کاهش استحکام ضربه‌ای ماده شود. افزودن درصد‌های وزنی زیاد گرافن، محدودیت قابل توجهی را به آمیزه اعمال می‌کند که اجازه فعال شدن سازوکارهای تغییر شکل و جذب انرژی را به ماده نمی‌دهد. ضمن اینکه لایه‌های پراکنده گرافن، هیچ سازوکار چقرمگی دیگری را نیز در ماده فعال نمی‌کنند. همچنین علت این امر را می‌توان در ترد شدن بیش از حد نمونه‌ها در درصد‌های وزنی بالای گرافن دانست [4]. این موضوع منطبق بر نتایج دیگر محققین است [23].

از بررسی شکل 7 همچنین می‌توان دریافت که با افزایش نسبت گرافن به خاک رس، استحکام ضربه ابتدا کاهش یافته و سپس شروع به افزایش می‌کند. به عبارت دیگر با افزایش مقدار گرافن در صورتی که درصد وزنی نانو ذرات در ترکیبات ثابت بماند، کاهش استحکام ضربه و سپس افزایش در استحکام ضربه مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد کاهش اولیه در استحکام ضربه در اثر کاهش تحرک زنجیرهای پلیمری ناشی از برهم‌کنش بین زمینه پلی‌پروپیلن و ذرات نانورس و گرافن است [23].

شاید بتوان گفت افزایش در استحکام ضربه با جایگزینی بیشتر ذرات گرافن به جای خاک رس در ترکیبات، به علت ریزتر شدن ریز ترک‌ها باشد. علت این پدیده را می‌توان با توجه به حفرات ریز قابل‌مشاهده در سطح شکست بیان کرد (شکل 2) که نشان از قابلیت گرافن در جوانه‌زنی حفرات ریز دارد.

در حقیقت در این ماده، تنش سه‌بعدی در فصل مشترک گرافن با زمینه، باعث جدایش فاز تقویت‌کننده از زمینه شده است. این امر سبب ایجاد حفره-های ریزی می‌شود که خود منشأ ایجاد ریزتر ترک‌ها هستند. در نهایت، افزایش استحکام ضربه با اضافه کردن گرافن، در اثر افزایش تعداد ریزتر ترک‌ها و ریزتر شدن آن‌هاست [4]. این حفره‌ها به صورت نقاط تمرکز تنش کوچک عمل می‌کنند که وقتی ترک به آنجا می‌رسد، از مسیر اصلی منحرف شده و از حرکت سریع آن جلوگیری می‌شود و در نتیجه انرژی ذخیره‌شده تا نقطه شکست افزایش می‌یابد. همچنین تغییر شکل پلاستیک موضعی پیوندهای بین ذرات و زمینه در پی جدایی ذره از زمینه خود یک عامل جذب انرژی

جدول 5 بعضی از نتایج آماری و معادله رگرسیون مدل پیشنهاد شده توسط نرم افزار

| معادله رگرسیون                                                                                       | R-sq (adj) (%) | R-sq (%) | پاسخ         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------|--------------|
| $72.0019 - 3.09313 \% \text{Nano} - 37.9064 \text{Ratio} + 23.0714 \text{Ratio} \times \text{Ratio}$ | 93/91          | 95/22    | استحکام ضربه |

است [26].

ذوب نانوکامپوزیت 97PP/1.5G/1.5C ندارد اما  $T_c$  را در مقایسه با پلی-پروپیلن خالص، حدود 4 درصد افزایش داده است. این امر نشان می‌دهد که گرافن به تبلور پلی-پروپیلن در طول سرمایش کمک می‌کند. همچنین با افزودن گرافن درجه تبلور کاهش می‌یابد.

در نانوکامپوزیت 93PP/3C/4PP-MA حضور نانورس تأثیری بر دمای ذوب ندارد اما درجه تبلور 10/73 درصد و دمای تبلور 2/23 درصد در مقایسه با پلی-پروپیلن خالص افزایش یافته است که نشان از اثر هسته زایی نانورس دارد.

تحلیل‌های آماری نشان داد که:

- با افزایش مجموع درصد نانوذرات، استحکام ضربه کاهش می‌یابد.
- با افزایش نسبت گرافن به خاک رس، استحکام ضربه ابتدا کاهش یافته و سپس شروع به افزایش می‌کند. به عبارت دیگر با افزایش مقدار گرافن در صورتی که درصد وزنی نانوذرات در ترکیبات ثابت بماند، کاهش استحکام ضربه و سپس افزایش در استحکام ضربه مشاهده می‌شود.
- درصد وزنی PP-MA تأثیر معناداری در استحکام ضربه نانوکامپوزیت‌ها ندارد.

## 5- مراجع

- [1] M. H. Beheshti, A. M. Rezadoost, *Reinforced plastics (composites)*, Tehran: Iran Polymer and Petrochemical Institute, 1995. (In Persian)
- [2] S. S. Schwartz, S. H. Goodman, *plastics Materials and processes*, Van Nostrand Reinhold company, pp. 132-135, 1982.
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *SCIENCE*, Vol. 306, pp. 666-669, 2004.
- [4] M. Mehrdad Shokrieh, V. Ahmadi Joneidi, Manufacturing and experimental characterization of Graphene/ Polypropylene nanocomposites, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 13, No. 11, pp. 55-63, 2014. (In Persian)
- [5] Y. Bihe, 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.
- [6] V. Hadadi Asl, V. Karimkhani, *Introduction to Nanotechnology applications in polymers*, pp. 165-178, Tehran: Petroleum Industry Research Center, 2010. (In Persian)
- [7] R. Rahmani, A. Ghorbanpoor Arani, M. Shokravi, *Introduction to Nanotechnology*, pp. 300-304, Tehran: Academic book publishing, 2009. (In Persian)
- [8] A. Foroughfard, A. Pourkamali Anaraki, I. Ghasemi, Comparison of mechanical properties of PP/ NANOCLAY and LLDPE / NANOCLAY nanocomposites, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 13, No. 5, pp. 83-90, 2013. (In Persian)
- [9] R. R. Hegde, G. S. Bhat, J. E. Spruiell, R. Benson, Structure and properties of polypropylene- nanoclay Composites. *J Polym Res*, 20: 323, 2013.
- [10] F. Perrin- Sarazin, M. T. Ton- That, M. N. Bureau, J. Denault, Micro- and nano- structure in polypropylene/ clay nanocomposites. *Polymer*, Vol. 46, pp. 11624-11634, 2005.
- [11] S. L. Zhang, Z. X. Zhang, Z. X. Xin, K. Pal, J. K. Kim, Prediction of mechanical properties of polypropylene/ waste ground rubber tire powder treated by bitumen composites via uniform design and artificial neural networks, *Materials and Design*, Vol. 31, pp. 1900-1905, 2010
- [12] I. Ghasemi, M. Karrabi, M. Mohammadi, H. Azizi, Evaluating the effect of processing conditions and organoclay content on the properties of styrene- butadiene rubber/ organoclay nanocomposites by response surface methodology, *EXPRESS Polymer Letters*, Vol. 4, No. 2, pp. 62-70, 2010.
- [13] D. C. Montgomery, *Design and analysis of experiments*, New York: J. Wiley & Sons, 2005.

دلیل دیگر بر افزایش استحکام ضربه‌ای با اضافه شدن گرافن را می‌توان به نسبت منظر بالای ذرات گرافن نسبت داد. این نانوذرات به علت داشتن نسبت منظر بالا، نقش متوقف کننده ترک‌ها را برعهده دارند و لذا باعث ایجاد مسیرهای زیگزاگ برای رشد ترک می‌شوند. این امر منجر به افزایش قابلیت جذب انرژی ماده می‌شود. اما همانطور که بیان شد با اضافه کردن بیشتر گرافن، استحکام ضربه‌ای کاهش می‌یابد [28,27]. نتایج حاصل از آنالیز حرارتی به روش DSC کاهش درجه بلورینگی را با افزودن گرافن تأیید می‌کنند و این امر نشان‌دهنده این است که گرافن اثر هسته‌زایی در نانوکامپوزیت ندارد و به نظر می‌رسد با کند کردن حرکت زنجیرهای پلیمری در حین تشکیل بلورها، مقدار بلورینگی را کاهش داده است که دلیل دیگری بر افزایش استحکام ضربه است.

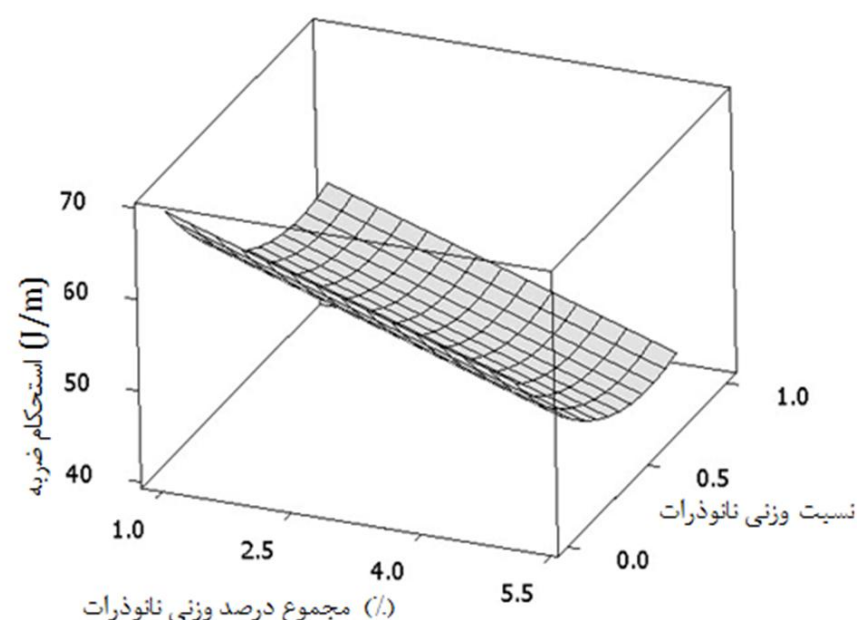
مطلب دیگری که از معادله رگرسیون پیش‌بینی شده توسط مدل و نیز مطالعه روبه ترسیم شده دریافت می‌شود این است که درصد وزنی PP-MA تأثیر معناداری در استحکام ضربه نانوکامپوزیت‌ها ندارد.

## 4- نتیجه‌گیری

ریزنکارهای SEM نشان دادند که توزیع و پراکندگی ذرات در درصدهای بالای وزنی کاهش یافته و برهم‌کنش بین ذرات و زمینه ضعیف است. با افزایش درصد گرافن، میزان کلوخه شدن افزایش یافته است. این مسئله نشان می‌دهد که رسیدن به پراکنش یکنواخت ذرات در درصدهای بالاتر مشکل است. این ریزنگارها همچنین قابلیت گرافن در جوانه‌زنی حفرات ریز را نشان دادند.

ریزنکارهای SEM گرفته شده همراه با EDX نشان دادند که با افزایش درصد نانورس تا حدود 2 درصد وزنی، پراکندگی ذرات خوب است اما با افزایش بیشتر درصد وزنی نانورس کلوخه شدن و تجمع ذرات رس بیشتر می‌شود، به طوری که در نمونه با 2/5 درصد وزنی گرافن و 2/5 درصد وزنی نانورس، تجمع ذرات گرافن و نانورس به حداکثر خود رسیده و منجر به تشکیل کلوخه‌های بزرگتر می‌شود.

دمانگاشت DSC مشخص کرد که حضور گرافن تأثیر چندانی بر دمای



شکل 7 روبه پاسخ استحکام ضربه، مقدار ثابت: درصد وزنی PP-MA

- Fibers and Polymers*, Vol.13, No.4, pp. 507-514, 2012.
- [22] Y. Li, J. Zhu, S. Wei, J. Ryu, L. Sun, Z. Guo, Poly (propylene)/ Graphene Nanoplatelet Nanocomposites: Melt Rheological Behavior and Thermal, Electrical, and Electronic Properties, *Macromol. Chem. Phys*, Vol. 212, pp. 1951–1959, 2011.
- [23] A. Chafidz, M. Al-haj Ali, R. Elleithy, Morphological, thermal, rheological, and mechanical properties of polypropylene- nanoclay composites prepared from masterbatch in a twin screw extruder, *J Mater Sci*, Vol. 46, pp. 6075–6086, 2011.
- [24] R. Noorosana, *Design and analysis of experiments*, D. C. Montgomery, Tehran: Publications of Iran University of Science and Technology, pp. 71-140, 2007. (In Persian)
- [25] M. Rahmani, *Experimental investigation of impact behaviour of ternary polypropylene/ waste ground rubber tire powder/ nano-CaCO<sub>3</sub> composites*, M. Sc. Thesis, Department of Mechanical Engineering, Shahid Rajaei Teacher Training University, Tehran, 2012. (In Persian)
- [26] F. Ashenai Ghasemi, M. Eslami Farsani, Effect of nano- CaCO<sub>3</sub> on dynamic mechanical properties of Polypropylene, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 13, No. 6, pp. 1-10, 2013. (In Persian)
- [27] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, L. T. Drzal, Mechanical properties and morphological characterization of exfoliated graphite– polypropylene nanocomposites, *Composites: Part A* 38, pp. 1675–1682, 2007.
- [28] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, P. Askeland, L. T. Drzal, The nucleating effect of exfoliated graphite nanoplatelets and their influence on the crystal structure and electrical conductivity of polypropylene nanocomposites, *J Mater Sci*, Vol. 43, pp. 2895–2907, 2008.
- [14] M. Homauoonfal, F. Khodaian, M. Moosavi, M. Hoseini Panjaki, Preparation and evaluation of properties of walnut oil emulsions prepared on the basis of response surface method, *Journal of Food Industries*, Vol. 8, No. 2, pp. 191-199, 2013. (In Persian)
- [15] M. Rahmani, F. Ashenai Ghasemi, G. Payganeh, M. R. Kalaei, Effect of PP-g-MA and CaCO<sub>3</sub> on tensile properties of PP/ CaCO<sub>3</sub>/ PP-g-MA nanocomposites, *The sixth joint Conference of Iranian Metallurgical Engineering Society and the Iranian Foundrymen's Society*, Tehran, Iran, 2012. (In Persian)
- [16] Minitab Program 16 Help. Status guide.
- [17] S. G. Lei, M. T. Ton- That, S. V. Hoa, Effect of Clay Types on the Processing and Properties of Polypropylene Nanocomposites, *Composites Science and Technology*, Vol. 66, pp. 1274–1279, 2006.
- [18] A. Kiss, E. Fekete, B. Pukánszky, Aggregation of CaCO<sub>3</sub> particles in PP composites: Effect of surface coating, *Composites Science and Technology*, Vol. 67, pp. 1574-1583, 2007.
- [19] M. El Achaby, F. Z. Arrakhiz, S. b. Vaudreuil, A. el KacemQaiss, M. Bousmina, O. Fassi- Fehri, Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Graphene- Based Polypropylene Nanocomposites Prepared by Melt Mixing, *POLYMER COMPOSITES*. Society of Plastics Engineers, 2012.
- [20] S. H. Bahrami, Z. Mirzaie, Polypropylene / Modified Nanoclay Composite- Processing and Dyeability Properties, *World Applied Sciences Journal*, Vol. 13, No. 3, pp. 493-501, 2011.
- [21] J. E. An, G. W. Jeon, Y. GyuJeong, Preparation and Properties of Polypropylene Nanocomposites Reinforced with Exfoliated Graphene,