

مطالعه تاثیر تصحیح کننده نانو خاک رس بر مدول خمشی و کششی نانو کامپوزیت پلی آمید/نانو خاک رس

پیام سرانیان^۱، محمد گلزار^{۲*}، سید حسن جعفری امان آبادی^۳

۱- دانشجوی دکتری، مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

۲- استادیار، مهندسی مکانیک- دانشگاه تربیت مدرس، تهران

۳- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، مهندسی پلیمر، دانشگاه تهران، تهران

*تهران، صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۱۵. m.golzar@modares.ac.ir

چکیده- هدف این پژوهش، مطالعه رفتار کششی و خمشی پلی آمید در حضور نانو خاک رس برای تصحیح کننده های مختلف در شرایط واقعی است. در بسیاری از پژوهش های پیشین، مدول خمشی و مدول کششی در شرایط استاندارد یا پس از خشک شدن نمونه ها مطالعه شده است. بنابراین موارد گزارش شده قابل استناد برای کاربردهای طراحی و کاربردی نیست. در این تحقیق ابتدا پلی آمید با سه نوع نانو خاک رس کلوزیت 30B، کلوزیت 20A و کلوزیت Na^+ به روش درهم رفتگی مذاب با درصدهای ۱، ۳، ۵، ۷ و ۹ درصد مخلوط شد. سپس برای نمونه ها آزمایش تفرق اشعه ایکس برای تعیین ساختار نانوکامپوزیت انجام شد. سپس نمونه های استاندارد برای آزمایش استحکام خمش و استحکام کشش به روش قالبگیری تزریقی تولید و آزمایش کشش و خمش برای آنها انجام شد. نتایج نشان داد که هر نوع نانو خاک رس که به ساختار پلی آمید افزوده شود، می تواند تا اندازه ای خواص مکانیکی را بهبود دهد. با افزایش سازگاری نانو خاک رس با زمینه پلیمری، پخش شدگی در ساختار نانوکامپوزیت به دست آمده بیشتر شده و بهبود بیشتری را نتیجه می دهد. همچنین مدول و استحکام خمشی در تمامی نانوکامپوزیت ها با افزایش درصد نانو خاک رس افزایش می یابد. البته بیشترین افزایش برای نانوکامپوزیت های تقویت شده با کلوزیت 30B دیده شد که ساختاری پخش شده دارد.

کلید واژگان: نانوکامپوزیت، تصحیح کننده نانو خاک رس، کشش، خمش، پلی آمید

Experimental study of the Effect of Nanoclay Modifier on Tensile and Bending Module of Polyamide/Nano Clay Nanocomposite

P. Saraeian¹, M.Golzar^{2*}, S.H. Jafari Amanabadi³

1- PhD Student, Dept. Mech. Eng., Tarbiat modares univ., Tehran, Iran

2- Assistant Prof., Dept. Mech. Eng., Tarbiat Modares univ., Tehran, Iran

3- Assoc. Prof., Dept. of Chem. Eng., Tehran univ., Tehran, Iran.

*P. O. B. 14115-143 Tehran, Iran. m.golzar@modares.ac.ir

Abstract- The purpose of this paper is the study of tensile and bending behavior of polyamide with nano clay by different modifier and corrections in the work condition. Many previous studies about behavior mechanical had been done in standardize condition or after dried samples. However result of this research is not proper for applied design. In this research polyamide is mixed with three kinds of nano clay, By the way of melt intercalated with 9, 7, 5, 3, 1 percents. The samples were tested by X-ray diffraction, for clarifying nano composite morphology. After that tensile and bending tests were done on standard samples. Results show that mechanical property can be improved by added any kind of nano clay to polyamide. Nanocomposites have exfoliated structure if nano clay had more compatibility to polyamide. Moduli tensile and bending were improved with increase nano clay concentration. Although CL30B have best exfoliated structure therefore has most modules in beading and tensile.

Keywords: Nano Composite, Nano Clay, Tensile, Bending, Nano cClay Modifier.

۱- مقدمه

نانوکامپوزیت های پلیمر- خاک رس موادی پلیمری بوده که با استفاده از ذرات نانو خاک رس که حداقل یکی از ابعاد آنها کمتر از ۱۰۰ نانومتر است، تقویت شده اند. نانو خاک رس صفحاتی با ضخامت ۱ نانومتر و عرض بین ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر است. کارایی صفحات نانو خاک رس به نحوه توزیع آنها در زمینه بستگی دارد و اگر نانوکامپوزیت به ساختار کاملاً پخش شده نزدیکتر شود، خواص عملکردی آن بهبود بیشتری خواهد یافت.

محققان شرکت تویوتا نخستین گروهی بودند که با موفقیت به ساختار کاملاً پخش شده نانو خاک رس در نایلون ۶ به روش پلیمره سازی درجا دست یافتند. آنان دریافتند که با افزودن مقدار بسیار جزئی (کمتر از ۵٪ وزنی) نانو خاک رس به نایلون ۶ می توان مدول الاستیسیته را تا دو برابر افزایش داد [۱]. در نانوکامپوزیت ها خواص کاربردی مانند مقاومت در برابر آتشگیری [۲-۳]، نفوذ پذیری [۴] و قابلیت جذب نور [۵] با افزودن بسیار کمی نانو خاک رس به طور قابل ملاحظه ای بهبود می یابد. مرسوم ترین لایه خاک رس مورد استفاده مونت موریلینون^۱، هکتوریت^۲ و ساپونیت^۳ است.

مونت موریلینون ساختاری کریستالی شامل یک لایه اکتاهدرال آلومینا یا منگنز است که با دو لایه ترا هدرال سیلیکا احاطه شده است. از مزایای مونت موریلینون می توان به قیمت پایین و نسبت مساحت به جرم بسیار بزرگ، همچنین نسبت منظر^۴ بالا و ویژگی متورق شدن خوب اشاره کرد. حضور این ذرات در نسبتهای بسیار کم می تواند موجب بهبود قابل توجه در پایداری حرارتی و خواص مکانیکی و نفوذ پذیری شود به ویژه اگر به خوبی در ماتریس توزیع شده باشند [۳].

لایه های خاک رس را می توان به شکل بین لایه ای^۵ یا کاملاً پخش شده^۶ در ماتریس پلیمری به کار برد. در

نانوکامپوزیت های بین لایه ای، یک لایه از زنجیره پلیمر در فاصله بین صفحات نانو خاک رس نفوذ کرده و موجب افزایش فاصله بین لایه ها می شود. حالت پخش شده هنگامی رخ می دهد که هر لایه خاک رس به طور تصادفی در زمینه پلیمری پخش شود [۲]. به منظور تعامل بهتر بین خاک رس و زنجیره پلیمر، خاک رس آب دوست^۷ در بیشتر موارد، به تصحیح قبل از ترکیب با ماتریس پلیمری آب گریز^۸ نیاز دارد. این تصحیح معمولاً توسط واکنش تعویض یون کاتیون آلی، موجب ایجاد خاک رس آلی آب دوست می شود [۴]. تفاوت اصلی این تصحیح کننده ها در قطبیت و امکان ایجاد پیوند با پلیمرهای مختلف است. مطالعات متعددی در زمینه ساختارشناسی نانوکامپوزیت پلی آمید/خاک رس انجام شده که نشان دهنده تأثیر افزودن خاک رس به زمینه پلیمری بر فاصله بین لایه ها (بین لایه ای/ پخش شده) و در نتیجه تأثیر افزودن خاک رس بر خواص مکانیکی زمینه پلیمری بوده است. در بعضی از این مطالعات، با استفاده از نتایج آزمایش تفرق اشعه ایکس و میکروسکوپ عبوری الکترونی، دریافته اند که ترکیبی از ساختار بین لایه ای و قسمتی پخش شده با هم در بعضی نمونه ها موجب بهبود خواص مکانیکی شده [۵،۶] و بعضی مطالعات نیز به این نتیجه رسیده است که ساختار کاملاً پخش شده تأثیر گذارتر است [۷]. یکی از این مطالعات نشان داده است که مدول کششی با اضافه کردن خاک رس افزایش می یابد. اگرچه تنش تسلیم، کرنش تسلیم و تنش در شکست، به علت ترد شدن و کاهش استحکام در فصل مشترک کاهش می یابد [۸]. از سوی دیگر مطالعات دیگری نشان می دهد که اگر ساختار پخش شدگی بیشتر شود، تنش شکست و تنش تسلیم- به علت کم شدن تجمع ذرات نیز- بهبود می یابد [۹]. در زمینه خمش نانوکامپوزیتها کارهای بسیار محدودی گزارش شده است. از جمله این تحقیقات می توان به تحلیل خمش تیر شامل یک نانوتیوب کربنی و ماتریس پلیمری و همچنین مطالعه رفتار خمشی پلیمر حافظه شکلی بر مبنای لایه های مجزا اشاره نمود [۱۵،۱۶]. معمولاً مبحث خمش در پلیمرهای

1. Montmorillonite
2. Hectorite
3. Saponite
4. Aspect Ratio
5. Intercalated
6. Exfoliated

7. Hydrophilic
8. Hydrophobic

کلوزیت 20A که دارای یک اصلاح کننده نمک چهار جزئی آمونیم دارد، فاصله بین لایه ها با حضور عامل $(CH_3)_2HT$ افزایش بیشتری نسبت به دو نوع نانو خاک رس قبلی داشته و همچنین از نظر قطبیت نیز قطبیت صفحات نانو خاک رس را افزایش می دهد. از آنجا که بررسی خواص خمشی و کششی پلی آمید در حضور ذرات نانو خاک رس یکی از اهداف این تحقیق است، لذا پلی آمید مورد نظر باید کاملاً خالص و بدون هر گونه مواد افزودنی باشد. از این رو پلی آمیدهای موجود در بازار مورد بررسی قرار گرفته و در نهایت پلی آمید ۶ از شرکت باسف (آلمان) با نام تجاری اُترامید B3S مناسب تشخیص داده شد.

به منظور جلوگیری از تخریب پلی آمید ۶ و نانو خاک رس در طی فرایند آمیزه سازی، به مقدار ۰/۵ درصد وزنی پلیمر از نوعی پایدار کننده حرارتی استفاده شده است. نام تجاری این ماده آرگانیکس 1010 از شرکت سیبا (آلمان) در بسته های ۱۰۰ گرمی به شکل پودر سفید رنگ است.

۲-۲- تهیه نانو کامپوزیت

پلی آمید و نانو خاک رس به شدت جاذب آب هستند، به ویژه پلی آمید که رطوبت می تواند خواص مکانیکی و کیفیت قطعات تولید شده را به شدت تحت تأثیر قرار می دهد. از این رو مواد قبل از اختلاط به مدت ۲۴ ساعت در کوره خلاء با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. کوره ساخت شرکت برابندر با توانایی تولید خلاء تا ۶۲۵ میلیمتر جیوه به کار رفته است. برای اختلاط بهتر نانو خاک رس با پلی آمید در روش مذاب نخست از یک دستگاه مخلوط کن داخلی که حجم محفظه آن تقریباً ۵۰ گرم است، نمونه ای با غلظت ۱۰٪ نانو خاک رس تهیه شد. سپس توسط دستگاه اکسترودر رقیق شده و به درصدهای مورد نظر رسانده می شود. در این حالت علاوه بر اینکه امکان اختلاط بیشتر می شود، ترکیب نانو خاک رس با پلی آمید در دستگاه مخلوط کن بسیار ساده تر است. دستگاه مخلوط کن داخلی ساخت شرکت برابندر (شکل ۱) و دارای دو پیچ همراستاگرد است که نانو خاک رس و پلی آمید در داخل آن مخلوط می شود و کنترلگرهایی برای کنترل دما در محفظه اختلاط دارد.

حافزه شکلی دارای اهمیت بسیار زیادی می باشد، زیرا در مواد حافظه شکلی با اعمال عامل تحریک خارجی مانند حرارت، میدان مغناطیسی یا الکتریکی پلیمر تحریک شده و تغییر حالت می دهد که مرسومترین تغییر شکل پلیمرهای حافظه شکلی خمش می باشد از اینرو خمش و تأثیر پارامترهای مختلف آن در این نوع پلیمرها بسیار حائز اهمیت است [۱۷]. همچنین در بعضی مطالعات گزارشهایی مبنی بر مطالعه رفتار خمشی پلیمرها با خواص الاستوپلاستیک وجود دارد [۱۸]. البته اکثر این مطالعات به صورت کاملاً تحلیلی بوده و در صورت مقایسه با نتایج تجربی دارای اختلاف می باشد. در مورد تأثیر تصحیح کننده های نانو خاک رس بر خواص رئولوژی، فیزیکی و مکانیکی مانند کشش گزارشهایی موجود می باشد، اما در مورد خمش گزارشی وجود ندارد [۱۹]. در این تحقیق نانو خاک رس که با تصحیح کننده های مختلف تصحیح شده و بنابراین از نظر قطبیت با هم متفاوت بوده اند انتخاب شده و تأثیر آنها بر مدول کششی و استحکام خمشی مطالعه شده است.

۲- آزمایشهای تجربی

۲-۱- مواد

مواد استفاده شده در این پژوهش سه نوع نانو خاک رس از شرکت ساسرن^۱ کلی امریکا با نامهای کلوزیت 20A، کلوزیت Na^+ ، کلوزیت 30B بوده است. تفاوت این سه نوع نانو خاک در تصحیح کننده مورد استفاده است که موجب ایجاد ساختاری متفاوت با زنجیره های پلی آمید در فصل مشترک می شوند. کلوزیت Na^+ از نظر قطبیت فاقد سطح اصلاح شده بوده و قطبیت آن بسیار کم است. همچنین قابلیت واکنش آن با پلیمرهایی که قطبی نیستند بسیار خوب است. کلوزیت 30B دارای یک اصلاح کننده نمک سه جزئی آمونیم است که عامل $CH_3N(CH_3CH_2OH)_2$ موجب افزایش فاصله بین لایه ها نسبت به خاک رس اصلاح نشده می شود. همچنین قطبیت آن نسبت به خاک رس اصلاح نشده افزایش می یابد. اما در

1.Southern Clay



شکل ۲ دستگاه تزریق و قالب تزریق مورد استفاده

جدول ۱ پارامترهای تنظیم دستگاه تزریق

دمای قالب (درجه سلسیوس)	زمان خنک کاری	فشار پستی	فشار نگه داری	سرعت تزریق	فشار تزریق	دمای تزریق
۸۰°C	۲۰s	۲۰bar	۵۰۰bar	۱۶m/s	۶۰۰bar	۲۵۰

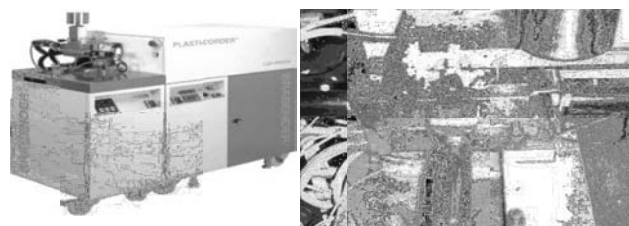
۲-۳- آزمایش تفرق اشعه ایکس

به منظور بررسی ساختار نانوکامپوزیت تهیه شده و تعیین فاصله لایه های نانو خاک رس در نانوکامپوزیت، از دستگاه اشعه تفرق ایکس از شرکت فیلیپس مدل *X' Pert- Waxs* استفاده شد. این آزمایش در واقع آزمونی برای تشخیص وضعیت پخش شدگی لایه های خاک رس در زمینه پلی آمید ۶ و نحوه ایجاد نانوکامپوزیت است. این آزمون با استفاده از طول موج $1/54439$ آنگستروم با ماده آندی مس از زاویه $2\theta = 0.5^\circ$ تا $2\theta = 30^\circ$ انجام شد. وضعیت حضور قله ها بیانگر فاصله بین لایه ها است.

۲-۴- آزمون کشش و خمش

برای آزمایش کشش از دستگاه کشش اینسترون مدل *5500R* ساخت امریکا استفاده شد. (شکل ۳) آزمون کشش برای نمونه های نانوکامپوزیتی حاصل از تزریق طبق استاندارد *ASTM-D638-03* در سرعت کشش ۵۰ میلی متر در دقیقه انجام شد. همچنین به منظور اندازه گیری دقیق تغییر طول نمونه ها از اکستنسیومتر با دقت $0.02/0$ با دهانه ۵۰ میلی متر - که در

از این رو در هر دفعه ۴۵ گرم پلی آمید همراه با ۵ گرم نانو خاک رس و ۰/۵ گرم ارگانیکس^۱ ۱۰۱۰ در داخل محفظه با سرعت ۱۰۰ دور بر دقیقه در دمای ۲۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۰ دقیقه مخلوط شد. پس از تهیه مستریج با غلظت ۱۰ درصد، نمونه ها در آسیاب خرد شده و برای رقیق ساختن آنها از دستگاه اکسترودر دو ماردوته برابندر که توانائی ایجاد جریان برشی زیادی را دارد استفاده شد. برای این منظور پلی آمید و مستریج با نسبتی مشخص ترکیب شده و در قیف دستگاه ریخته شد و با سرعت ۲ کیلوگرم بر دقیقه توسط خوراک دهنده به ماردون وارد شده و نمونه ها با پلی آمید خالص رقیق شد تا به درصدهای مورد نظر یعنی ۱،۳،۵،۷ و ۹ درصد رسید. زمان ماند مواد در داخل اکسترودر به طور متوسط ۱۴۰ ثانیه به دست آمد. خروجی اکسترودر در این مرحله پس از سرد شدن از طریق عبور از کانال آب توسط خرد کن دستگاه به گرانول تبدیل شده و از هر نمونه به مقدار یک کیلوگرم تهیه شد. گرانول نانوکامپوزیت برای تولید نمونه های مورد نیاز برای آزمایشهای استحکام کششی و خمشی باید به شکل استاندارد آماده شود. لذا در این مرحله نمونه ها نخست در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۶ ساعت در خشک کن قرار گرفته و سپس توسط دستگاه تزریق و قالب مخصوص به شکل نمونه های استاندارد تزریق شد. از دستگاه تزریق مدل *EM80* ساخت شرکت اصلانیان (شکل ۲) در شرایط جدول ۱ به منظور تولید نمونه های کشش و خمش استفاده شد. نمونه ها بر طبق استاندارد *D638-03* و *ISO178-03* به ترتیب برای آزمایش کشش و خمش استفاده شد.



ب

الف

شکل ۱- الف) دستگاه میکسر داخلی (ب) اکسترودر دو ماردونه

1.Organix 1010

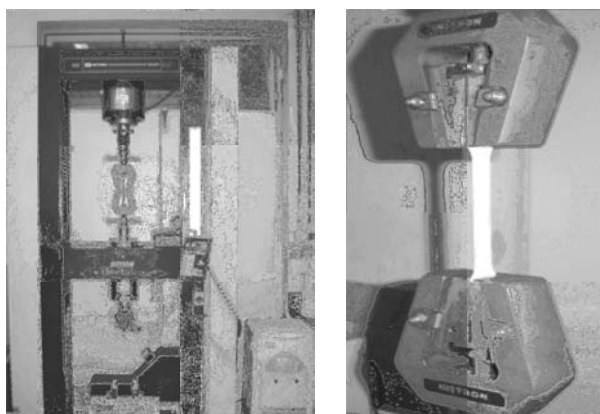
۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج آزمایش تفرق اشعه ایکس

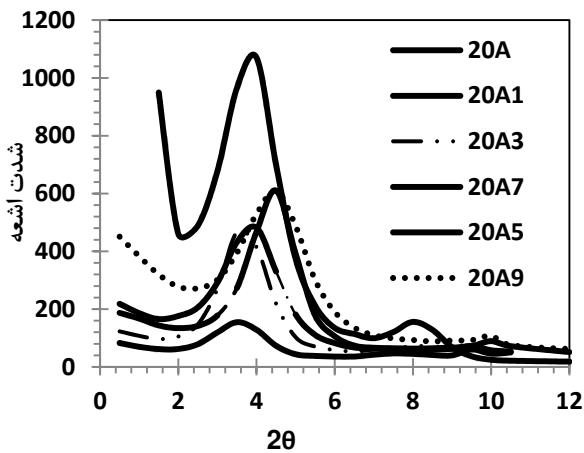
نتایج آزمون تفرق اشعه ایکس برای نانوکامپوزیت های حاوی کلوزیت $30B$ ، کلوزیت Na^+ و کلوزیت $20A$ به ترتیب در شکل های ۵، ۴ و ۶ نشان داده شده است. در شکل ۴ دیده می شود که نانو خاک رس $Cl30B$ خالص در زاویه $2\theta=4.7^\circ$ دارای قله ای است و این قله فاصله بین لایه ها را برابر $18/5$ آنگستروم به دست می دهد که با مقدار گزارش شده از سوی شرکت تولید کننده مطابقت دارد [۱۴]. قله دیگری نیز در محدوده زاویه $2\theta=9.9^\circ$ وجود دارد که مقداری از نانو خاک رس را نشان می دهد که هنوز اصلاح آن کامل نشده است، البته قله های دیگری نیز وجود دارد که اهمیت چندانی ندارد. با ورود زنجیره های پلیمر به داخل فاصله بین صفحات رس فاصله این صفحات از یکدیگر زیاد شده و صفحات باز می شوند. بر اساس رابطه براگ این افزایش فاصله منجر به جا به جایی قله مربوط به نانو رس در شکل تفرق اشعه ایکس به سمت زوایای پایین تر می شود.

همانطور که در شکل ۴ دیده می شود برای نمونه های تا ۴ درصد وزنی خاک رس، قله مزبور به طور کامل حذف شده، اما برای نمونه های با ۵ و ۷ درصد نانو خاک رس این قله به زاویه های حدود $2\theta=3^\circ$ و $2\theta=3.6^\circ$ معادل $30/4$ و $24/59$ آنگستروم انتقال یافته است. این اعداد نشان می دهند که ورود زنجیره های پلیمر بین صفحه های نانو رس، فاصله این صفحه ها را از $18/5$ آنگستروم به حدود 30 آنگستروم افزایش داده است. وجود این قله در منحنی مربوط به نمونه های ۵ و ۷ درصد نانو خاک رس، نشان دهنده تشکیل ساختار بین لایه ای در این نمونه ها است. اما در منحنی مربوط به نمونه با ۹ درصد نانو خاک رس - همان طور که در شکل مشخص است - قله مزبور به حدود زاویه $2\theta=4.8^\circ$ معادل $18/4$ آنگستروم انتقال یافته و این نشان می دهد که زنجیره های پلیمر نتوانسته به داخل لایه ها نفوذ کنند و لایه های نانو خاک رس نتوانسته نانوکامپوزیت را تشکیل دهد.

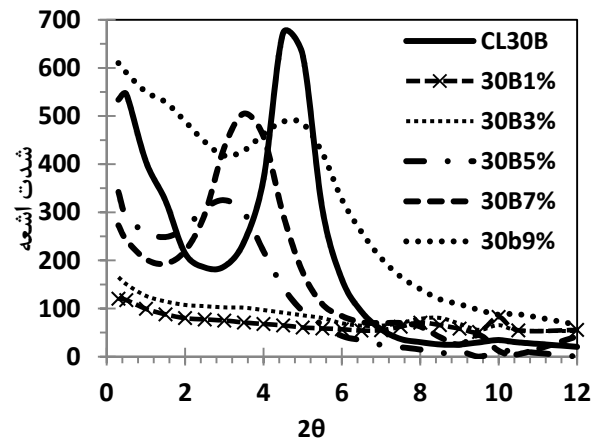
وسط قطعه قرار می گرفت - استفاده شد. هر نمونه سه بار مورد آزمون قرار گرفت تا از تکرار پذیری آزمون اطمینان یابیم. برای محاسبه تنش و کرنش قبل از آزمایش، ابعاد نمونه ها توسط کولیس با دقت $0/02$ میلی متر اندازه گیری شد. برای آزمون خمش، در استاندارد دو پیشنهاد وجود دارد که عبارتند از: آزمون خمش سه نقطه و آزمون خمش چهار نقطه. در آزمون خمش سه نقطه علاوه بر ممان خمشی نیروی برشی وجود دارد در حالی که در آزمون خمش چهار نقطه، فقط خمش خالص وجود دارد. البته استاندارد پیشنهاد می کند که آزمون خمش چهار نقطه برای کنترل کیفیت و اهداف خاصی انجام شود [۱۰]. بنابراین در این تحقیق از خمش سه نقطه استفاده شد. همچنین در بیشتر پژوهش های گذشته، در این مرحله، نمونه ها قبل از آزمایش کشش و خمش، رطوبت زدایی و خشک می شدند، اما در این پژوهش نمونه ها در شرایط کارگاهی مورد آزمایش قرار گرفته اند یعنی قطعه ساخته شده در شرایط واقعی مورد استفاده و بارگذاری قرار می گیرد. در آزمایش خمش سه نقطه نیز مانند آزمایش کشش از دستگاه خمش اینسترون مدل $5500R$ استفاده شد. آزمایش در سرعت 50 میلی متر بر دقیقه و طبق استاندارد ایزو $03-178$ انجام و آزمایش برای هر نمونه سه بار تکرار شد. قطر رولرها برابر 20 میلی متر و فاصله بین تکیه گاه ها از یکدیگر برابر 70 میلی متر تنظیم شد.



شکل ۳ دستگاه کشش و نمونه مورد آزمایش

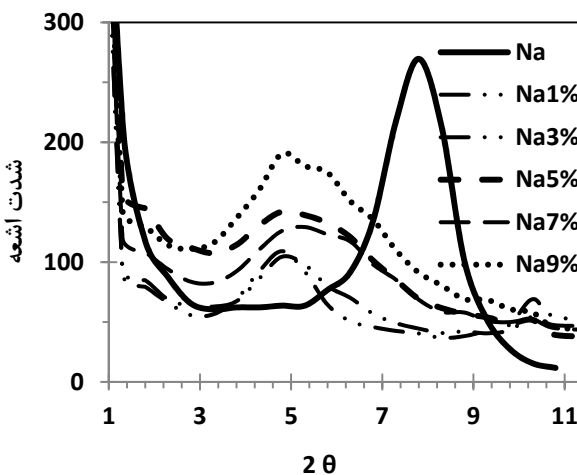


شکل ۵ تفرق اشعه ایکس در نانو خاک رس 20A و نانوکامپوزیت‌های آن



شکل ۴ تفرق اشعه ایکس در نانو خاک رس 30B و نانوکامپوزیت‌های آن

در شکل ۶ نتایج حاصل از آزمایش تفرق اشعه ایکس برای نانو خاک رس تصحیح نشده $CLNa^+$ نشان داده شده است. دیده می شود که خاک رس تصحیح نشده $CLNa^+$ یک قله در حدود $2\theta = 3.65^\circ$ معادل $11/7$ آنگستروم دارد. اما در نانوکامپوزیت‌های ایجاد شده با $CLNa^+$ ، این قله به زوایه‌های پایین تری منتقل شده که نشان دهنده نفوذ زنجیره‌های پلیمری و افزایش فاصله بین لایه‌ها است.

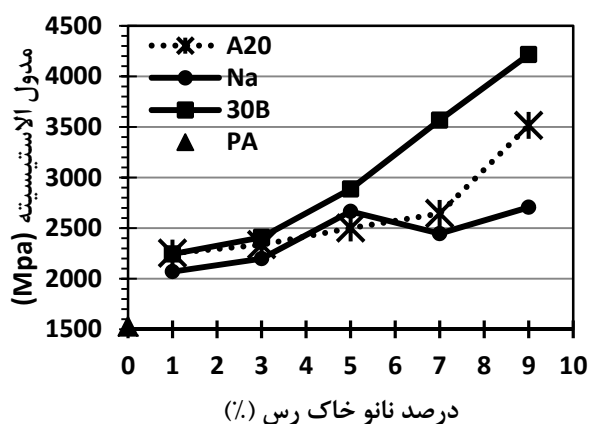


شکل ۶ تفرق اشعه ایکس در نانو خاک رس Na^+ نانوکامپوزیت‌های آن

در شکل ۵ دیده می شود که نانو خاک رس $Cl 20A$ خالص در زاویه $2\theta = 3.6^\circ$ قله ای دارد که نشان دهنده فاصله بین لایه ای برابر 24 آنگستروم است که با مقدار گزارش شده از سوی شرکت تولید کننده مطابقت دارد. قله دیگری نیز در محدوده زاویه ای $2\theta = 7.6^\circ$ وجود دارد که معرف مقداری از نانو خاک رس است که هنوز اصلاح آن کامل نشده است. البته دیده می شود در نمونه با 1 درصد نانو خاک رس، قله اصلی به زاویه $2\theta = 3.45^\circ$ معادل $25/65$ آنگستروم انتقال یافته است، همچنین در نمونه با 3 درصد نانو ذرات خاک رس جابجائی قله به زاویه $2\theta = 3.65^\circ$ معادل $24/2$ آنگستروم بوده، اگرچه این نتایج نشان دهنده افزایش فاصله بین صفحه ها است، اما با توجه به اینکه این افزایش در حدود $0/1$ نانومتر بوده و همچنین این نانو خاک رس دارای تصحیح کننده برای ایجاد پیوند هیدروژنی با زنجیره پلی آمید نیست، بنابراین احتمال نفوذ زنجیره پلی آمید به درون صفحات نانو خاک رس وجود نداشته و ممکن است صفحه ها در این دو نمونه به صورت کلوخه خرد شده باشند و قرار گرفتن آنها با فاصله بیشتر از 9 نانومتر موجب کاهش زاویه تابش شده باشد. اما در نمونه های 4 تا 9 درصد نانو خاک رس شاهد کم شدن فاصله بین صفحه‌ها و افزایش زاویه تابش هستیم که این ناشی از تنش برشی و تجمع ذرات و صفحات نانو خاک رس است.

۳-۲- خواص مکانیکی نانوکامپوزیت ها

در آن با افزایش درصد نانو خاک رس، استحکام افزایش می‌یابد. گزارشهایی نیز مبنی بر ترکیب خاک رس اصلاح نشده با پلی آمید ۶ وجود دارد که نتایج آنها نیز حاکی از افزایش استحکام و مدول نسبت به پلی آمید خالص بوده اگرچه هیچ گونه ساختار پخش شده ای گزارش نشده است [۱۲]. نتایج این پژوهش نیز تأیید کننده فرضیه افزایش مدول و استحکام تسلیم نانوکامپوزیت ها با خاک رس اصلاح نشده نسبت به پلی آمید خالص است. تمامی این آزمایش‌ها در شرایط واقعی کاری انجام شده و همان گونه که دیده می‌شود نسبت به پلی آمید خالص در شرایط کاری افزایش وجود دارد. این در حالی است که اکثر بیشتر کارهای قبلی در شرایط خشک شده و کنترل شده انجام شده و این دلیل تفاوت نتایج بین این تحقیق و گزارشهای دیگران است. البته برای طراحی که قطعات را برای شرایط کاری معمولی در نظر می‌گیرند، استفاده از نتایج مربوط به شرایط استاندارد منطقی به نظر نمی‌رسد.



شکل ۷ مدول الاستیسیته کششی در نانوکامپوزیت های مختلف و نانو خاک رس متفاوت

همچنین شکل ۸ تأثیر درصد نانو خاک رس را بر تنش تسلیم نشان می‌دهد و همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش درصد نانو خاک رس، روند افزایش تنش تسلیم وجود دارد. پلی آمید خالص در این شکل با صفر درصد نانوکلی نمایش داده شده است. در نمونه های حاوی CL30B به علت

در این تحقیق پلی آمید-۶ با سه نوع نانو خاک رس معدنی مختلف مخلوط شد که از بین آنها CL30B بیشترین سازگاری را با پلی آمید نشان داد و نانوکامپوزیت به دست آمده توانست به ساختار کاملاً پخش شده برسد. در نانو خاک رس CL20A با آنکه فاصله بین صفحه ها بیشتر بود اما به علت نداشتن گروههای پیوندی هیدروژنی نتوانست ساختار پخش شده ای را به وجود آورد و به نظر می‌رسد که صفحات بزرگ خاک رس به قطعات کوچکتری شکسته شده اند. اما در مورد خاک رس اصلاح نشده $CLNa^+$ که کمترین سازگاری را با زمینه پلی آمید در بین سه نوع نانو خاک رس دارد، با آنکه نتایج تفرق اشعه ایکس نشان دهنده نفوذ زنجیره های پلی آمید به درون آنها و افزایش فاصله بین صفحه ها است اما رفتار مکانیکی آنها واقعیت دیگری را نشان می‌دهد.

۳-۲-۱- نتایج آزمون کشش:

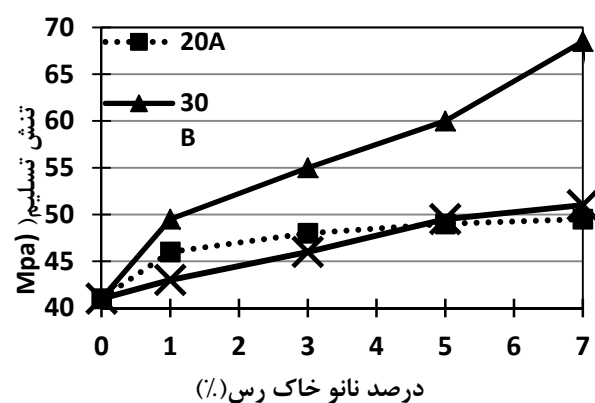
شکل ۷ تغییر مدول الاستیسیته را در ازای تغییر درصد نانو خاک رس نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که در تمامی نانوکامپوزیت ها با افزایش درصد نانو خاک رس، مدول الاستیسیته افزایش می‌یابد. این اختلاف در درصد های بالاتر بیشتر بوده و دلیل آن افزایش درصد نانو خاک رس است. در نانوکامپوزیتهایی که در آنها نانو خاک رس سازگاری بیشتری با زمینه پلی آمید دارد، حتی در درصد های پایین نیز می‌توان به ساختار کاملاً پخش شده رسید و با افزایش غلظت صفحه های نانو خاک رس، پخش شدن و توزیع صفحه ها مشکل تر می‌شود. اما در نانوکامپوزیت هایی که سازگاری نانو خاک رس با ماتریس پلیمری کمتر باشد- مانند پلی آمید ۶/نانو خاک رس 20A - ذرات خاک رس شکسته شده و به قطعات کوچکتری تبدیل می‌شوند. توزیع این ذرات کوچک در ماتریس پلیمری اهمیت بالایی از دید بهبود خواص مکانیکی دارند. از این رو در نانو کامپوزیت هایی که شامل نانو خاک رس 20A باشند، افزایش در مدول الاستیسیته در کشش و تنش تسلیم مشاهده می‌شود. در این شکل نتایج ناشی از کشش نانوکامپوزیت ها با خاک رس اصلاح نشده Na^+ آورده شده که

۳-۲-۲- نتایج آزمایش خمش:

در شکل های ۹ و ۱۰ دیده می شود که با افزایش نانو خاک رس درون نمونه ها مدول خمشی برای همه آنها افزایش می یابد. البته این افزایش در نمونه ها با غلظت کمتر نانو خاک رس - یعنی در نمونه یک درصد- نسبت به پلی آمید خالص به مراتب بیشتر از بقیه درصدها است که علت آن وجود ساختار پخش شده نانو خاک رس در زمینه پلی آمید است. در شکل ۹ دیده می شود که در درصدهای بالا اختلاف چشمگیر و معنا داری بین نانوکامپوزیت های حاوی CL30B و دو نوع دیگر وجود دارد که علت آن، نفوذ زنجیره پلیمر به درون لایه ها است. این در حالی است که در دو نوع نانوکامپوزیت دیگر، بعد از ۳ درصد، افزایش معنا داری در شکل مشاهده نمی شود. و فقط در نمونه یک درصد، به دلیل غلظت پایین زمینه کمی قابلیت توزیع را به صفحات نانو خاک رس داده، اما با افزایش ذرات نانو خاک رس احتمال شکسته شدن آنها به ذرات کوچکتر وجود دارد. بنابراین ذرات کوچک نیز می توانند در زمینه پخش شده و باعث افزایش مدول خمشی شوند، اما در این نمونه ها نیز با افزایش غلظت، احتمال تشکیل کلوخه وجود دارد؛ به طوری که در بعضی از آنها در غلظتهای بالا رفتار ترد مشاهده می شود. در شکل ۱۰ همچنین می توان تغییر استحکام خمشی را در مقابل تغییر درصد نانو خاک های رس مختلف مشاهده کرد. در این شکل نیز با افزایش غلظت نانو خاک رس استحکام خمشی افزایش می یابد. البته این افزایش در نانو خاک های مختلف کاملاً متفاوت است. برای مثال در CL30B افزایش استحکام خمشی در هر مرحله کاملاً مشخص است به طوری که در غلظتهای بالا افزایش استحکام نسبت به پلی آمید خالص تا دو برابر مشاهده می شود. اما در دو نوع دیگر فقط در غلظتهای پایین افزایش چشمگیری وجود دارد. و در غلظتهای بالاتر افزایش بیشتر از ۱۵٪ نسبت به پلی آمید خالص دیده نمی شود. از این شکل می توان نتیجه گرفت که حضور نانو خاک رس در زمینه پلیمری می تواند استحکام خمشی و مدول خمشی را افزایش دهد. این افزایش، مستقل از نوع نانو خاک رس می باشد، اما با تغییر ساختار نانو کامپوزیت، ساخته شده نرخ افزایش استحکام تغییر می کند. به هر حال

داشتن پیوندهای هیدروژنی- که پیشتر توضیح داده شد- افزایش تنش تسلیم و بالا رفتن استحکام با افزایش درصد نانو خاک رس اتفاق می افتد. این روند حتی در نمونه ۷ درصد- که ساختاری بین لایه ای دارد- مشاهده می شود. البته در نمونه ۹ درصد رفتار ماده کاملاً تغییر کرده و رفتاری شبیه مواد شکننده و ترد را از خود نشان داده و نقطه تسلیم ندارد.

اما در نمونه حاوی CL20A رفتار تنش تسلیم نیز روندی افزایشی دارد؛ اما این افزایش مانند نمونه های قبلی نبوده و شیب ملایم تری دارد. به صورتی که از نمونه ۳٪ به بالا افزایش چشمگیری نخواهیم داشت. این افزایش - همان گونه که پیشتر توضیح داده شد ناشی از شکسته شدن صفحه های نانو خاک رس و فاصله گرفتن آنها از یکدیگر است- که موجب بالا رفتن خواص مکانیکی می شود. البته این افزایش هنگامی که غلظت نانو خاک رس بالا رود، دچار اختلال و تعدد صفحات موجب کاهش خواص می شود که این دو پدیده یکدیگر را تقریباً خنثی می کنند. از این رو تقریباً از نمونه با غلظت ۳ درصد به بالا افزایش چشمگیری در تنش تسلیم آنها مشاهده نمی شود. در نمونه های CLNa⁺ این افزایش تقریباً یکنواخت و به صورت بسیار آرام است، به طوری که در نمونه های آخر، تنش تسلیم حتی از نمونه های حاوی CL20A، اندکی بیشتر است. این پدیده می تواند ناشی از شکسته و خرد شدن صفحه های نانو خاک رس به قطعات کوچکتر و بالا رفتن نسبت پخش شدگی در نمونه ها می باشد. از این رو به صورت تقریباً ثابت و با شیب بسیار ملایم تنش افزایش می یابد.



شکل ۸ تنش تسلیم در نانوکامپوزیت های مختلف با نانو خاک های رس مختلف

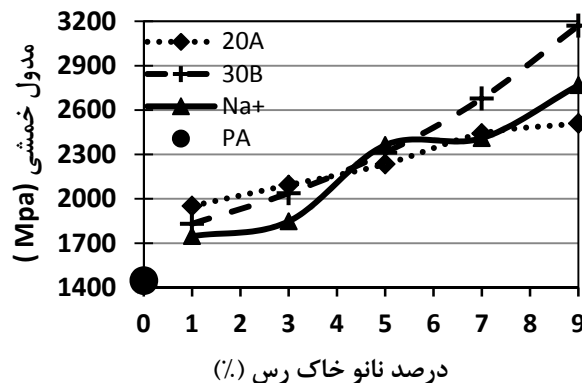
نتایج آزمایش تفرق اشعه ایکس نشان داد که نانوکامپوزیت‌های پلی‌آمید ۶ با نانو خاک رس CLB30 قابلیت پخش شدن خوبی داشته و می‌تواند حتی ساختار پخش شده کامل نتیجه بدهد، اما همین پلیمر با CL20A در بهترین شرایط می‌تواند در درصدهای پایین ساختار بین لایه ای ایجاد کند. بنابراین در نانوکامپوزیت‌ها رسیدن به ساختارهای مختلف به شدت به شرایط شیمیایی وابسته است.

ساختار نانوکامپوزیت‌های پلیمری که در فرایند مذاب تشکیل می‌شوند به شدت به ساختار شیمیایی و تصحیح‌کننده خاک رس وابسته است. مشاهده شد که نانو خاک رس CLB30 دارای تصحیح‌کننده دو گروه هیدروکسیل فعال - که به گروه آمونیم چهارگانه فعال متصل می‌شود - میل شدیدی برای ایجاد پیوندهای هیدروژنی با زنجیره پلی‌آمید دارد. این عامل در ساختار پخش شده یا بین لایه ای است. از سوی دیگر نانو خاک رس CL20A با آنکه فاصله بین لایه‌ای تعیین‌کننده بیشتری دارد اما به دلیل کمبود گروه‌های واکنشی و ناتوانی در ایجاد پیوندهای هیدروژنی موجب نرسیدن به ساختارهای بین لایه ای و پخش شده می‌شود.

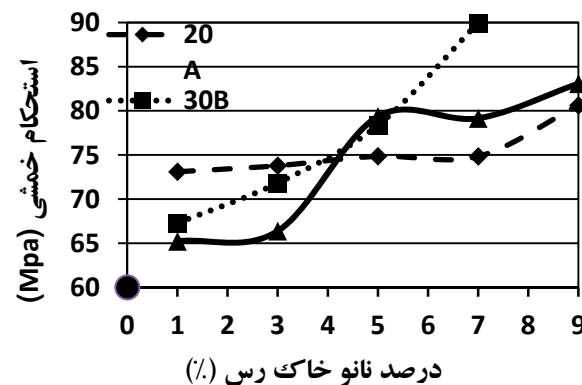
در پلی‌آمید با هر نوع نانو خاک رس در شرایط کاری محیطی می‌توان به خواص مکانیکی بهتری رسید و نوع نانو خاک رس در درصد افزایش آن مؤثر است. بنابراین با افزودن صفحات نانو خاک رس - حتی اگر به ساختار کاملاً پخش نشده یا بین لایه ای نرسیم - باز هم افزایش مدول کششی و خمشی را خواهیم داشت.

در آزمون کشش تقریباً برای تمامی نمونه‌ها با افزایش درصد نانو خاک رس، افزایش مدول الاستیسیته و تنش تسلیم داریم اما در نانوکامپوزیت‌هایی که با CI30B ترکیب شده، این افزایش بیشتر و کاملاً مشهود است. با توجه به نتایج آزمایش تفرق اشعه ایکس دیده می‌شود که علت، ساختار به دست آمده است اما در دو نوع نانوکامپوزیت دیگر، این تغییر به صورت چشمگیر نیست و با آزمون تفرق اشعه ایکس گویای این واقعیت است که ساختار نانو کامپوزیت تغییر نکرده بلکه ذرات نانو خاک رس شکسته و خرد شده‌اند.

در نمونه‌های آزمایش شده در شرایطی که نمونه قبل از آزمایش کشش و خمش رطوبت زدایی و خشک نشده افزایش استحکام خمشی و مدول کششی مشاهده می‌شود.



شکل ۹ تأثیر نانو خاک‌های رس مختلف بر مدول خمشی نانوکامپوزیت‌ها



شکل ۱۰ تأثیر نانو خاک‌های رس مختلف بر استحکام خمشی نانوکامپوزیت‌ها

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش سه نوع نانو خاک رس متفاوت به روش مذاب با پلی‌آمید ترکیب شده و برای نمونه‌های به دست آمده آزمایش تفرق اشعه ایکس و آزمون کشش و خمش انجام شد. از میان نتایج به دست آمده می‌توان به موارد زیر اشاره کرد.

- [10] ISO 178, (1993) Determination of flexural properties ISO, Geneva, Switzerland.
- [11] Rund A. Z., Eileen H. J., Tony M. N., Gary M., Peter M., Cecil A. "Biaxial deformation behavior and mechanical properties of a polypropylene/clay nanocomposite" *Composites Science and Technology* 69 (2009) 1644–1652
- [12] J. W. Cho, D. R. Paul, "Nylon 6 Nanocomposite by Melt Compounding", *Polymer*, 42, -1094 (2001).
- [13] N. K. Borse, M. R. Kamal, "Melt Processing Effects on the Structure and Mechanical Properties of PA-6/Clay Nanocomposites" *Polymer Engineering and Science*-2006; 46 (8) 1094-1103
- [14] www.southernclay.com
- [15] T. Vodenitcharova, L.C. Zhang, "Bending and local buckling of a nanocomposite beam reinforced by a single-walled carbon nanotube" *International Journal of Solids and Structures* 43 (2006) 3006–3024
- [16] C. S. Zhang, Q. Q. Ni, "Bending behavior of shape memory polymer based laminates" *Composite Structures* 78 (2007) 153–161
- [17] N. G. Sahoo, Y. C. Jung, Hye Jin Yoo, Jae Whan Cho, "Influence of carbon nano tubes and polypyrrole on the thermal, mechanical and electro active shape-memory properties of polyurethane Nanocomposites" *Composites Science and Technology* 67 (2007) 1920–1929
- [18] B. Stok, M. Halilovic, "Analytical solutions in elasto plastic bending of beams with rectangular cross section", *Appl. Math. Modeling* (2008)
- [19] M. Sepehr, Leszek A. Utracki, X. Zheng, C. A. Wilkie "Polystyrenes with macro-intercalated organoclay. Part II. Rheology and mechanical performance" *Polymer* 46 (2005) 11569–11581

در آزمون خمش نیز مانند کشش، با افزایش درصد نانو خاک رس مدول و استحکام خمشی افزایش می یابد.

۵- منابع

- [1] Ray SS, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog Polym Sci* 2003;28:1539–641.
- [2] Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, et al. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *J Mater Res* 1993;8(5):1179–84.
- [3] Vermogen A, Masenelli-Varlot K, Se ´ gue ´ la R, Duchet-Rumeau J, Boucard J, Prele P. Evaluation of the structure and dispersion in polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules* 2005;38:9661–9.
- [4] Garcıa-López D, Picazo O, Merino JC, Pastor JM. Polypropylene–clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *Eur Polym J* 2003;39:945–50.
- [5] Ding C, Jia D, He H, Guo B, Hong H. How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene. *Polym Test* 2005;24:94–100.
- [6] Zhang Q, Fu O, Jiang L, Lei Y. Preparation and properties of polypropylene/montmorillonite layered nanocomposites. *Polym Int* 2000;49:1561–4.
- [7] Zhang Y, Lee J, Rhee J, Rhee K. Polypropylene–clay nano composites prepared by in situ grafting-intercalating in melt. *Compos Sci Technol* 2004;64:1383–9.
- [8] Mittal V. Polypropylene-layered silicate nanocomposites: filler matrix interactions and mechanical properties. *J Thermoplast Compos Mater* 2007;20:575–99.
- [9] Mittal V. Mechanical and gas permeation properties of compatibilised polypropylene-layered silicate nanocomposites. *J Appl Polym Sci* 2008; 107:1350–61.