

## Experimental Study on Oriented Mechanical, Rheological and Optical of Multi-Walled Carbon Nanotube/Polymethyl Methacrylate Anisotropic Nanocomposite

Ayub Karimzad Ghavidel<sup>1</sup>, Mohammadreza Shabgard<sup>2\*</sup>, and Taher Azdast<sup>1</sup>

1. Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Urmia University, P.O. Box: 51665-315, Urmia, Iran

2. Department of Manufacturing Engineering, University of Tabriz, P.O. Box: 5166616471, Tabriz, Iran

Received: 2 October 2015, accepted: 19 February 2016

### ABSTRACT

In order to achieve better mechanical properties of the nanocomposites containing carbon nanotubes, the carbon nanotubes should be oriented in a specific direction in the polymer matrix. This produces nanocomposites with anisotropic properties. Experimental study on the effect of injection direction and carbon nanotubes orientation on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotube (MWCNT)/ polymethyl methacrylate (PMMA) anisotropic nanocomposite is the main aim of this article. Therefore, variable input factors including MWCNT concentration (0, 0.5, 1 and 1.5 wt%) and its in-flow and perpendicular directions were studied. First, nanocomposites were produced by co-rotating twin-screw extrusion. After that the nanocomposite sheets were fabricated by injection molding and test samples were cut into standard dimensions by laser cutting. The parameters including elastic module, yield strength, elongation, impact strength and hardness were studied. In addition, the effect of MWCNT on the melt flow index and optical properties was studied. Morphology of nanocomposites was carried out by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Increasing the elastic modulus by about 51%, tensile strength by 19% and elongation by 27% with addition of 1.5 %wt MWCNTs were also found. The results also illustrated that the elastic modulus were improved by 10% and tensile strength by 13 % in the direction perpendicular to the flow direction. Yet more elongation was observed in in-flow direction. A little drop in hardness, a slight increase in impact strength and a decrease in luster and transparency by increases in MWCNTs loading were other noticeable results. A reduction in melt flow impact from 11 to 6.3 g/10min was another remarkable finding.

#### Keywords:

carbon nanotube,  
anisotropic nanocomposite,  
oriented mechanical properties,  
polymethyl methacrylate,  
optical properties

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [mrshabgard@tabrizu.ac.ir](mailto:mrshabgard@tabrizu.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Karimzad Ghavidel A., Shabgard M.R., and Azdast T., Experimental Study on Mechanical, Rheological and Optical Orientation of a Multi-Walled Carbon Nanotube/Polymethyl Methacrylate Anisotropic Nanocomposite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 29, 249-263, 2016.

# مطالعه تجربی خواص مکانیکی جهت‌یافته، رئولوژی و نوری نانوکامپوزیت ناهمسانگرد نانولوله‌های کربن چنددیواره- پلی‌متیل متاکریلات

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
سال بیست و نهم، شماره ۳،  
صفحه ۲۶۳-۲۴۹، ۱۳۹۵  
ISSN: 1016-3255  
Online ISSN: 2008-0883

ایوب کریم‌زاد قویدل<sup>۱</sup>، محمد رضا شبگرد<sup>۲\*</sup>، طاهر ازدست<sup>۱</sup>

۱- ارومیه، دانشگاه ارومیه، دانشکده مهندسی مکانیک، گروه مهندسی ساخت و تولید، صندوق پستی ۵۱۶۶۵-۳۱۵

۲- تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده مهندسی مکانیک، گروه مهندسی ساخت و تولید، صندوق پستی ۵۱۶۶۶۱۶۷۴۱

دریافت: ۱۳۹۴/۷/۱۰، پذیرش: ۱۳۹۴/۱۱/۳۰

## چکیده

برای دستیابی به خواص مکانیکی بهتر در نانوکامپوزیت‌های حاوی نانولوله‌های کربن لازم است، این اجزا جهت‌گیری مشخصی در پلیمر پایه داشته باشند. مطالعه تجربی آثار جهت تزریق و جهت‌گیری نانولوله‌های کربن بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت ناهمسانگرد نانولوله‌های چنددیواره کربن-پلی‌متیل متاکریلات هدف اصلی این مقاله است. بدین منظور، پارامترهای درصد وزنی نانولوله‌های کربن در چهار سطح ۰، ۱۰/۵ و ۱/۵ وزنی برای مطالعه در دو راستای موازی با جهت تزریق و عمود بر آن به‌عنوان ورودی مطرح شد. ترکیب‌های مدنظر با فرایند ذوب-اختلاط با استفاده از اکسترودر دوپیچی ناهمسوگرد تولید شد. سپس، نمونه‌های ورق نانوکامپوزیتی به روش قالب‌گیری تزریقی تهیه شده و نمونه‌های استاندارد آزمون‌ها با استفاده از لیزر بریده شدند. مدول کشسانی، استحکام تسلیم، ازدیاد طول، استحکام ضربه‌ای و سختی نیز به‌عنوان خروجی مطرح و اثر نانولوله‌های کربن بر شاخص جریان مذاب و خواص نوری مطالعه شد. ساختار نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی پویشی و عبوری بررسی شد. افزایش ۵۱٪ مدول کشسانی، ۱۹٪ استحکام تسلیم و ۲۷٪ ازدیاد طول با وجود ۱/۵٪ نانولوله‌ها از نتایج به‌دست آمده است. همچنین بررسی‌ها نشان داد، نانوکامپوزیت‌های تولید شده ۱۰٪ مدول کشسانی و ۱۳٪ استحکام تسلیم بیشتری در راستای عمود بر جریان تزریق نشان می‌دهند. اما، ازدیاد طول بیشتر در راستای موازی با تزریق مشاهده شد. کاهش ناچیز در مقدار سختی، افزایش جزئی استحکام ضربه‌ای و نیز کاهش برافیت و شفافیت با افزایش نانولوله‌ها نیز از سایر نتایج قابل ذکر است. همچنین، نتایج کاهش شاخص جریان مذاب از ۱۱ g/10min به ۶/۳ g/10min را نشان دادند.

## واژه‌های کلیدی

نانولوله کربن،  
نانوکامپوزیت ناهمسانگرد،  
خواص مکانیکی جهت‌یافته،  
پلی‌متیل متاکریلات،  
خواص نوری

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:  
[mrshabgard@tabrizu.ac.ir](mailto:mrshabgard@tabrizu.ac.ir)

## مقدمه

نانوکامپوزیت‌ها مواد مرکبی هستند که حداقل یکی از اجزای تشکیل‌دهنده آن‌ها دارای ابعادی در محدوده نانومتر (بین ۱ nm تا ۱۰۰ nm) باشد. در سال‌های اخیر، کامپوزیت‌ها به دلیل تغییر در ترکیب و ساختار مواد در مقیاس نانومتر و ارائه خواص ویژه و بی‌نظیر نسبت به مواد کامپوزیتی در مقیاس‌های متداول، پیشرفت‌های قابل توجهی داشته‌اند [۱-۳]. در حال حاضر نیز بخش عمده‌ای از جدیدترین پژوهش‌ها در جهان در زمینه کامپوزیت‌ها، روی ساخت نانویو درها و قطعه‌های نانوکامپوزیت و بهبود خواص آن‌ها متمرکز شده است [۴].

نانولوله‌های کربن چنددیواره به دلیل خواص منحصر به فردی نظیر خواص مکانیکی، گرمایی و الکتریکی از جایگاه ویژه‌ای برخوردارند [۵-۷]. از سوی دیگر، پلی‌متیل‌متاکریلات پلیمری مهندسی با کاربردهای پزشکی، صنعتی و نظامی است. به‌کارگیری نانولوله‌های کربن برای بهبود خواص مکانیکی پلی‌متیل‌متاکریلات در پژوهش‌های فراوانی مورد توجه قرار گرفته است [۸،۹]. وابستگی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت نانولوله‌های چنددیواره کربن-پلی‌متیل‌متاکریلات به انواع نانولوله‌ها، روش‌های اختلاط مختلف، روش‌های تولید متفاوت و جهت‌گیری نانولوله‌ها از جمله موارد مهمی است که در پژوهش‌های پیشین به آن توجه شده است [۱۰]. در پژوهش‌های بسیار متعددی نحوه جهت‌گیری نانولوله‌ها در پلیمر زمینه بررسی و سه نوع جهت‌گیری گزارش شده‌اند. یافته‌های این پژوهش‌ها اثبات می‌کند، جهت‌گیری نانولوله‌ها تابع مستقیمی از فرایند تولید نانوکامپوزیت‌هاست. به‌نحوی که در فرایندهای قالب‌گیری فشاری نوع جهت‌گیری اتفاقی، در قالب‌گیری تزریقی جهت‌گیری جزئی در راستای تزریق و در اکستروژن و الکترورسی جهت‌گیری کامل اتفاق می‌افتد. با بهبود جهت‌گیری خواص مکانیکی تقویت شده و خواص الکتریکی تضعیف می‌شود [۱۱-۱۳].

Gorga و همکاران اثر جهت‌گیری، نوع، درصد وزنی و طول نانولوله‌های کربن بر رفتار مکانیکی نانوکامپوزیت نانولوله‌های چنددیواره کربن-پلی‌متیل‌متاکریلات را با مقادیر ۰/۱٪ تا ۱۰٪ تولید شده به روش مذاب بررسی کردند. بیشترین استحکام کششی با ۱۷۰٪ افزایش نسبت به پلیمر خالص در نانوکامپوزیت حاوی ۱٪ نانولوله‌های کربن میسر شد. افزایش مدول کشسانی و استحکام تسلیم به ترتیب ۳۸٪ و ۲۵٪، در درصد‌های وزنی زیاد (۱۰٪) حاصل شد. تمایل نانولوله‌های کربن به جهت‌گیری موازی با راستای تزریق از سایر یافته‌های مهم این پژوهش بود [۱۴].

Lee و همکاران خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های حاوی

نانولوله‌های کربن ۰ تا ۵٪ را در زمینه پلی‌پلی‌متیل‌متاکریلات تولید شده به روش قالب‌گیری تزریقی مستقیم و روش انحلالی بررسی کردند. در روش تزریق مستقیم، نانولوله‌ها بدون انجام اختلاط در مرحله اکستروژن با گرانول‌ها به‌طور مکانیکی آمیخته شده و تزریق شدند. افزایش ۱۵٪ استحکام کششی و افزایش ۱۷٪ سفتی نمونه‌ها با افزایش تعداد مراحل انحلال از جمله یافته‌های این پژوهش بود. مقایسه دو روش نشان می‌دهد، استحکام کششی در روش انحلالی به دلیل پخش بهتر نانولوله‌های کربن در ماتریس پلیمر، به مراتب بیشتر از روش قالب‌گیری تزریقی مستقیم است [۱۵]. Mathur و همکاران خواص مکانیکی و الکتریکی نانوکامپوزیت‌ها را با پلیمرهای پایه پلی‌استیرن و پلی‌متیل‌متاکریلات و نانولوله‌های کربن تولید شده به روش انحلالی مطالعه کردند. افزایش مدول کشسانی نانوکامپوزیت پلی‌متیل‌متاکریلات با افزایش نانولوله‌های چنددیواره کربن از ۰/۵٪ تا ۱۰٪ حجمی و افزایش استحکام کششی با ۰/۵٪ نانولوله‌ها از یافته‌های مهم این پژوهش بود. در پلی‌استیرن با نانولوله‌های کربن نیز شرایط مشابهی با ۴٪ نانولوله‌ها مشاهده شد [۱۶].

عباسی و همکاران اثر نحوه تولید نانوکامپوزیت را بر خواص مکانیکی آن بررسی کردند. بهبود مدول کشسانی و استحکام کششی و افزایش تردی با افزایش درصد وزنی نانولوله‌های کربن از نتایج مکانیکی ارائه شده در این مطالعه بود [۱۷]. به‌تازگی Choong و همکاران نیز در پژوهشی، اثر روش تولید نانوکامپوزیت را بر خواص مختلف از جمله خواص مکانیکی مطالعه کردند. این پژوهش نشان می‌دهد، نانوکامپوزیت‌های تولیدی به روش قالب‌گیری تزریقی استحکام بیشتری در مقایسه با نانوکامپوزیت‌های تولید شده به روش قالب‌گیری فشاری دارند [۱۸].

هدف اصلی این مطالعه، بررسی تجربی اثر جهت تزریق و جهت‌گیری نانولوله‌های کربن بر ناهمسانگردی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت نانولوله‌های چنددیواره کربن-پلی‌متیل‌متاکریلات است. همچنین، بررسی اثر وجود نانولوله‌های کربن بر شاخص جریان مذاب و خواص نوری نانوکامپوزیت‌های تولید شده از اهداف دیگر این پژوهش است.

## تجربی

### مواد

در این پژوهش از پلیمر متیل‌متاکریلات با نام تجاری Degalon محصول شرکت Chimi تایوان نوع ۲۰۵ به‌عنوان پلیمر زمینه استفاده

به حداقل ممکن برسد. چرا که افزایش مدت زمان اختلاط، اگرچه عاملی برای بهبود پخش نانولوله‌ها در پلیمر زمینه است، اما از سوی دیگر سبب می‌شود، طول نانولوله‌های کربن حین فرایند اختلاط در اثر تنش برشی اعمالی بیشتر دچار آسیب شود. این آسیب موجب کاهش نسبت منظر نانولوله‌ها شده و اثر نامطلوب بر خواص مکانیکی دارد [۲۰، ۲۱]. علت آسیب دیدن و شکستن طول نانولوله‌ها وجود نقص‌های بلوری در دیواره‌های آن‌هاست [۲۲].

برای تزریق ورق‌های نانوکامپوزیتی از قالب ورق دوحفره‌ای طراحی و ساخته شده، استفاده شد. حفره‌ها با ماشین‌کاری و پرداخت‌کاری ساخته شدند. ابعاد حفره‌ها  $180 \times 80 \times 3/2$  mm و مقطع راهگانه به شکل نیم‌دایره با شعاع ۴ mm بود. دریچه فیلم برای ایجاد هم‌محوری نانولوله‌ها در راستای تزریق در نظر گرفته شد [۲۳]. تفاوت دو حفره قالب در محل قرارگیری دریچه‌هاست که در یک حفره در امتداد بعد ۸۰ mm و در حفره دیگر در امتداد بعد ۱۸۰ mm تعبیه شد تا بتوان راستای محوری نانولوله‌ها در راستای هر یک از این ابعاد به‌طور تقریبی جهت داد. در مطالعه حاضر، ورق‌های نانوکامپوزیتی با دستگاه تزریق پلاستیک مدل NBM HXF-128 ساخت نکوبهینه ماشین تزریق شد. پیش از تزریق ورق‌های نانوکامپوزیتی، گرانول‌ها در دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ h رطوبت‌گیری شدند. جدول ۱ پارامترهای تنظیمی را برای قالب‌گیری ورق‌های نانوکامپوزیتی نشان می‌دهد. برای برش نمونه‌ها مطابق با استاندارد آزمون‌ها از برش لیزری دستگاه CO<sub>2</sub> (YM (CM1325) مدل PN1380 ساخت چین با لوله لیزری استفاده شد. برای حذف اثرهای نامطلوب گرمایی لیزر توان حداقل ممکن و سرعت پیش‌روی حداکثر انتخاب و عمل برش در چند پاس انجام شد. همچنین، پهنای لنز متمرکزکننده استفاده شده  $0/2$  mm بود. از هوای فشرده به‌عنوان گاز کمکی و برای خنک‌کاری لنز استفاده شد. مقدار فشار گاز کمکی حدود  $0/28$  bar در نظر گرفته شد [۲۴، ۲۵].

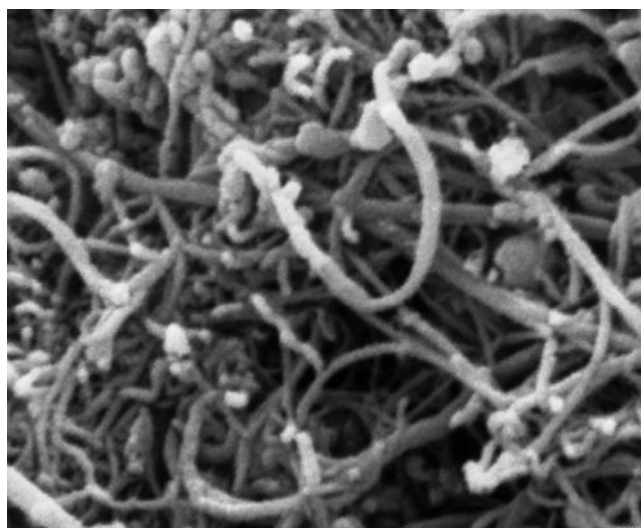
جدول ۱- پارامترهای تنظیمی برای قالب‌گیری ورق‌های نانوکامپوزیتی.

مقدار	پارامترهای تنظیمی
۸۰	فشار تزریق (bar)
۶۰	فشار نگهداری (bar)
۲	زمان نگهداری (s)
۴۴/۸	سرعت فشار نگهداری (g/s)
۲۰	زمان خنک‌کاری (s)
۴۲/۹۸۶	حجم تزریق (cm <sup>3</sup> )
۲۵۰، ۲۳۵، ۲۲۰ و ۲۵۰	دمای سیلندرها (°C)

شد. شاخص جریان مذاب پلیمر مزبور  $11 \text{ g}/10\text{min}$  و وزن ویژه آن  $1/19 \text{ g}/\text{cm}^3$  است. نانولوله‌های کربن استفاده شده نیز از نوع چنددیواره اصلاح شده محصول شرکت NanoAmore آمریکا با خلوص بیش از ۹۵٪، قطر خارجی  $50-30 \text{ nm}$ ، قطر داخلی  $15-5 \text{ nm}$  و طول  $10-20 \mu\text{m}$  بود. مساحت ویژه سطح نانولوله‌ها کربن استفاده شده برابر  $90-120 \text{ m}^2/\text{g}$  و نسبت منظر آن‌ها  $200-600$  است. شکل ۱ تصویر تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی از نانولوله‌ها را نشان می‌دهد.

### ترکیب مواد و قالب‌گیری ورق‌های نانوکامپوزیتی

ترکیبات مدنظر نخست به روش مکانیکی مخلوط و پس از آن در یک مرحله ذوب با دستگاه اکسترودر همسوگرد دوپیچی تولید شدند. دستگاه اکسترودر دوپیچی همسوگرد ساخت شرکت Warnner آلمان مدل ZSK 25 با قطر پیچ  $25 \text{ mm}$  و نسبت طول به قطر برابر با ۴۸ برای اختلاط به‌کار گرفته شد. پیش از اختلاط مواد، پلیمر پایه و نانولوله‌های کربن در دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت ۴ h درون گرم‌خانه مدل VST 70 ساخت شرکت Ehret رطوبت‌گیری شدند. در مرحله ترکیب مکانیکی به دلیل باردار شدن سطحی پلیمر پایه پس از رطوبت‌گیری، نانولوله‌ها به سطح آن می‌چسبند [۱۶]. برای تولید ترکیب‌ها، دمای گرم‌کن به ترتیب روی  $220$ ،  $230$ ،  $225$ ،  $230$ ،  $210$  و  $200^\circ\text{C}$  تنظیم شد. همچنین، سرعت دورانی پیچ‌ها  $250 \text{ rpm}$  در نظر گرفته شد. این سرعت زیاد سبب افزایش تنش برشی بین لایه‌های مواد شده و در نتیجه باعث همگن شدن و ترکیب بهتر آن‌ها می‌شود [۱۹]. همچنین، پارامترهای تنظیمی به‌گونه‌ای انتخاب شدند که مدت زمان اختلاط



شکل ۱- تصویر SEM از نانولوله‌های کربن.

### میکروسکوپ الکترونی پوششی و عبوری

برای مطالعه ساختار نانوکامپوزیت‌های تولید شده دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM) Jeol jib مدل 4601f multibeam system برای تصویربرداری از نمونه‌ها به کار گرفته شد. نمونه‌های تهیه شده نخست درون نیتروژن مایع قرار گرفتند. سپس از یک مقطع شکسته شدند تا حداقل تغییر ممکن در ساختار مقطع مورد مطالعه ایجاد شود. همچنین، برای اجتناب از تجمع الکترونی و بهبود رسانایی الکتریکی سطوح، پوشش‌دهی طلا با استفاده از دستگاه Nanostructured Coatings مدل Desk Sputter Coater II روی سطوح نمونه‌ها انجام گرفت.

برای مطالعه جهت‌گیری نانولوله‌ها در زمینه پلیمری از دستگاه میکروسکوپ عبوری الکترونی (SEM) JEOL JEM-2100 استفاده شد. بدین منظور، نانوکامپوزیت حاوی ۱٪ نانولوله‌های کربن به‌عنوان نماینده نانوکامپوزیت‌ها در نظر گرفته شده و پس از تهیه نمونه به کمک دستگاه اولترامیکروتوم با ضخامت تقریبی ۷۰ nm عمل تصویربرداری انجام شد.

### آزمون‌ها

از دستگاه Gotech مدل AL7000-LA20 با حداکثر ظرفیت ۲۰۰ kN و دقت بار معادل  $\pm 0.25\%$  ساخت تایوان برای انجام آزمون‌های کشش مطابق با استاندارد ASTM D638-1 استفاده شد. آزمون روی سه نمونه انجام شده و میانگین به‌عنوان مقدار نهایی گزارش شده است. زمانی که سرعت حرکت فک‌ها بیشتر از ۱۰ mm/min در نظر گرفته شد، به دلیل تردی قطعات نتایج به‌دست آمده مطلوب نبودند. بنابراین، نمونه‌ها با سرعت ثابت ۵ mm/min در آزمون قرار گرفتند. دمای آزمون حدود ۲۰°C و رطوبت نسبی هوا ۶۰٪ بود.

برای سنجش سختی نمونه‌ها، دستگاه آزمون سختی Universal مدل INDENTEC ساخت Zwick انگلستان استفاده شد. سختی در سه راستای موازی با جهت تزریق و عمود بر آن و در راستای ضخامت اندازه‌گیری شد. هر مرحله از آزمون در پنج نقطه روی نمونه‌ها با استاندارد ASTM D6110 اجرا و میانگین آن‌ها به‌عنوان نتیجه ارائه شد. نقطه اول، نزدیک‌ترین نقطه به دریچه ورودی مواد هنگام تزریق است و به ترتیب آزمون‌ها تا انتهای نمونه انجام شده‌اند.

آزمون ضربه چارپی مطابق با استاندارد ASTM D6110 با استفاده از دستگاه آزمون ضربه تر Terco ساخت سوئد، روی نمونه‌ها اجرا شد و میانگین حداقل سه نمونه مشابه به‌عنوان نتیجه گزارش شد. شاخص جریان مذاب نیز با دستگاه Zwick مدل 4100 مطابق با استاندارد ASTM D1238 انجام شد. گرانول‌ها پیش از انجام آزمون به مدت ۴ h

در دمای ۸۰°C نگه‌داری شدند. این آزمون نخست در دمای ۲۳۰°C و نیروی وزنه ۳/۵ kg مطابق با پیشنهاد استاندارد انجام شد، اما به دلیل ایجاد حباب در نمونه‌ها دما به ۲۵۰°C افزایش داده شد.

براقیت (shin) نمایانگر درصد جذب نور در مواد بوده و برای پلاستیک‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. براقیت نمونه‌ها با استفاده از دستگاه براقیت‌سنج لیزری Gloss master ساخت آلمان با زاویه تابش ۶۰° اندازه‌گیری شد. به دلیل بی‌رنگ بودن نمونه‌های خالص، امکان اندازه‌گیری براقیت آن‌ها وجود نداشت و تنها براقیت نانوکامپوزیت‌ها بررسی شد. برای بیان رنگ از کدهای استاندارد روش کدبندی LAB استفاده شد. در این روش، سه عدد برای مشخص کردن رنگ استفاده می‌شود که با عنوان‌های  $A^*$ ،  $L^*$  و  $B^*$  نشان داده می‌شوند. هر یک از این عوامل بیانگر درصد رنگ خاصی هستند که  $L^*$  معرف درجه سفیدی یا سیاهی یک نمونه است. با افزایش مقدار  $L^*$  نمونه سفیدتر و با کاهش آن نمونه سیاه‌تر می‌شود. همچنین، آزمون UV-Vis با دستگاه Instrument مدل T70-PG در بازه ۱۹۰ nm تا ۱۱۰۰ nm برای تعیین مقدار جذب نور مرئی به‌وسیله نانوکامپوزیت با درصد‌های مختلف وزنی انجام شد. در این آزمون، نخست گرانول‌های نانوکامپوزیتی در حلال تتراهیدروفوران (THF) حل شد. نسبت انحلال نانوکامپوزیت در حلال ۱۰ g/L در نظر گرفته شد. به دلیل ته‌نشین شدن نانولوله‌ها پس از انحلال، آزمون برای هر یک از نانوکامپوزیت‌ها در فواصل زمانی ۸ h چهار مرتبه تکرار شد. نتیجه این آزمون برای معرفی مقدار شفافیت یا جذب نور عددی بین ۰ تا ۲ است که ۰ معرف شفافیت ۱۰۰٪ و ۲ معرف جذب ۱۰۰٪ نور به وسیله نمونه است.

### طراحی و تحلیل آزمون‌ها

**جدول ۲** سطوح و پارامترهای مطالعه حاضر را نشان می‌دهد. مطالعه حاضر پژوهشی تجربی در زمینه شناسایی و تعیین اثر نانولوله‌های کربن بر خواص مکانیکی (در جهت‌های مختلف) و سایر خواص نانوکامپوزیت نانولوله‌های چنددیواره کربن-پلی‌متیل متاکریلات است. برای بررسی دقیق‌تر و حصول نتایج با قابلیت اطمینان زیاد، روش فاکتوریل کامل برای طراحی آزمون‌ها با در نظر گرفتن پارامتر درصد وزنی نانولوله‌های کربن به‌عنوان ورودی به‌کار گرفته شد. مدول کشسانی، ازدیاد طول، استحکام ضربه‌ای و سختی نیز به‌عنوان خروجی مطرح شد. افزون بر این، اثر نانولوله‌های کربن بر شاخص جریان مذاب (که معرف خواص رئولوژی است) و نیز خواص نوری مطالعه شد.

همچنین، برای تحلیل آماری داده‌ها و تعیین قابلیت تکرارپذیری



جدول ۲- متغیرها و سطوح آن‌ها در مطالعه حاضر.

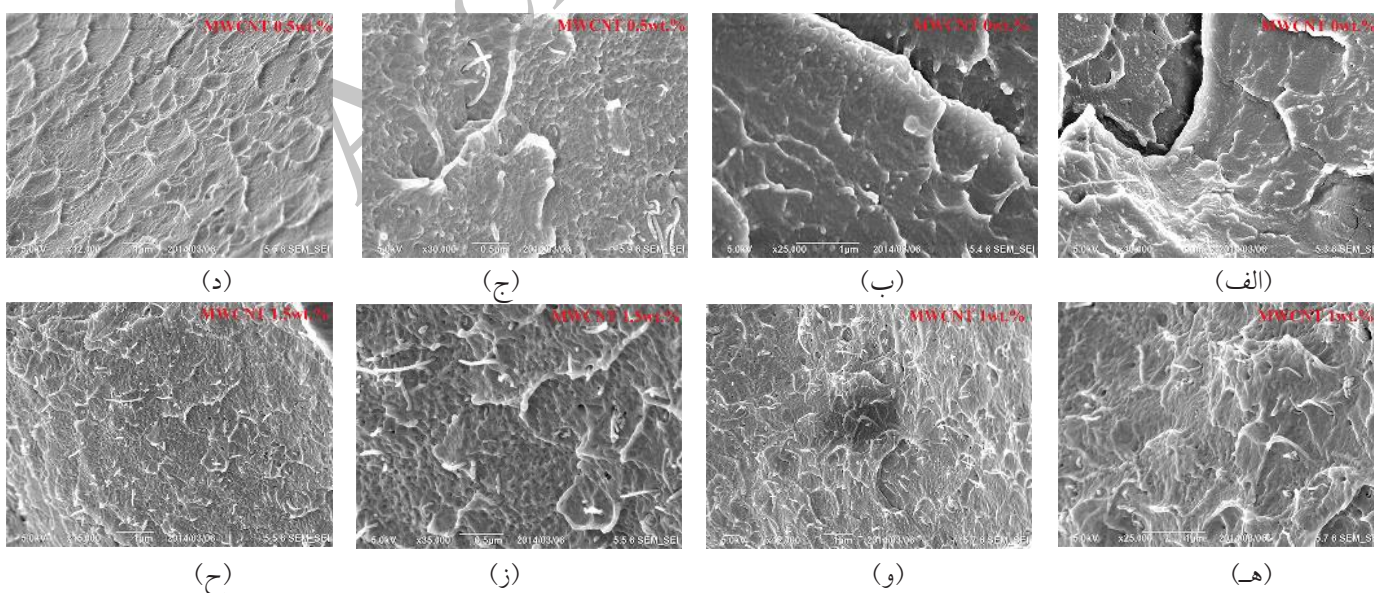
سطوح متغیر	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴	مشخصه
مقدار نانولوله‌های کربن (wt%)	۰	۰/۵	۱	۱/۵	نانولوله‌ها
جهت مطالعه	موازی با راستای تزریق	عمود بر راستای تزریق	-	-	جهت

## نتایج و بحث

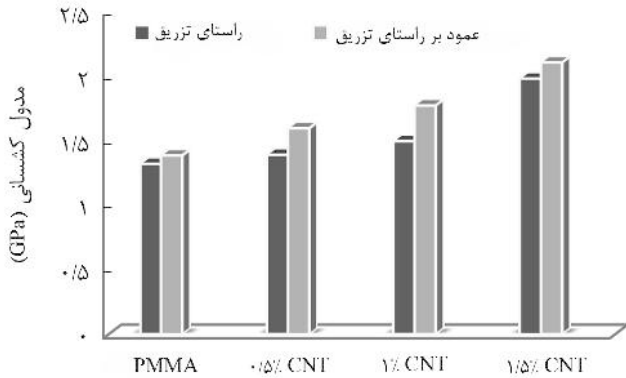
### شکل‌شناسی

شکل‌شناسی و نحوه پراکندگی نانولوله‌ها در فاز زمینه در ترکیب‌های تهیه شده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی انجام شد. شکل ۲ تصاویر به‌دست آمده از سطح مقطع عمود را بر راستای تزریق نانوکامپوزیت‌های تولید شده نشان می‌دهد. در این شکل، پخش نسبتاً یکنواخت نانولوله‌ها قابل تشخیص است. در درصد‌های زیاد، با وجود اینکه تراکم نانولوله‌ها در پلیمر زمینه زیاد شده است، ولی نقاط به شکل کلوخه دیده نمی‌شوند، که نشان‌دهنده پخش قابل قبول نانولوله‌های کربن است. همچنین تصاویر تأیید می‌کند، شرایط در نظر گرفته شده برای تولید نانوکامپوزیت از نقطه نظر پخش نانولوله‌ها مناسب بوده است. همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌شود، نانولوله‌ها از مقطع شعاعی قابل مشاهده هستند که بدین ترتیب، مطابق پیش‌بینی جهت‌گیری نانولوله‌ها موازی با راستای تزریق است [۱۲]. عدم تماس فیزیکی نانولوله‌ها با یکدیگر از سایر موارد قابل مشاهده در تصاویر است. در متراکم‌ترین شرایط فاصله میان نانولوله‌ها تقریباً بیش از  $0.25 \mu\text{m}$  مشاهده می‌شود.

روش تحلیل واریانس ANOVA به‌کار گرفته شد. سطح اطمینان تحلیل نیز ۹۰٪ در نظر گرفته شد. هر یک از موارد موجود در جدول تحلیل واریانس دارای مفهوم آماری ویژه هستند. از این میان، آماره‌های F و P-value به منظور بیان اثرگذاری و تکرارپذیری اثر یک عامل بر نتایج تجربی به‌کار می‌روند. زمانی که مقدار F محاسبه شده پارامتری از نتایج تجربی بزرگ‌تر از مقدار نظری آن باشد یا مقدار P-value کوچک‌تر از ۰/۰۵ باشد، می‌توان دریافت، با تکرار مجدد آزمون، پارامتر مزبور با درصد اطمینان بیشتر از ۹۰٪ دوباره بر خروجی مورد مطالعه مؤثر خواهد بود (این یافته‌ها از راه محاسبه و تحلیل واریانس آن‌ها حاصل می‌شود). P-effect یا درصد مشارکت نیز مقدار اثرگذاری پارامتر بر خروجی مورد مطالعه را نشان می‌دهد. همچنین، برای ارزیابی مدل در نظر گرفته شده به منظور تحلیل آماری، پارامتر  $R^2$ -adjustment عاملی مطلوب است که اگر بیشتر از ۹۰٪ به‌دست آید، بیانگر مقبولیت و قابلیت اطمینان زیاد مدل در نظر گرفته شده برای تحلیل آماری است [۲۶]. تحلیل واریانس اثر نانولوله‌های کربن بر خروجی‌های شاخص جریان مذاب، براقت، شفافیت و مشخصه‌های رنگ با روش تحلیل و واریانس یک‌طرفی انجام شد.



شکل ۲- تصاویر SEM نانوکامپوزیت‌های تولید شده پس از فرایند تزریق.



شکل ۴- اثر افزودن نانولوله‌های کربن بر مدول کشسانی.

۱۰٪ بیشتر از جهت دیگر است. در پلیمر خالص نیز مشاهده می‌شود، تفاوت ۴٪ بین نتایج دو جهت پلیمر پایه وجود دارد که منشأ آن را می‌توان به راستای تزریق نسبت داد. این تفاوت نتایج در دو جهت برای نانوکامپوزیت‌ها نیز مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد، در نمونه‌های نانوکامپوزیتی، اثر راستای تزریق بر مدول کشسانی بیشتر از سایر موارد مطرح باشد. البته با افزایش نانولوله‌ها تفاوت نتایج میان دو جهت، اندکی بیشتر شده است که این تفاوت اندک می‌تواند اثر جهت‌گیری تقریبی نانولوله‌ها در راستای تزریق باشد (شکل ۳) [۱۰، ۱۲]. از سوی دیگر، جهت‌گیری کلوخه‌های احتمالی موجود، می‌تواند عامل تفاوت نتایج مدول کشسانی در دو جهت باشد. با وجود اینکه پارامترهای اختلاط با نهایت دقت برای جلوگیری از ایجاد کلوخه انتخاب شدند، ولی احتمال وجود کلوخه‌ها را به‌طور کامل نمی‌توان نادیده گرفت.



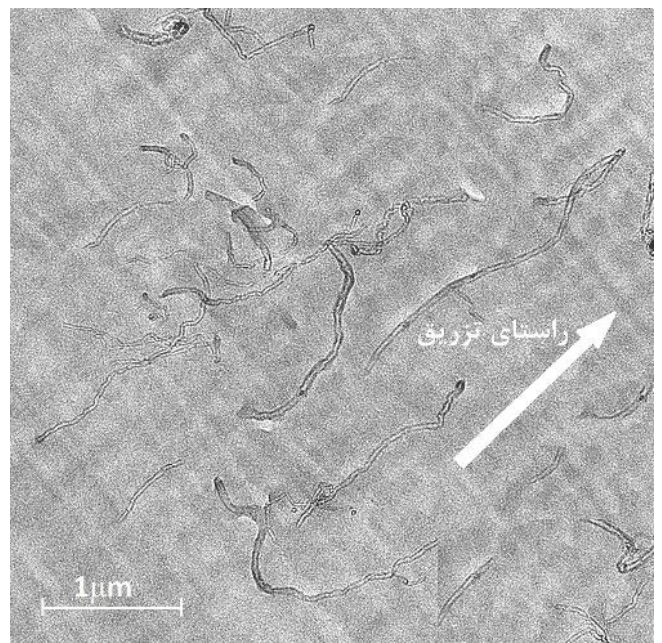
شکل ۵- جهت نیروی اعمالی نسبت به راستای محوری نانولوله‌ها با توجه به راستای اعمال شده در آزمون کشش: (الف) نمونه موازی با راستای تزریق و (ب) نمونه عمود بر راستای تزریق.

شکل ۳ نیز تصویر با میکروسکوپ الکترونی عبوری را برای نانوکامپوزیت حاوی ۱٪ نانولوله‌های کربن نشان می‌دهد. همان‌طور که در این تصویر مشاهده می‌شود، نانولوله‌های کربن پس از فرایند تزریق، جهت‌گیری جزئی و تقریبی در راستای تزریق دارند که این پدیده در کارهای پژوهشی پیشین نیز گزارش شده است [۲۷].

### خواص کششی

شکل ۴ اثر نانولوله‌های کربن بر مدول کشسانی را در دو جهت متفاوت نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، افزودن نانولوله‌ها به پلیمر زمینه سبب شده تا مدول کشسانی در هر دو جهت افزایش یابد. افزایش ۵۱٪ مدول کشسانی با ۱/۵٪ نانولوله‌های کربن به‌دست آمده است. نانولوله‌های کربن دارای مدول کشسانی بسیار زیاد هستند، به نحوی که برخی از مراجع مدول کشسانی آن را بیشتر از ۱/۷ TPa گزارش کرده‌اند [۲۸]. سؤال اساسی، چگونگی سازوکار بهبود خواص مکانیکی پلیمر پایه به‌وسیله نانولوله‌هاست. مطابق پژوهش‌های انجام شده، نسبت منظر زیاد نانولوله‌ها از عوامل مهمی است که می‌تواند موجب بهبود خواص مکانیکی پلیمر پایه شود [۲۹، ۳۰]. نسبت منظر زیاد کمک می‌کند تا بار اعمالی به نانولوله‌ها انتقال یافته و بدین ترتیب خواص کششی پلیمر پایه بهبود یابد.

با مقایسه مدول کشسانی در دو جهت آشکار می‌شود که مقدار مدول کشسانی در راستای عمود بر جهت جریان با وجود نانولوله‌ها به مقدار



شکل ۳- تصویر TEM از نانوکامپوزیت حاوی ۱٪ نانولوله‌های کربن پس از فرایند تزریق.

جدول ۳ - تحلیل واریانس یافته‌های مدول کشسانی (میانگین داده‌ها ۱۶۳/۱، انحراف استاندارد ۲۹/۲۹ و احتمال تکرارپذیری ۹۶/۸٪).

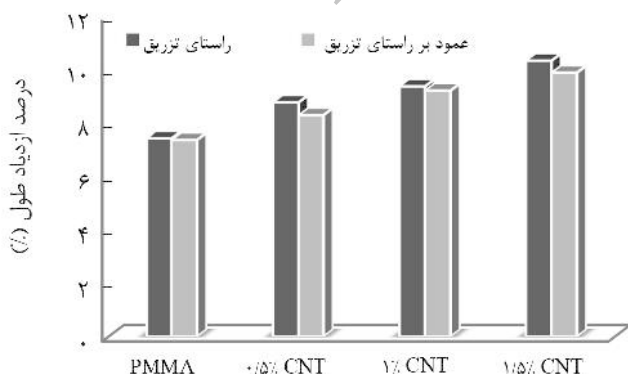
منبع	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P-value	P-effect
نانولوله‌ها	۳	۵۳۴۶	۵۳۴۶	۱۷۸۲	۴۵/۹۷	۰/۰۰۵	۷۶/۷۱٪
جهت	۱	۵۴۱/۸	۵۴۱/۸	۵۴۱/۸	۱۳/۹۸	۰/۰۳۳	۲۳/۲۹٪
خطاها	۳	۱۱۶/۳	۱۱۶/۳	۳۸/۸	-	-	
مجموع	۷	۶۰۰۴/۱					
		$R^2 = ۹۸/۰۶\%$		$R^2(\text{adj}) = ۹۵/۴۸\%$			

جهت‌دار بودن نتایج مدول کشسانی را به راستای تزریق و جهت‌گیری کلوخه‌ها با تغییر جهت تزریق نیز نسبت داد.

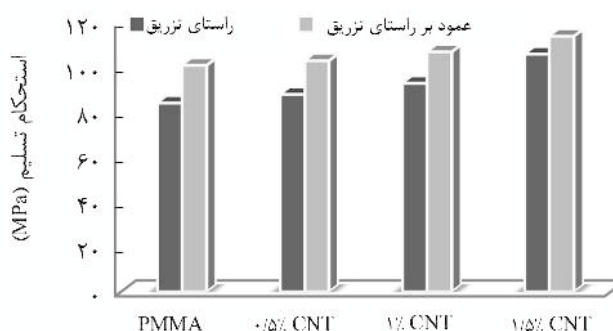
**جدول ۳** تحلیل واریانس یافته‌های مدول کشسانی را نشان می‌دهد. براساس مقادیر F به‌دست آمده مشخص می‌شود، هر دو پارامتر ورودی از نظر آماری بر مقدار مدول کشسانی مؤثرند. مقادیر P برای نانولوله‌های کربن و جهت مطالعه به ترتیب ۰/۰۰۵ و ۰/۰۳۳ به‌دست آمده است. به‌وضوح مشاهده می‌شود، این عامل نیز تأییدکننده مقادیر F است. اثبات اثرگذاری برای مطالعه، با روش تحلیل واریانس به‌وضوح مشخص می‌کند، نانوکامپوزیت مطالعه شده دارای خواص ناهمسانگرد است. همچنین مشاهده می‌شود، مقدار P-effect برای عامل نانولوله‌های کربن بیشتر از جهت مطالعه است که نشان می‌دهد، اثر نانولوله‌ها بر استحکام، بیش از جهت‌گیری آن‌هاست [۳۱]. مقدار  $R^2$  تصحیح شده نیز برابر با ۹۳/۱۶٪ به‌دست آمده که بیانگر مقبولیت زیاد مدل تحلیل است. **شکل ۵** نیز نمودار تنش-کرنش به‌دست آمده برای نانوکامپوزیت‌های مطالعه شده را در دو جهت متفاوت نشان می‌دهد.

**شکل ۶** نیز اثر نانولوله‌های کربن بر استحکام تسلیم را در دو جهت متفاوت نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش نانولوله‌های کربن استحکام تسلیم نیز افزایش می‌یابد. حداکثر مقدار افزایش استحکام تسلیم نسبت به پلیمر خالص ۱۹٪ بوده که با افزایش ۱/۵٪ نانولوله‌ها به‌دست آمده است. مقایسه جهت‌های مطالعه

برای ارزیابی دقیق‌تر جهت‌دار بودن خواص، سازوکارهای ممکن برای ایجاد پدیده شکست باید بررسی شود. استحکام و مدول کشسانی نانولوله‌های کربن به‌طور ذاتی بیشتر از پلیمر پایه بوده و در پدیده شکست در اثر کشش، احتمال شکست خود نانولوله‌ها کم است. بنابراین، احتمال شکست را باید در سه عامل ماتریس پلیمری، سطح مشترک پلیمر و نانولوله‌ها و نیز کلوخه‌ها جست‌وجو کرد. ماتریس پلیمری همان‌طور که بیان شد، بدون وجود نانولوله‌ها نیز استحکام بیشتری در راستای عمود بر جهت جریان نشان می‌دهد. جهت‌گیری تقریبی نانولوله‌ها در راستای تزریق، سبب می‌شود تا تنش اعمالی به نمونه در آزمون کشش (در حالت عمود بر راستای تزریق) به‌طور تقریبی در امتداد قطری نانولوله‌ها و برعکس اعمال شود (**شکل ۵**). اما، چون مجموع سطح مشترک مؤثر میان نانولوله‌ها و پلیمر پایه در هر دو نوع از نمونه‌ها تقریباً یکسان است. بنابراین، عامل سطح مشترک نیز با احتمال کمی می‌تواند سبب تفاوت مدول کشسانی در دو راستای متفاوت شود. عامل سوم دیگر، وجود احتمالی کلوخه‌ها و جهت‌گیری آن‌ها با تغییر جهت تزریق است. تغییر در جهت تزریق ممکن است، افزون بر اثرگذاری در جهت‌گیری نانولوله‌ها در پلیمر زمینه، بر جهت‌گیری کلوخه‌های نانولوله‌های کربن و از این راه بر جهت‌دار بودن خواص مکانیکی مؤثر باشد. در بیان کلی‌تر می‌توان



شکل ۷- اثر افزودن نانولوله‌های کربن بر درصد ازدیاد طول.



شکل ۶ - اثر افزودن نانولوله‌های کربن بر استحکام تسلیم.



جدول ۴ - تحلیل واریانس یافته‌های استحکام تسلیم (میانگین داده‌ها ۹۹/۷۳، انحراف استاندارد ۱۰/۴۲ و احتمال تکرارپذیری ۹۲/۱٪).

منبع	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P-value	P-effect
نانولوله‌ها	۳	۳۴۶/۳	۳۴۶/۳	۱۲۱/۴	۱۶/۳۳	۰/۰۲۳	۲۴/۵۱٪
جهت	۱	۳۷۳/۸	۳۷۳/۸	۳۷۳/۸	۵۰/۲۸	۰/۰۰۶	۷۵/۴۹٪
خطاها	۳	۷/۴۴	۲۲/۳	۲۲/۳	-	-	
مجموع	۷						

$R^2 = 97/7\% \quad R^2(\text{adj}) = 93/16\%$

کرینی چندلایه مقاومت حقیقی در حالت‌های واقعی بیشتر تحت تاثیر لغزیدن استوانه‌های گرافیتی نسبت به هم قرار دارد. پدیده شکست در نانولوله‌ها بر اثر لغزش لایه‌ها در استوانه‌های هم‌محور نانولوله چندلایه و نیز شکست استوانه‌ها به‌طور مجزاست. این پدیده موجب می‌شود، درصد ازدیاد طول نانوکامپوزیت‌ها در راستای تزریق (تقریباً موازی با محور نانولوله‌ها) بیشتر از جهت دیگر باشد [۶]. جدول ۵ نیز تحلیل واریانس یافته‌های ازدیاد طول را نشان می‌دهد. براساس مقادیر P‌های به‌دست آمده مشاهده می‌شود، پارامترهای ورودی بر مقدار استحکام تسلیم مؤثر است. درصد ازدیاد طول نیز براساس تحلیل آماری حاضر تابعی از جهت است که بدین ترتیب اثبات می‌شود، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت تابعی از راستای تزریق نمونه است.

#### استحکام ضربه‌ای

در آزمون‌های استحکام ضربه‌ای جهت اعمال انرژی به‌عنوان جهت مطالعه در نظر گرفته شده است. مطابق شکل ۸ استحکام ضربه‌ای نمونه‌ها در هر دو راستای مطالعه شده با افزودن نانولوله‌ها تا حدودی افزایش یافته است. کرین به تنهایی عامل مؤثر در جذب ضربه است و افزودن این عنصر در مقیاس نانو با شکل لوله‌ای نیز توانسته نقش مؤثری بر جذب ضربه و افزایش استحکام ضربه‌ای پلیمر پایه ایفا کند. از سوی دیگر، وجود خاصیت تاشویی (folding) نانولوله‌ها نیز عامل مؤثری در افزایش استحکام ضربه‌ای نمونه‌هاست. همچنین مشاهده می‌شود، استحکام ضربه‌ای در راستای تزریق (جهت اعمال ضربه عمود بر راستای جریان تزریق) اندکی بیشتر است که این یافته

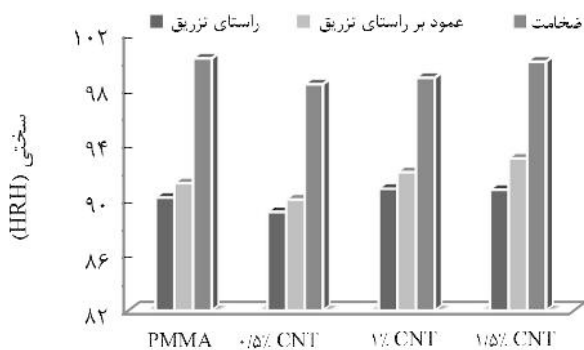
شده نیز نشان می‌دهد، استحکام تسلیم همانند مدول کشسانی در راستای عمود بر جهت جریان به مقدار ۱۳٪ بیشتر از جهت موازی با تزریق است. با توجه به اینکه استحکام تسلیم نانولوله‌ها مقدار قابل توجهی است، افزایش آن به پلیمر پایه کمک شایانی به افزایش استحکام تسلیم کرده است. جدول ۴ نیز تحلیل واریانس یافته‌های استحکام تسلیم را نشان می‌دهد. براساس مقادیر P‌های به‌دست آمده مشاهده می‌شود، پارامترهای ورودی بر مقدار استحکام تسلیم مؤثر است. اثرگذاری جهت مطالعه بر استحکام تسلیم نیز همانند مدول کشسانی مؤید ناهمسانگرد بودن نانوکامپوزیت است. در این باره نیز مقایسه مقادیر P-effect نشانگر اثرگذاری بیشتر نانولوله‌ها بر استحکام تسلیم در مقایسه با جهت مطالعه است.

اثر نانولوله‌های کرین بر درصد ازدیاد طول نیز در شکل ۷ دیده می‌شود. براساس این شکل با افزایش ۱/۵٪ نانولوله‌ها، ازدیاد طول نمونه‌ها نیز به مقدار ۲۷٪ نسبت به پلیمر خالص بیشتر شده است. نکته شایان توجه رفتار متفاوت نانوکامپوزیت‌ها در ازدیاد طول است. مقدار ازدیاد طول نمونه‌های پلیمر خالص در دو راستا تقریباً برابر است، اما ازدیاد طول نمونه‌های نانوکامپوزیتی برخلاف مدول کشسانی و استحکام تسلیم در راستای عمود بر جهت جریان نسبت به جهت موازی جریان، بیشتر است. علت این تفاوت می‌تواند به جهت‌گیری نانولوله‌های کرین موازی با راستای تزریق نسبت داده شود. مطابق با شبیه‌سازی‌های انجام شده، اعمال نیرو در راستای قطری نانولوله‌ها نخست سبب می‌شود، دیواره‌های نانولوله به شکل تلسکوپی روی هم بلغزند و از یکدیگر فاصله بگیرند. در نانولوله‌های

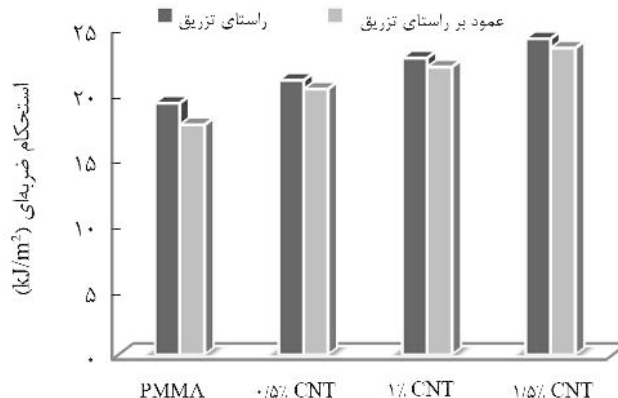
جدول ۵ - تحلیل واریانس یافته‌های ازدیاد طول (میانگین داده‌ها ۸/۸۲، انحراف استاندارد ۱۰/۰۸ و احتمال تکرارپذیری ۹۱/۰۸٪).

منبع	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P-value	P-effect
نانولوله‌ها	۳	۷/۹۰۸۶	۷/۹۰۸۶	۲/۶۳۶۲	۱۳۸/۵۸	۰/۰۰۱	۹۳/۱٪
جهت	۱	۰/۱۹۷	۰/۱۹۷	۰/۱۹۷	۱۰/۳۶	۰/۰۴۹	۶/۹٪
خطاها	۳	۰/۰۵۷۱	۰/۰۵۷۱	۰/۰۱۹	---	---	
مجموع	۷						

$R^2 = 99/3\% \quad R^2(\text{adj}) = 98/37\%$



شکل ۹ - سختی نمونه‌های نانوکامپوزیتی در سه جهت متفاوت.



شکل ۸ - اثر افزودن نانولوله‌های کربن بر استحکام ضربه‌ای.

می‌دهد. اثر چشمگیر جهت مطالعه بر مقدار سختی در پلیمر خالص و نانوکامپوزیت‌ها از نکات برجسته و قابل مشاهده است. این یافته بیانگر ناهمسانگردی سختی قطعه‌های تولیدی به روش قالب‌گیری تزریقی است. مقایسه مقادیر سختی به دست آمده در سه بعد مختلف برای پلیمر خالص نشان می‌دهد، حداکثر مقدار سختی در راستای ضخامت (بعد ۳/۲ mm) و پس از آن به ترتیب در راستای عمود بر جریان تزریق (بعد ۸۰ mm) و موازی با جریان تزریق (بعد ۱۸۰ mm) به دست آمده است. همان‌طور که مشهود است، با افزایش بعد، مقدار سختی کاهش می‌یابد. اختلاف نرخ خنک‌کاری در جهت‌های مختلف، جهت اعمال فشار نگهداری و محل قرارگیری دریچه از جمله عوامل مؤثر بر مقدار سختی است [۳۲، ۳۳].

همچنین نتایج نشان می‌دهد، وجود نانولوله‌های کربن اثر چندانی بر سختی نمونه‌ها ندارد. البته نکته بسیار قابل توجه این است که مقدار تغییرات و کاهش سختی با وجود نانولوله‌های کربن بسیار اندک و ناچیز است و تأکید بر سازوکارهای ممکن بر کاهش سختی با وجود نانولوله‌ها منطقی نیست. البته کاهش ناچیز سختی با افزایش نانولوله‌ها در راستای ضخامت و عمود بر راستای تزریق و افزایش جزئی در راستای موازی با جریان تزریق وجود دارد که این تغییر بسیار اندک می‌تواند به انعطاف‌پذیری نانولوله‌ها نسبت داده شود [۶، ۳۴]. افزودن نانولوله‌های کربن اگر چه موجب کاهش بسیار ناچیز سختی می‌شود، در عوض همان‌طور که نتایج نشان داد، امکان ازدیاد طول بیشتر را فراهم

در پلیمر خالص نیز به وضوح دیده می‌شود. بنابراین به نظر می‌رسد، جهت‌گیری نانولوله‌های کربن در راستای تزریق، نتوانسته تغییر چشمگیری در ناهمسانگردسازی استحکام ضربه‌ای نانوکامپوزیت ایجاد کند. استحکام ضربه‌ای تابع مستقیمی از چقرمگی است که این خاصیت مساحت زیر منحنی تنش-کرنش است. با توجه به افزایش استحکام کششی و مدول کشسانی می‌توان دریافت، مساحت زیر منحنی (چقرمگی) افزایش یافته است که این موضوع سبب افزایش استحکام ضربه‌ای می‌شود. از سوی دیگر، چون استحکام کششی و مدول کشسانی در راستای عمود بر تزریق هم برای پلیمر خالص و هم برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی اندکی بیشتر است، در نتیجه استحکام ضربه‌ای نیز در این راستا (راستای اعمال انرژی عمود بر راستای تزریق) اندکی بیشتر خواهد بود. در بیان کلی‌تر، راستای تزریق بیشتر از جهت‌گیری نانولوله‌ها بر وجود تفاوت در نتایج دو جهت مؤثر است. جدول ۶ نیز تحلیل واریانس یافته‌های استحکام ضربه‌ای را نشان می‌دهد. مقادیر P-value‌های به دست آمده بیانگر این است که جهت مطالعه از نظر آماری بر مقدار استحکام ضربه‌ای مؤثر نیست.

#### سختی

شکل ۹ سختی نمونه‌های نانوکامپوزیتی را در سه جهت متفاوت نشان

جدول ۶- تحلیل واریانس یافته‌های استحکام ضربه‌ای (میانگین داده‌ها ۲۱/۲۸، انحراف استاندارد ۲/۳۶۱ و احتمال تکرارپذیری ۹۱/۰۷٪).

منوع	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P-value	P-effect
نانولوله‌ها	۳	۳۶/۲۶	۳۶/۲۶	۱۲/۰۸۸۵	۳۱/۸۵	۰/۰۰۹	۸۸/۲٪
جهت	۱	۱/۶۲	۱/۶۲۹۰	۱/۶۲۹۰	۴/۲۹	۰/۱۳	۱۱/۸٪
خطاها	۳	۱/۱۳	۰/۳۷۹۵	۰/۳۷۹۵	-	-	
مجموع	۷						

$R^2 = 97/08\%$ ,  $R^2(\text{adj}) = 93/19\%$

جدول ۷- تحلیل واریانس یافته‌های سختی (میانگین داده‌ها ۹۳/۷۹، انحراف استاندارد ۴/۴۵۳ و احتمال تکرارپذیری ۹۹/۷٪).

منبع	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P-value	P-effect
نانولوله‌ها	۳	۷/۳۱۴	۷/۳۱۴	۲/۴۳۸	۳/۵۲	۰/۰۸۹	۲/۳٪
جهت	۱	۲۰۶/۶۷	۲۰۶/۶۷	۱۰۳/۳۳	۱۴۹/۳۶	۰/۰۰۰	۹۷/۷٪
خطاها	۳	۴/۱۵۱	۴/۱۵۱	۰/۶۹۲	-	-	
مجموع	۷	۲۱۸/۱۳۷					
R <sup>2</sup> = ۹۸/۱۰٪ R <sup>2</sup> (adj) = ۹۶/۵۱٪							

می‌کند. از سوی دیگر، تفاوت نتایج در راستاهای مختلف در نمونه‌های کامپوزیتی نیز در پلیمر خالص نیز به‌وضوح مشهود است که می‌توان نتیجه گرفت، جهت‌گیری نانولوله‌ها نمی‌تواند بر ناهمسانگرد بودن خواص سختی مؤثر باشد، بلکه عامل اصلی ناهمسانگرد بودن خواص، راستای تزریق است.

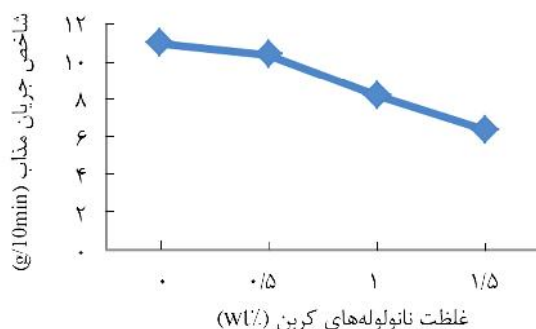
**جدول ۷** نیز تحلیل واریانس یافته‌های سختی را نشان می‌دهد. مقادیر P‌های به‌دست آمده برای درصد وزنی نانولوله‌های کربن و جهت مطالعه به ترتیب ۰/۰۸۹ و ۰/۰۰۰ است. از آنجا که مقدار P به‌دست آمده برای درصد وزنی نانولوله‌های کربن بزرگ‌تر از ۰/۰۵ است، با احتمال زیاد ۹۰٪ اثرگذاری این پارامتر بر سختی رد می‌شود. از سوی دیگر، مقدار P برای ورودی جهت مطالعه برابر با صفر است که نشان می‌دهد، جهت بر مقدار سختی به‌شدت اثرگذار است. در بیان کلی‌تر سختی در قطعات تزریق شده رفتاری ناهمسانگرد دارد.

### خواص نوری

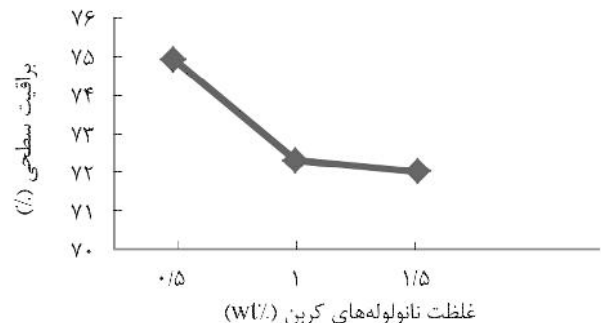
اثر درصد وزنی نانولوله‌های کربن بر مقدار براقیت سطح در **شکل ۱۰** نشان داده شده است. براساس این شکل، با افزایش درصد وزنی نانولوله‌ها از ۰/۵٪ به ۱٪ براقیت سطح به‌شدت کاهش یافته است، ولی تفاوت چندانی میان درصد‌های وزنی ۱ و ۱/۵٪ وجود ندارد. نانولوله‌ها به دلیل سیاه‌رنگ بودن مقدار زیادی از نور تابیده را جذب می‌کنند [۳۵]. افزایش جذب نور تابیده سبب کاهش بازتابش شده

پس از ۰/۵٪ از سایر نتایج به‌دست آمده است.

نتایج آزمون طیف‌سنجی برای نانوکامپوزیت‌ها با درصد‌های مختلف وزنی در **شکل ۱۱** نشان داده شده است. در این شکل، نقطه اوجی مشاهده می‌شود که مربوط به نانولوله‌های کربن موجود در ترکیب است. پلیمر پایه و حلال به دلیل شفافیت کامل تقریباً تمام نور تابیده را از خود عبور داده و بنابراین ضریب جذبی معادل ۰ Au نشان می‌دهند. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با گذشت زمان پس از انحلال، درصد عبور نور کاهش می‌یابد. این رویداد به دلیل ته‌نشین شدن نانولوله‌های کربن در ترکیب انحلالی است. بنابراین، نتیجه ایده‌آل برای بیان اثرگذاری نانولوله‌های کربن بر مقدار جذب نور، انجام آزمون در لحظات اولیه پس از انحلال است، زیرا



شکل ۱۱- اثر نانولوله‌های کربن بر شاخص جریان مذاب.



شکل ۱۰- اثر افزودن نانولوله‌های کربن بر مقدار براقیت سطحی.

جدول ۹- تحلیل واریانس یافته‌های خواص نوری و شاخص جریان مذاب.

منبع	DF	SS	MS	F	P
MWCNT%	۲	۵۰/۱۰	۲۵/۰۵	۳/۵۴	۰/۰۴۵
خطا	۱	۱۶۹/۹۸	۷/۰۸	-	-
مجموع	۳	۲۲۰/۰۷	-	-	-
S = ۲/۶۶۱ R-Sq = ۹۷/۷۶ R-Sq(adj) = ۹۶/۳۳					
میانگین داده‌ها ۷۳/۰۴ انحراف استاندارد ۲/۹۰۹ احتمال تکرارپذیری آزمون ۹۹/۷٪					
منبع	DF	SS	MS	F	P
MWCNT%	۲	۰/۱۵۴۱	۰/۰۷۷۱	۴/۹۳	۰/۰۴
خطا	۱	۱/۹۸۵۳	۰/۰۸۲۷	-	-
مجموع	۳	۲/۱۳۹۵	-	-	-
S = ۰/۲۸۷۶ R-Sq = ۹۷/۲۰ R-Sq(adj) = ۹۳/۱۴					
میانگین داده‌ها ۲۷/۲۹ انحراف استاندارد ۰/۲۸۶۹ احتمال تکرارپذیری آزمون ۹۷/۲٪					
منبع	DF	SS	MS	F	P
MWCNT%	۳	۱۲/۸	۱۲/۸	۴۵/۷۱	۰/۰۲
خطا	۱	۰/۵۶	۰/۲۸	-	-
مجموع	۴	۱۳/۳۶	-	-	-
S = ۰/۵۲۹ R-Sq = ۹۵/۸۱ R-Sq(adj) = ۹۳/۷۱					
میانگین داده‌ها ۹۹ انحراف استاندارد ۲/۱۱ احتمال تکرارپذیری آزمون ۹۴/۸۱٪					
منبع	DF	SS	MS	F	P
MWCNT%	۳	۰/۰۹۴۵	۰/۰۹۴۵	۴۱/۸۱	۰/۰۲۳
خطا	۱	۰/۰۰۴۵	۰/۰۰۲۲	-	-
مجموع	۴	۰/۰۹۹	-	-	-
S = ۰/۰۴۷۵ R-Sq = ۹۵/۴۴ R-Sq(adj) = ۹۳/۱۵					
میانگین داده‌ها ۰/۱۹۰۲ انحراف استاندارد ۰/۱۸۱۷ احتمال تکرارپذیری آزمون ۹۳/۸٪					

ساختار داخلی مواد است که افزایش نانولوله‌های کربن موجب تغییر ساختار داخلی مواد می‌شود [۴۱، ۴۲]. نانولوله‌های کربن از جمله نانوذراتی هستند که نسبت منظر بسیار زیادی دارند. بدین گونه، سطح بسیار زیادی از این نانوذرات در تماس با پلیمر پایه است. زمانی که پلیمر ذوب می‌شود، این ذرات به حالت جامد باقی می‌مانند. اصطکاک حاکم بر سطح جانبی این ذرات و پلیمر ذوب شده از جمله عوامل مهمی است که از سیالیت راحت جلوگیری می‌کند. بدین ترتیب با

نانولوله‌ها زمان کافی برای ته‌نشین شدن را ندارند و دارای پخش نسبتاً یکنواخت در داخل حلال هستند. مقایسه سه نمودار موجود در این شکل نیز نشان می‌دهد، نانولوله‌های کربن عاملی مؤثر بر جذب نور تابیده هستند، به نحوی که با افزایش درصد نانولوله‌ها مقدار شفافیت به شدت کاهش می‌یابد. نانولوله‌ها کاملاً تیره‌رنگ هستند که این مهم سبب جذب نور تابیده می‌شود. از سوی دیگر، این نانوذرات سطح ویژه بسیار قابل ملاحظه‌ای دارند که در جذب نور مؤثر است.

جدول ۹ نیز تحلیل واریانس یک‌طرفه داده‌های خواص مذاب را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، مقدار P-value‌های به دست آمده برای برافیت، مقدار جذب و مشخصه رنگ کوچک‌تر از ۰/۰۵ است. بدین ترتیب اثبات می‌شود، عامل نانولوله‌های کربن بر خواص نوری نانوکامپوزیت‌های مطالعه شده کاملاً مؤثر است.

### شاخص جریان مذاب

شکل ۱۲ اثر نانولوله‌های کربن بر شاخص جریان مذاب را نشان می‌دهد. براساس این شکل، با افزایش نانولوله‌های کربن شاخص جریان مذاب کاهش می‌یابد. این یافته در پژوهش‌های پیشین برای سایر مواد پلیمری و کامپوزیت‌ها نیز گزارش شده است [۳۶-۳۸]. حداقل شاخص جریان مذاب برای نانوکامپوزیت حاوی ۱/۵٪ نانولوله‌های کربن برابر ۶/۳ g/10min به دست آمده است. نانولوله‌های کربن ساختاری مشابه گرافیت دارند و در درصد‌های وزنی کم، مشابه گرافیت عمل می‌کنند. کاهش اصطکاک موجب کاهش شاخص جریان مذاب می‌شود که این پدیده را Ariffin و همکاران گزارش کرده‌اند [۳۹]. زمانی که درصد وزنی نانولوله‌ها در پلیمر پایه از حد مشخصی فراتر می‌رود، مقدار شاخص جریان مذاب شروع به کاهش می‌کند. تغییر وضعیت شاخص جریان مذاب از حالت افزایشی به کاهشی، به آستانه نفوذ مشهور است که در درصد مشخصی از نانولوله‌ها برای هر پلیمر قابل مشاهده است [۴۰]. به نظر می‌رسد، با توجه به نتایج به دست آمده در پلی‌متیل متاکریلات، آستانه نفوذ در درصد‌های کمتر از ۰/۵٪ اتفاق می‌افتد. کاهش شاخص جریان مذاب به‌طور عمده وابسته به وزن مولکولی و وزنی مختلف نانولوله‌ها.

جدول ۸- مقادیر  $A^*$ ،  $L^*$  و  $B^*$  برای نانوکامپوزیت‌ها با درصد‌های

درصد وزنی نانولوله‌ها	۰/۵	۱	۱/۵
$L^*$	۲۷/۲۲۵۲	۲۷/۳۹۷۴	۲۷/۴۵۲۶
$A^*$	-۰/۲۴۸۸	-۰/۲۱۶۲	-۰/۲۲۹۶
$B^*$	-۰/۸۲۵۵	-۰/۷۳۸۱	-۰/۸۹۷۷



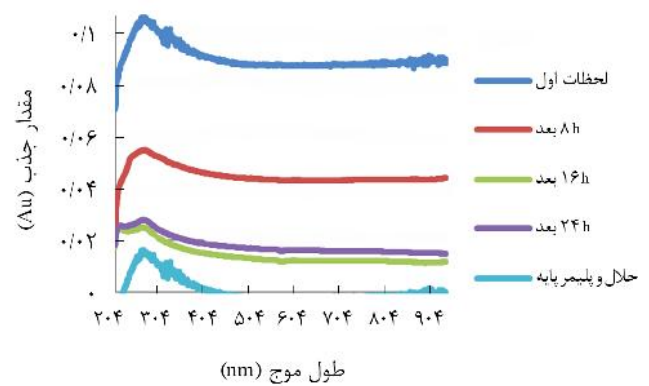
مواد، مدت زمان لازم برای پرشدن حفره قالب در شرایط یکسان، افزایش می‌یابد که این پدیده خواص قطعه تولیدی را پوشش می‌دهد. تحلیل واریانس یافته‌های شاخص جریان مذاب نیز در جدول ۹ آمده است. براساس نتایج به دست آمده از تحلیل آماری، در این مورد نیز عامل نانولوله‌های کربن عاملی غالب است.

### نتیجه گیری

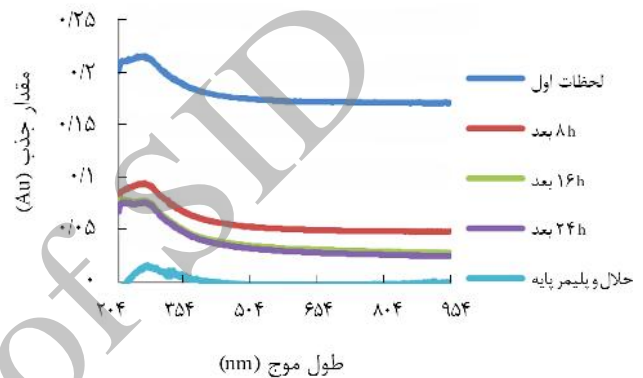
خواص مکانیکی نانوکامپوزیت ناهمسانگرد نانولوله‌های کربن- پلی‌متیل متاکریلات تولید شده به روش قالب‌گیری تزریقی در درصد‌های وزنی مختلف نانولوله‌های کربن در دو راستای تزریق و عمود بر آن به روش تجربی مطالعه شد. همچنین، اثر وجود نانولوله‌های کربن بر شاخص جریان مذاب و خواص نوری نانوکامپوزیت‌های تولید شده به روش تزریقی بررسی شد. به عنوان نتیجه کلی می‌توان بیان کرد، افزودن نانولوله‌های کربن به پلیمر پایه اثر مثبتی بر خواص کششی پلی‌متیل متاکریلات دارد و موجب بهبود مدول کشسانی، استحکام کششی و درصد ازدیاد طول و استحکام ضربه‌ای می‌شود، ولی، اثر قابل ذکری بر سختی ندارد. درباره جهت مطالعه نیز تنها برای درصد ازدیاد طول با قطعیت می‌توان گفت، وجود نانولوله‌ها و جهت‌گیری جزئی آن‌ها در راستای تزریق، سبب ایجاد تفاوت در نتایج، در دو جهت می‌شود. در سایر خواص مطالعه شده با توجه به جهت‌دار بودن خواص پلیمر خالص پس از تزریق با قطعیت نمی‌توان درباره جهت‌گیری نانولوله‌ها اظهار نظر کرد. آنچه روشن است، تغییر در جهت تزریق باعث تغییر در خواص نمونه‌ها شد. همچنین نتایج نشان داد، وابستگی شدید به راستا و ناهمسانگردی برای سختی بیشتر از سایر خواص است. کاهش براقیت سطحی و شاخص جریان مذاب با وجود نانولوله‌های کربن و نیز افزایش مقدار جذب نور مرئی از سایر نتایج مهم به دست آمده است.

### قدردانی

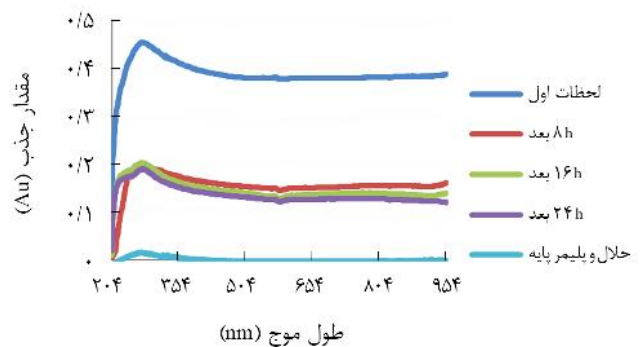
از همکاری و حمایت‌های بی‌دریغ مسئولان شرکت الوند کاریز و ستاد ویژه فناوری نانو قدردانی می‌شود.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۱۲- طیف‌های FTIR نانوکامپوزیت حاوی مقادیر وزنی مختلف از نانولوله‌های کربن: (الف) ۰/۵٪، (ب) ۱٪ و (ج) ۱/۵٪.

چسبیدن نانولوله‌ها به مولکول‌ها و زنجیرهای پلیمری در حالت مذاب، از مقدار شاخص جریان مذاب کاسته می‌شود [۳۶،۳۷]. کاهش شاخص جریان مذاب معیاری برای کاهش گرانیوی است. با کاهش گرانیوی

## مراجع

- Khezri K., Haddadi-Asl V., and Roghani-Mamaqani H., Synthesis of Polystyrene/MCM41 Nanocomposites through AGET ATRP and ARGET ATRP, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, (Persian) **28**, 243-255, 2015.
- Khademian M., Eisazadeh H., Ghorbani M., and Shakeri A., Colloidal Preparation of Polyaniline-Poly(vinyl alcohol)-SiO<sub>2</sub> Nanocomposite and Study of its Anti-corrosive Properties, *J. Polym. Sci. Technol.*, (Persian) **28**, 39-46, 2015.
- Bagherian A., Azizollah Nodehi M., and Atai M., Properties of Nitrile Rubber/Clay Nanocomposites Prepared by In-Situ Emulsifier-free Emulsion Polymerization, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, (Persian) **28**, 233-242, 2015.
- Abu-Abdeen M., Static and Dynamic Mechanical Properties of Poly(vinyl chloride) Loaded with Aluminum Oxide Nanopowder, *Mater. Design*, **33**, 523-528, 2012.
- Thostenson E.T., Li C., and Chou T.W., Nanocomposites in Context, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 491-516, 2005.
- Thostenson E.T., Ren Z., and Chou T.W., Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and Their Composites: A Review, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 1899-1912, 2001.
- Yu M.F., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F., and Ruoff R.S., Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes under Tensile Load, *Science*, **287**, 637-640, 2000.
- Atai M. and Migati H., Characterization and Synthesis of Denture base Polymer, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, **14**, 11-17, 2001.
- Soltani Alkuh M., Navid Famili M.H., and Moeini M.H., The Effect of Foaming Process on the Radar Absorbing Properties of PMMA/MWCNT Composites, *J. Polym. Sci. Technol.*, (Persian) **28**, 189-195, 2015.
- Abbasi S., Carreau P.J., and Derdouri A., Flow Induced Orientation of Multiwalled Carbon Nanotubes in Polycarbonate Nanocomposites: Rheology, Conductivity and Mechanical Properties, *Polymer*, **51**, 922-935, 2010.
- Ghose S., Watson K.A., Working D.C., Connell J.W., Smith J., and Sun Y., Thermal Conductivity of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer/Nanofiller Blends, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 1843-1853, 2008.
- Mahmoodi M., Electrical, Thermal, and Machining Behavior of Injection Moulded Polymeric CNT Nanocomposites, Calgary University, September 2013.
- Sen R., Zhao B., Perea D., Itkis M.E., Hu H., Love J., Bekyarova E., and Haddon R.C., Preparation of Single-Walled Carbon Nanotube Reinforced Polystyrene and Polyurethane Nanofibers and Membranes by Electrospinning, *Nano Letters*, **4**, 459-464, 2004.
- Gorga R.E. and Cohen R.E., Toughness Enhancements in Poly(methyl methacrylate) by Addition of Oriented Multiwalled Carbon Nanotubes, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **42**, 2690-2702, 2004.
- Lee W.J., Lee S.E., and Kim C.G., The Mechanical Properties of MWNT/PMMA Nanocomposites Fabricated by Modified Injection Molding, *Compos. Struct.*, **76**, 406-410, 2006.
- Mathur R.B., Pande S., Singh B.P., and Dham T.L., Electrical and Mechanical Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes Reinforced PMMA and PS Composites, *Polym. Compos.*, **29**, 717-727, 2008.
- Abbasi S., Carreau P.J., and Derdouri A., Flow Induced Orientation of Multiwalled Carbon Nanotubes in Polycarbonate Nanocomposites: Rheology, Conductivity and Mechanical Properties, *Polymer*, **51**, 922-935, 2010.
- Choong G.Y.H., Lew C.Y., Focatiis D., and Antonio D.S., Role of Processing History on the Mechanical and Electrical Behavior of Melt-Compounded Polycarbonate-Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 40-48, 2015.
- Villmow T., Potschke P., Pegel S., Haussler L., and Kretschmar B., Influence of Twin-Screw Extrusion Conditions on the Dispersion of Multi-Walled Carbon Nanotubes in a Poly(lactic acid) Matrix, *Polymer*, **49**, 3500-3509, 2008.
- Andrews R., Jacques D., Qian D., and Rantell T., Multi-wall Carbon Nanotubes: Synthesis and Application, *Accounts Chem. Res.*, **35**, 1008-1017, 2002.
- Krause B., Potschke P., and Haubler L., Influence of Small Scale Melt Mixing Conditions on Electrical Resistivity of Carbon Nanotube-Polyamide Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 1505-1515, 2009.
- Alig I., Potschke P., Lellinger D., Skipa T., Pegel S., Kasaliwal G.R., and Villmow T., Establishment, Morphology and Properties of Carbon Nanotube Networks in Polymer Melts,

- Polymer*, **53**, 4-28, 2012.
23. Mahmoodi M., Arjmand M., Sundararaj U., and Park S., The Electrical Conductivity and Electromagnetic Interference Shielding of Injection Molded Multi-Walled Carbon Nanotube/Polystyrene Composites, *Carbon*, **50**, 1455-1464, 2010.
  24. Choudhury I. and Chuan P., Experimental Evaluation of Laser Cut Quality of Glass Fibre Reinforced Plastic Composite, *Optic. Lasers. Eng.*, **51**, 1125-1132, 2013.
  25. Ghavidel A.K., Azdast T., Shabgard M.R., Navidfar A., and Shishavan S.M., Effect of Carbon Nanotubes on Laser Cutting of Multi-Walled Carbon Nanotubes/Poly Methyl Methacrylate Nanocomposites, *Optics Laser Technol.*, **67**, 119-124, 2015.
  26. Shiva M., Hadadi A.H., Nakhaei A., and Varasteh H., Study of Abrasion of Rubber Materials by Experimental Design, Response Surface and Artificial Neural Network Modeling, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, (persian) **28**, 197-209, 2015.
  27. Abbasi S., Rheology, Properties and Microstructure Development of Polymer/Carbon Nanotube Composites in Microinjection Molding Process, École Polytechnique de Montréal, December 2009.
  28. Lourie O. and Wagner H., Evaluation of Young's Modulus of Carbon Nanotubes by Micro-Raman Spectroscopy, *J. Mater. Res.*, **13**, 2418-2422, 1998.
  29. Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., and Gun'ko Y.K., Small but Strong: A Review of the Mechanical Properties of Carbon Nanotube-Polymer Composites, *Carbon*, **44**, 1624-1652, 2006.
  30. Manchado M.L., Valentini L., Biagiotti J., and Kenny J., Thermal and Mechanical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes-Polypropylene Composites Prepared by Melt Processing, *Carbon*, **43**, 1499-1505, 2005.
  31. Shishavan S.M., Azdast T., and Ahmadi S.R., Investigation of the Effect of Nanoclay and Processing Parameters on the Tensile Strength and Hardness of Injection Molded Acrylonitrile Butadiene Styrene-Organoclay Nanocomposites, *Mater. Design.*, **58**, 527-534, 2014.
  32. Fujiyama M. and Wakino T., Structures and Properties of Injection Moldings of Crystallization Nucleator-Added Polypropylenes. I. Structure-Property Relationships, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2739-2747, 1991.
  33. Mahmoodi M., Lee Y.H., Mohamad A., and Park S.S., Effect of Flow Induced Alignment on the Thermal Conductivity of Injection Molded Carbon Nanotube-Filled Polystyrene Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, **55**, 753-762, 2014.
  34. Al-Saleh M.H. and Sundararaj U., A Review of Vapor Grown Carbon Nanofiber/Polymer Conductive Composites, *Carbon*, **47**, 2-22, 2009.
  35. Alizadeh N., Safi M., and Yousefi A.A., PMMA/CB and PMMA/MWCNTs Nanocomposites: Assessments through Optical Behavior, *Iran. J. Sci. Technol.*, (Persian) **25**, 255-263, 2012.
  36. Hobbie E. and Fry D., Rheology of Concentrated Carbon Nanotube Suspensions, *J. Chem. Phys.*, **126**, 124907, 2007.
  37. Lee S.H., Kim M.W., Kim S.H., and Youn J.R., Rheological and Electrical Properties of Polypropylene/MWCNT Composites Prepared with MWCNT Masterbatch Chips, *Eur. Polym. J.*, **44**, 1620-1630, 2008.
  38. Soltanzadeh M., Salari F., Shelesh-Nezhad K., and Mohsenzadeh R., Experimental Studies on Mechanical Properties and Thermal Behavior of Polyoxymethylene/CaCO<sub>3</sub> Nanocomposites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, (Persian) **27**, 51-62, 2014.
  39. Ariffin A., Jikan S., Samsudin M., Ariff Z., and Ishak Z., Melt Elasticity Phenomenon of Multicomponent (Talc and Calcium Carbonate) Filled Polypropylene, *J. Reinforced Plast. Compos.*, **25**, 913-923, 2006.
  40. Teng C.C., Ma C.M., Huang Y.W., Yuen S.M., Weng C.C., Chen C.H., and Su S.F., Effect of MWCNT Content on Rheological and Dynamic Mechanical Properties of Multi-walled Carbon Nanotube/Polypropylene Composites, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact.*, **39**, 1869-1875, 2008.
  41. Rocha M.C., Coutinho F.M., and Balke S.T., A Study of Polypropylene Peroxide Promoted Degradation, *Polym. Test.*, **14**, 369-380, 1995.
  42. Lu J.Z., Wu Q., Negulescu I.I., and Chen Y., The Influences of Fiber Feature and Polymer Melt Index on Mechanical Properties of Sugarcane Fiber/Polymer Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 5607-5619, 2006.