

# مطالعه رفتار مکانیکی - حرارتی نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن تقویت شده با نانولوله‌های کربنی

ناصر کردانی<sup>۱</sup>، عبدالحسین فریدون<sup>۲</sup> و سیف‌الدین... سعدالدین<sup>۳</sup> مرتضی قربانزاده آهنگری<sup>۴</sup>

دانشکده مهندسی مکانیک

دانشگاه سمنان

دانشکده مهندسی مکانیک

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد سمنان

(تاریخ دریافت: ۸۷/۴/۱۷ تاریخ پذیرش: ۸۹/۱۲/۱۴)

## چکیده

در این تحقیق، نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن نانولوله‌های کربنی تک‌جداره از طریق اختلاط مذاب پلی‌پروپیلن و نانولوله‌های کربنی تک‌جداره تهیه شد. خواص مکانیکی و میرایشی نانوکامپوزیت‌ها به ترتیب با آزمون کشش و آنالیز حرارتی دینامیکی مکانیکی انجام شد. نتایج حاصله نشان داد که نانولوله‌های کربنی موجب افزایش ۸۲٪ در مدول کششی و ۲۷٪ در استحکام تسلیم می‌شود. آنالیز حرارتی دینامیکی مکانیکی نشان داد که میزان میرایش با افزایش دما و مقدار نانولوله‌های کربنی تقریباً بدون تغییر است. به علاوه، مدول ذخیره نیز همان روند مدول کششی را اثبات می‌کند. رفتار ساختاری بلورها، سرعت رشد گویچه‌ها و پایداری حرارتی نانوکامپوزیت‌ها به ترتیب با الگوی پراش زاویه پهن X-ray، میکروسکوپ نوری پلاریزه و جرم‌سنج حرارتی آزمایش شد. داده‌های حاصل از الگوی پراش زاویه پهن X-ray نشان داد که در نمونه‌های آرام سرد شده اندازه بلورها کاهش ولی در سرعت بالای سرد کردن خلاف این نتایج بدست می‌آید. مطالعات انجام شده در تعیین پایداری نانوکامپوزیت‌ها نشان داد که دمای شروع تخریب، تنها با افزودن ۲٪ وزنی نانولوله‌های کربنی به زمینه پلیمری در مقایسه با پلی‌پروپیلن خالص، رشدی معادل ۸۲ درجه سانتی‌گراد خواهد داشت.

**واژه‌های کلیدی:** نانوکامپوزیت، نانولوله‌های کربنی تک‌جداره، مدول کششی و ذخیره

## Investigation of Mechanical and Thermal Behavior of Reinforced Polypropylene with Single Walled Carbon Nanotube

N. Kordani, A. Fereidoon, and S. Sadoddin

Mech. Eng. Dep't.

Semnan Univ.

M. Ghorbanzadeh Ahangari

Mech. Eng. Dep't.

Islamic Azad Univ., Semnan Branch

(Received: 7 July 2008, Accepted: 5 March 2011)

### ABSTRACT

In this work, polypropylene/single walled carbon nanotube nanocomposites were prepared with melt mixing method. Mechanical and damping behaviors of nanocomposites were investigated by tensile test and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), respectively. Experimental results showed that carbon nanotube causes tensile modulus to increase about 82% and yield strength about 27%. DMTA test showed that damping do not change with increasing temperature and amount of carbon nanotubes. Also storage modulus had the same behavior as tensile modulus. The behavior of crystals structure, spherulites growth rate, and thermal stability of nanocomposite were investigated with wide-angle X-ray diffraction, Polarize Light Microscope, and Thermal Gravitation(TG), respectively. X-ray diffraction test showed that for slow cooling specimen, size of crystal decreases, but for fast cooling specimen, it increases. Studies in stability of nanocomposite showed that temperature destruction was increased about 82°C even with 2% weight fraction nanotubes in compare with pure polypropylene.

**Keywords:** Nanocomposite, Single Walled Carbon Nanotube, Tensile and Storage modulus

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد: Naser.kordani@gmail.com

۲- دانشیار(نویسنده پاسخگو): ab.fereidoon@gmail.com

۳- استادیار: s\_sadodin@iust.ac.ir

۴- دانشجوی دکتری: ghorbanzadeh.morteza@gmail.com

## ۱- مقدمه

هواپیماهای جدید تجاری نیز استفاده از نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با نانولوله کربنی در حال افزایش است. هدف این تحقیق بررسی میزان افزایش خواص مکانیکی با دو شیوه آزمایشگاهی و تئوری می‌باشد. میرایش و پایداری حرارتی با افزایش میزان نانولوله‌های کربنی در زمینه پلیمری بررسی گردیده است. به علاوه اثر سرعت سرد کردن از حالت مذاب بر ساختار و اندازه بلورهای پلی پروپیلن مورد مطالعه قرار گرفته و در پایان اثر نانولوله کربنی بر سرعت رشد و مورفولوژی گویچه‌ها مطالعه گردیده است.

## ۲- تجهیزات و چگونگی آزمایش‌ها

مشخصات مواد و تجهیزات مورد استفاده و فرآیندهای آماده‌سازی و نحوه انجام آزمایش‌ها به صورت زیر می‌باشد:

## الف- مواد

پلی پروپیلن ایزوتاکتیک از مجتمع پتروشیمی بندر امام خمینی خریداری شده است. نمونه تجاری آن Poliran PI0800 با شاخص جریان مذاب 8 gr/10min می‌باشد. نانولوله‌های کربنی تک‌جداره مورد استفاده تولید شده توسط روش رسوب بخارات شیمیایی با منبع کربنی متان و کاتالیست‌های فلزی مولیبدن و کبالت از پژوهشگاه صنعت نفت ایران خریداری شده است. دمای فراورش این نانولوله‌ها بین ۸۰۰ تا ۱,۰۰۰ درجه سانتی‌گراد بوده است. نانولوله‌های مزبور توسط اسید کلریدریک و آب مقطر شستشو داده شده و درصد خلوص نهایی آن بالای ۹۰ درصد می‌باشد. محدوده قطر بین ۴-۱ نانومتر و حداکثر طول مشاهده شده آن ۱۰ میکرومتر از طرف سازنده گزارش شده است.

## ب- اختلاط پلی پروپیلن و نانولوله‌های کربنی

برای آماده‌سازی نانوکامپوزیت، پلی پروپیلن و نانولوله‌های کربنی تک‌جداره در یک کوره خلا به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شده‌اند تا تمامی رطوبت احتمالی در سطوح آنها از بین برود. گرانول‌های پلی پروپیلن و مقادیر مختلف از نانولوله‌های کربنی تک‌جداره در یک بشر به صورت خشک با هم مخلوط شده‌اند. اختلاط مذاب در یک مخلوط‌کن داخلی (Haake Rheomixer 600/610) مجهز به تیغه‌های دوگانه رولی انجام شده است. اختلاط در دمای ۱۸۰

پلی پروپیلن ماده‌ای سبک از خانواده پلی‌اولفین‌ها است که در حجم بسیار زیاد و به‌طور تجاری تولید می‌شود. بلورینگی زیاد پلی پروپیلن به این ماده استحکام زیاد، سفتی و سختی می‌بخشد [۱،۲]. پلی پروپیلن عملاً از تنش‌های محیطی ترک نمی‌خورد، اما این پلیمر بطور ذاتی در برابر تخریب گرمایی پایداری کمتری نسبت به دیگر اولفین‌ها چون پلی اتیلن دارد. بنابراین پلی پروپیلن به علت کاربری آسان، قیمت و جرم مخصوص کم، کاربرد فراوانی در اتومبیل‌سازی برای قطعاتی چون ضربه‌گیرها، پنجره‌ها، جای صندلی عقب، دریچه‌های هوا و بخاری داشته و در تولید لوله‌های انتقال آب، نفت خام، گاز تحت فشار و لوله‌های زیرزمینی نیز کاربرد دارد [۳].

در سال ۱۹۸۵ با کشف ساختار باکی بال (C<sub>60</sub>) تحقیقات جدیدی در زمینه مواد کربنی آغاز شد. در پی کشف باکی بال نانولوله کربنی در سال ۱۹۹۱ توسط ایجیما کشف شد. بررسی‌های تئوریک و آزمایشگاهی، خواص فوق‌العاده حرارتی، مکانیکی و الکترونیکی این ماده را نشان داده است [۵،۴]. تنها نانولوله‌های کربنی هستند که مدول یانگ آنها در محدوده‌های بین ۲-۱ ترا پاسکال و استحکام کششی آنها نیز بین ۱۰۰-۳۷ گیگا پاسکال می‌باشد [۶]. اتصالات بسیار قوی شیمیایی بین اتمهای کربن سبب این خواص مکانیکی است. این اتصالات غیرقطبی ناهمسان که پیوند سیگما نامیده می‌شوند در اثر هیبریداسیون SP<sup>2</sup> اوربیتال‌های الکترونی در ساختار اتم کربن تشکیل می‌شوند.

خواص الکتریکی، حرارتی و مکانیکی کامپوزیت‌های سنتی به‌طور وسیعی بررسی شده است، اما اخیراً به‌علت خواص منحصر به فرد نانولوله‌ها، از آنها برای بهبود خواص پلیمرهایی مانند اپوکسی، پلی استایرن و پلی‌متیل‌متاکریلیت استفاده شده است. با استفاده از این نانولوله‌ها در پلیمرها در مقایسه با دیگر پرکننده‌هایی مانند الیاف شیشه سبکی، سفتی، استحکام و پایداری حرارتی بالاتری ایجاد می‌کند. در کاربردهای هوا فضا ساختارهای سبک وزن ترجیحاً مورد نیاز هستند. قسمتهای عمده شاتل فضایی آمریکا از پلیمرهای تقویت شده با نانولوله‌های کربنی تشکیل شده است. در اتومبیل‌سازی توپوتا در تسمه‌ها و ضربه‌گیرها از پلیمرهای تقویت شده با نانولوله‌های کربنی استفاده شده است. در

۱۰۰ میلی آمپر عمل می‌کند، تا ساختار کریستالی نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/نانولوله‌های کربنی تک‌جداره تعیین گردد. اسکن حاصله از دستگاه در محدوده ۲۰ از ۱۰ تا ۳۰ درجه با گام‌های ۰/۲ درجه ثبت می‌شود. زمان شمارش دستگاه یک ثانیه به ازای هر گام می‌باشد. نمونه‌ها در تست X-ray از نمونه‌های آرام و سریع سرد شده می‌باشند.

پایداری حرارتی پلی‌پروپیلن و نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/نانولوله‌های کربنی تک‌جداره توسط جرم‌سنج حرارتی و با استفاده از دستگاه PL STA (Polymerlaboratories, UK) انجام گردید. تمام نمونه‌ها دارای وزنی در حدود ۱۶۴۰ mg  $\pm 0.1/5$  می‌باشند. که با سرعت  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  از دمای اتاق تا دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر نیتروژن حرارت‌دهی شدند.

بررسی در مورد مورفولوژی گویچه‌ها در پلی‌پروپیلن و نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/نانولوله‌های کربنی تک‌جداره و اندازه‌گیری سرعت رشد شعاعی به‌عنوان تابعی از دما با استفاده از میکروسکوپ نوری پلاریزه Carl Zeiss Jenapol (Germany) انجام شد. صفحه داغ و کنترلر دمایی مورد استفاده، دستگاه Linkam (England) بوده که کنترلر دمایی آن به صفحه داغ میکروسکوپ وصل می‌شود. یک دوربین تلویزیونی و یک ثبت کننده ویدئویی نیز برای ضبط نحوه رشد گویچه‌ها به سیستم وصل شده است.

تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری با استفاده از دستگاه Philips CM-200TEM به‌دست آمده است. شتاب ولتاژ این دستگاه ۱۲۰ کیلو ولت است که با توجه به آن می‌توان ساختار نانو مقیاس نانولوله‌های کربنی و نانوکامپوزیت مربوطه را مشاهده کرد. بخش‌های فوق باریک از نانوکامپوزیت پلی پروپیلن/نانولوله‌های کربنی تک دیواره را می‌توان با استفاده از این میکروسکوپ مشاهده کرد. برای آماده‌سازی نمونه نانوکامپوزیت را باید در رزین آرا‌الدیت قرار داد تا قابل برش گردد، سپس با تیغه الماس آن را الترامیکروتومی کرد. ضخامت نمونه‌ها در حدود ۴۰ تا ۸۰ نانومتر است. برای مشاهده نانولوله‌های کربنی نیز نمونه پودری در الکل اتانول سونیکیت شده سپس قطره‌ای از محلول حاصل، بر روی گرید مسی پوشش داده شده با کربن ریخته شده زیر میکروسکوپ قرار می‌گیرد.

درجه سانتی‌گراد با دور موتور ۱۲۰ دور بر دقیقه و مدت زمان اختلاط ۱۰ دقیقه انجام گردیده است. ورقه‌های نانوکامپوزیت با پرس کردن مخلوط نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/نانولوله‌های کربنی تک‌جداره بین دو ورقه تغلونی در پرس هیدرولیک (Toyoseiki Mini Test) تولید شده‌اند. در فرآیند پرس، توسط دو صفحه داغ بالایی و پایینی، دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد برای حدود ۱۰ دقیقه و فشاری در حدود ۱۰ مگاپاسکال بر روی نانوکامپوزیت اعمال شده‌اند. صفحات آماده شده به دو روش سرد می‌شوند. یک روش سرمایش آرام است که با سرد کردن در درون خود دستگاه پرس انجام گردید. در این روش گرم کننده‌های پرس خاموش شده و به نمونه اجازه داده شد که در دمای اتاق به آرامی در مدت زمانی در حدود ۵ ساعت و تحت فشار ۱۰ مگاپاسکال سرد شود (نمونه آرام سرد شده). در روش دیگر نمونه در مخلوط آب و یخ به سرعت سرد می‌شود (نمونه سریع سرد شده).

### ج- آنالیز دستگاهی

تست کشش در دمای اتاق و با استفاده از دستگاه MTS مدل 10/M انجام شد. نمونه‌های مورد استفاده به صورت دمبل پانچ شدند به طوری که عرض قسمت باریک نمونه ۶ mm و طول نمونه بدون در نظر گرفتن دو سر دمبل ۳۶ mm و طول کلی نمونه در حدود ۷۶ mm بوده است. تست کشش با سرعت ۵۰ mm/min انجام شد. مدول کششی، استحکام تسلیم و میزان کشیدگی تا نقطه شکست برای بارگذاری‌های مختلف از نانولوله‌های کربنی در نانوکامپوزیت اندازه‌گیری شد. برای هر نمونه ۱۰ بار تست انجام گرفت تا میانگین و انحراف معیار برای آنها تعیین گردد.

آنالیز حرارتی، دینامیکی و مکانیکی (DMTA) بر روی نمونه‌های مستطیل شکل با استفاده از دستگاه Tritec 2000 (UK, Triton technology) DMA انجام شد. تست در فرکانس ۱ هرتز و در محدوده دمایی از ۱۲۰- درجه تا ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت گرمادهی  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  صورت گرفت.

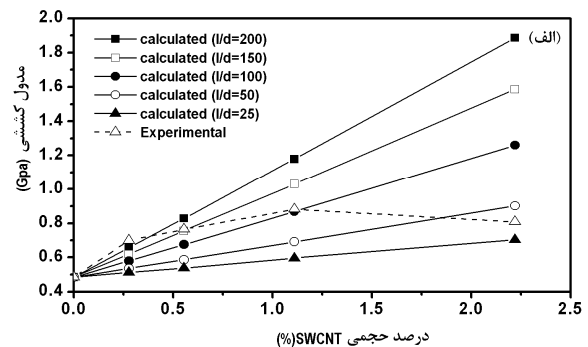
مطالعات پراش زاویه پهن X-ray با استفاده از پراش‌سنج Siemense D500 (Germany) با منبع تابشی CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ ) انجام شد. دستگاه تحت شرایط ۴۰ کیلوولت و

### ۳- نتایج آزمایش‌ها

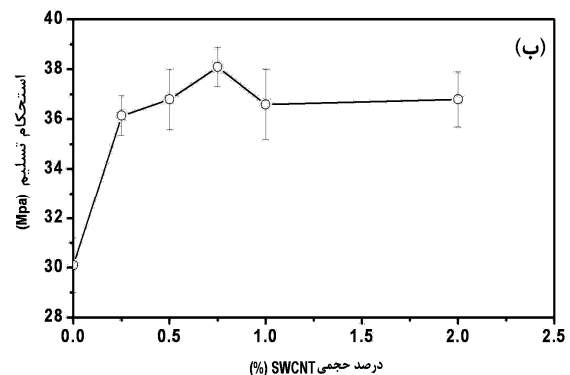
نتایج آزمون‌های کشش، پایداری حرارتی، اثر نانولوله کربنی و پارامترهای تبلور و سرعت رشد گویچه‌ها به صورت زیر می‌باشد:

#### الف- آزمون کشش

آزمون کشش برای ارزیابی تأثیر نانولوله‌های کربنی بر روی خواص مکانیکی پلی‌پروپیلن و نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن نانولوله‌های کربنی تک‌جداره انجام شد. نتایج این آزمون در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل (۱-الف): مدول استحکام پلی‌پروپیلن و نانو کامپوزیت پلی‌پروپیلن/ نانولوله‌های کربنی به‌عنوان تابعی از کسر حجمی نانولوله‌های کربنی به‌دست آمده از معادلات هالپین-تسای در نسبت منظرهای مختلف در مقایسه با داده‌های تجربی.



شکل (۱-ب): استحکام تسلیم برای نانوکامپوزیت با درصد‌های وزنی مختلف نانولوله‌های کربنی.

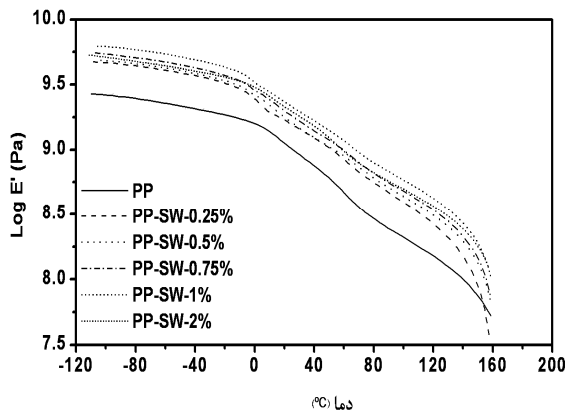
تک‌جداره در زمینه پلیمری نشان می‌دهد که مدول کششی افزایش خواهد یافت. این افزایش از حدود ۴۸۴/۸ MPa به ۸۸۱/۸ MPa و افزایش استحکام تسلیم نیز از ۳۰/۱ MPa به ۳۸/۱ MPa می‌باشد. در واقع در مدول کششی حدود ۰/۸۲٪ استحکام تسلیم نیز حدود ۰/۲۷٪ بهبود حاصل می‌شود. همچنین افزایش طول در نقطه شکست به‌طور محسوسی در نانوکامپوزیت نسبت به پلیمر خالص کاهش می‌یابد و این کاهش از ۱۲۰۰ به ۱۵ درصد است. بهبود مدول کششی و استحکام تسلیم در نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/ نانولوله‌های کربنی تک‌جداره مربوط به سختی ذاتی نانولوله‌های کربنی تک‌جداره است. بهبود خواص فوق به کیفیت توزیع نانولوله‌ها و چسبندگی بین زمینه و نانولوله‌ها برمی‌گردد [۹-۷]. در ضمن شایان ذکر است که افزایش میزان بیشتری از نانولوله‌های کربنی تک‌جداره در نانوکامپوزیت بیش از ۱٪ یا ۰/۷۵٪ باعث کاهش مدول کششی و استحکام تسلیم می‌شود. این کاهش در استحکام تسلیم و مدول کششی به‌دلیل نیروهای واندروالسی ذاتی بین نانولوله‌های کربنی تک‌جداره است که به‌سادگی سبب انبوه شدن و ایجاد کلوخگی این نانولوله‌ها در زمینه پلیمری می‌گردد و این خود دلیل بسیار مناسبی برای ایجاد ترک و شکست در زمینه پلی‌پروپیلن و کاهش نیروهای چسبندگی بین نانولوله‌های کربنی و ماتریس پلیمری می‌باشد. بنابر این، میزان کاهش توان کشیدگی تا نقطه شکست حتی با افزایش ۰/۲۵٪ وزنی از نانولوله‌های کربنی نیز به همین نکته باز می‌گردد. این کاهش حتی ممکن است به دلیل عدم قطبیت نانولوله‌های کربنی و ماتریس پلیمری پلی‌پروپیلن باشد. در ضمن ایجاد نقص در این نانوکامپوزیت‌ها می‌تواند به‌دلیل حضور نانولوله‌های کربنی به‌عنوان یک ناخالصی در زمینه پلیمری باشد. برای توزیع تصادفی نانولوله‌های کربنی در ماتریس پلیمری، مدل هالپین-تسای اصلاح شده برای پیشگویی مدول کششی نانوکامپوزیت قابل استفاده می‌باشد. میزان مدول کششی نانوکامپوزیت (EC) با استفاده از معادلات زیر محاسبه می‌شود [۱۱، ۱۰]:

$$E_C = E_M \left[ \frac{3}{8} \frac{1 + 2(l_{CNT} / d_{CNT}) \eta_L V_{CNT}}{1 - \eta_L V_{CNT}} + \frac{5}{8} \frac{1 + 2\eta_T V_{CNT}}{1 - \eta_T V_{CNT}} \right], \quad (1)$$

$$\eta_L = \frac{(E_{CNT} / E_M) - 1}{(E_{CNT} / E_M) + 2(l_{CNT} / d_{NF})}, \quad (2)$$

آنالیز نتایج حاصله از تست خواص مکانیکی، اطلاعاتی در مورد تأثیر درصد‌های مختلف نانولوله‌های کربنی موجود در نانوکامپوزیت به‌دست می‌دهد. مشارکت نانولوله‌های کربنی

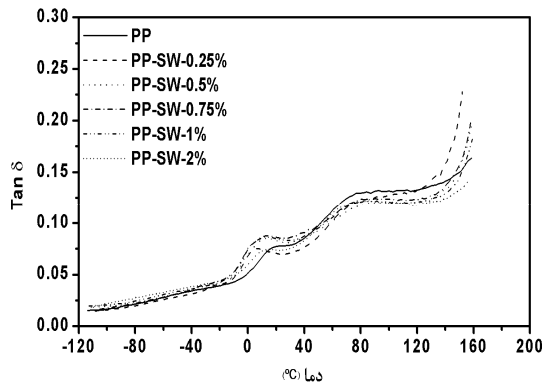
است که در دماهای بالاتر، مدول ذخیره کمتر تحت تأثیر میزان نانولوله‌های کربنی در زمینه است.



شکل (۲): مدول ذخیره پلی پروپیلن و نانو کامپوزیت پلی پروپیلن/نانولوله کربنی به عنوان تابعی از دما.

جدول (۱): وابستگی دمای مدول ذخیره برای پلی پروپیلن و نانوکامپوزیت پلی پروپیلن/نانولوله‌های کربنی.

نمونه	E' (GPa)					
	-۱۰۰	-۶۰	-۲۰	۲۵	۶۰	۱۰۰
PP	۰/۲۱	۰/۴۷	۱/۰	۱/۹	۲/۳	۲/۶
PP-SW-0.25%	۰/۳۹	۰/۸۴	۱/۶	۳/۳	۴/۱	۴/۷
PP-SW-0.5%	۰/۴۴	۰/۹۰	۱/۷	۳/۴	۴/۲	۴/۹
PP-SW-0.75%	۰/۴۸	۰/۹۹	۱/۸	۳/۷	۴/۷	۵/۴
PP-SW-1%	۰/۵۹	۱/۲۰	۲/۱	۴/۳	۵/۴	۶/۲
PP-SW-2%	۰/۴۸	۰/۹۶	۲/۰	۳/۶	۴/۴	۵/۳



شکل (۳): ترموگراف حرارتی دینامیکی مکانیکی

پلی پروپیلن و نانوکامپوزیت پلی پروپیلن/نانولوله کربنی به عنوان تابعی از دما.

$$\eta_T = \frac{(E_{CNT} / E_M) - 1}{(E_{CNT} / E_M) + 2}, \quad (3)$$

که در آن،  $E_{CNT}$ ،  $E_c$  و  $E_M$  مدول کششی نانوکامپوزیت، نانولوله‌های کربنی و ماتریس پلیمری می‌باشند.  $d_{CNT}$  و  $l_{CNT}$  و  $V_{CNT}$  بیانگر طول، قطر و کسر حجمی نانولوله‌های کربنی تک‌جداره می‌باشند. در ضمن  $l_{CNT} / d_{CNT}$  به عنوان نسبت منظر نانولوله‌های کربنی در نظر گرفته می‌شود. کسر حجمی نانولوله‌های کربنی از رابطه زیر به دست می‌آید [۱۲]:

$$V_{CNT} = \frac{w \times \rho_m}{w \times \rho_m + \rho_{CNT}(1-w)}, \quad (4)$$

که در آن،  $\rho_m$  و  $\rho_{CNT}$  و  $w$  به ترتیب چگالی ماتریس و چگالی نانولوله‌های کربنی تک‌جداره و کسر وزنی نانولوله‌های کربنی تک‌جداره می‌باشد.

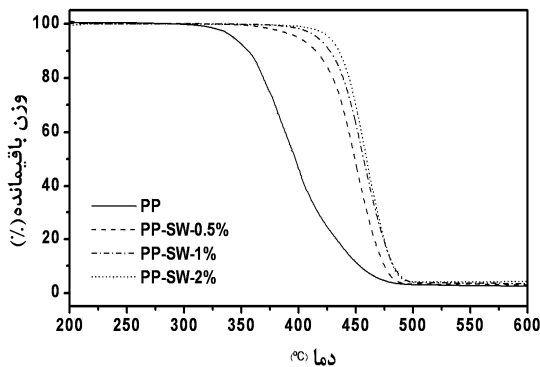
شکل ۱- الف مدول کششی محاسبه شده با توجه به فرمول‌های فوق و داده‌های تجربی به دست آمده از نسبت منظرهای مختلف را نشان می‌دهد. گراف حاصل نشان می‌دهد با توجه به افزایش مقدار غلظت نانولوله‌های کربنی، مدول کششی تجربی مطابق با کاهش نسبت منظر است. در ضمن هر چه غلظت نانولوله‌های کربنی افزایش یابد، میزان کلوخگی آنها نیز افزایش می‌یابد.

آنالیز حرارتی دینامیکی مکانیکی برای مطالعه تأثیر نانولوله‌های کربنی بر روی مدول ذخیره ( $E'$ ) نانوکامپوزیت پلی پروپیلن/نانولوله کربنی استفاده می‌گردد. شکل ۲ منحنی مدول ذخیره این نانوکامپوزیت‌ها را نشان می‌دهد. از این نمودارها دو نتیجه حاصل می‌شود:

۱- مدول ذخیره نانوکامپوزیت‌ها به طور واضح با افزایش دما کاهش می‌یابد و  
 ۲- همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش میزان نانولوله‌های کربنی در دمای اتاق، مدول ذخیره همانند مدول یانگ نانوکامپوزیت‌ها افزایش می‌یابد. در دماهای پایین، پلی پروپیلن و نانوکامپوزیت‌هایی که از آن ساخته می‌شود، در شرایط شیشه‌ای هستند. بنابراین زنجیره‌های پلیمری آن ثابت می‌مانند که این خاصیت می‌تواند منجر به افزایش ذاتی  $E'$  شود.

در جدول ۱ ارزش  $E'$  برای پلی پروپیلن خالص و نانوکامپوزیت‌های حاصل از آن در دماهای مختلف خلاصه شده است. آشکار

آن وجود گازهای فراری باشد که به آسانی تحت حرارت تبخیر می‌شوند [۱۵].



شکل (۴): ترموگراف آنالیز جرم‌سنجی حرارتی برای پلی‌پروپیلن و نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/نانولوله‌های کربنی در محیط نیتروژن.

جدول (۲): ارتباط بین بارگذاری‌های مختلف نانولوله‌های

کربنی و دما مطابق با کاهش وزنی‌های متفاوت.

نمونه	دما (°C)					
	%۵	%۲۵	%۵۰	%۷۵	%۹۵	%۱۰۰
PP	۴۹۷/۶	۴۷۲/۴	۴۲۴/۲	۳۹۷/۲	۳۷۴/۶	۳۴۳/۱
PP-SW-0.5%	۵۰۲/۳	۴۸۳/۶	۴۶۲/۶	۴۴۹/۱	۴۳۴/۴	۳۹۹/۵
PP-SW-1%	۵۰۶/۹	۴۹۲/۶	۴۷۰/۶	۴۵۶/۸	۴۴۲/۶	۴۱۶/۱
PP-SW-2%	۵۰۲/۹	۴۹۱/۴	۴۷۱/۶	۴۵۹/۳	۴۴۷/۲	۴۲۶/۵

ج- اثر نانولوله کربنی روی تبلور و پارامترهای بلور

پلی‌پروپیلن، پلیمری نیمه‌بلوری می‌باشد و دارای چهار فاز بلوری تعریف شده می‌باشد: فرم مونوکلینیک ( $\alpha$ )، فرم هگزاگونال ( $\beta$ )، فرم تری‌کلینیک ( $\gamma$ ) و فرم کوئینچ شده. ساختار بلورین مونوکلینیک نسبت به سایر ساختارها بسیار معمول‌تر است. به‌علاوه فرم هگزاگونال مکرراً به‌عنوان جزء سازنده توده فرم مونوکلینیک گزارش شده است. فرم تری‌کلینیک با تنش ساده‌ای در طول محور در فرم مونوکلینیک دیده می‌شود [۱۶]. الگوی پراش زاویه پهن X-ray برای پلی‌پروپیلن و نانوکامپوزیت آن در دو شیوه سردکردن از مذاب در شکل ۵ نشان داده شده‌است. قله‌های

منحنی‌های  $\tan \delta$  نیز در شکل ۳ نشان داده شده است. واضح است که میزان میرایش با افزایش دما و مقدار نانولوله‌های کربنی تقریباً بدون تغییر است. به‌علاوه پیک دمای انتقال شیشه‌ای با افزایش نانولوله‌های کربنی در پلی‌پروپیلن به‌علت هسته‌زایی نانولوله‌های کربنی در ماتریس پلیمری که منجر به کریستالیزاسیون سریع‌تر در پلی‌پروپیلن می‌شود، کاهش می‌یابد [۱۳].

ب- آزمون پایداری حرارتی

شکل ۴ تخریب حرارتی پلی‌پروپیلن و نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/نانولوله‌های کربنی تک‌جداره را با توجه به نتایج حاصله از جرم‌سنجی حرارتی نشان می‌دهد. دمای شروع تخریب ( $T_{onset}$ ) از هنگام تخریب ۵٪ وزنی نمونه فرض می‌شود. پایداری حرارتی نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن نانولوله‌های کربنی تک‌جداره به دلایل زیر افزایش می‌یابد [۱۴]:

- ۱) پایداری حرارتی نانولوله‌های کربنی تک‌جداره نسبت به ماتریس پلیمری،
- ۲) هدایت حرارتی نانولوله‌های کربنی تک‌جداره و
- ۳) فعل و انفعالات بین ماتریس پلیمری و نانولوله‌های کربنی که این فعل و انفعالات سبب گسترش و افزایش هدایت حرارتی به صورت همگن خواهد شد.

در شکل ۴ مشاهده می‌شود که نقاط عطف نمودار که نشان‌دهنده نقاط ماکزیمم مشتق تابع است، با افزایش میزان نانولوله‌های کربنی به دمای بالاتری منتقل می‌شود که می‌توان نتیجه گرفت با افزایش درصد وزنی نانو زمان اوج تخریب به‌دلیل حضور نانو افزایش می‌یابد.

رابطه بین میزان بارگذاری نانولوله‌های کربنی و دما مطابق با کاهش‌های وزنی متفاوت در جدول ۲ نشان داده شده است. این جدول نشان می‌دهد که هر چه میزان کاهش وزنی بیشتر شود، پایداری حرارتی، وابستگی کمتری را به میزان بارگذاری نانولوله‌های کربنی تک‌جداره نشان می‌دهد. ممکن است برخی شکاف‌های کوچک، تحت شوک حرارتی به‌دلیل چسبندگی سطحی ضعیف بین ماتریس پلی‌پروپیلن و نانولوله‌های کربنی تک‌جداره ایجاد شود که ممکن است دلیل

در مقابل، وقتی نانوکامپوزیت پلی پروپیلن/ نانولوله‌های کربنی تک‌جداره به‌آهستگی سرد می‌شود (سرمایش آرام). همان‌طور که در شکل ۵-ب نشان داده شده است، پهنای پیک مطابق فرم  $\gamma$  (۱۳۰) را نشان می‌دهد. فرم  $\gamma$  را می‌توان به هسته‌های کریستالی فرم  $\alpha$  یا ایجاد ساختار نامنظم به‌دلیل افزایش نانولوله‌های کربنی منسوب کرد. میزان تبلور از رابطه زیر محاسبه می‌گردد [۲۰]:

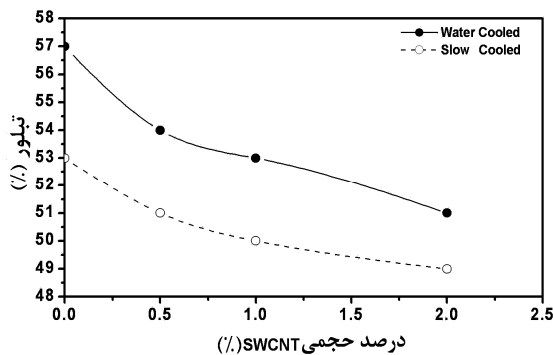
$$(5) \quad \text{تبلور (\%)} = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100.$$

در این رابطه،  $A_c$  سطح زیر منحنی تبلور (شکل ۵) و  $A_a$  سطح ناحیه آمورف که توسط دستگاه اعلام می‌شود می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، با افزودن مقدار کمی نانولوله کربنی میزان تبلور کاهش می‌یابد.

اندازه بلور با استفاده از معادله شرر به‌دست می‌آید [۲۱، ۲۰]:

$$(6) \quad H_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}.$$

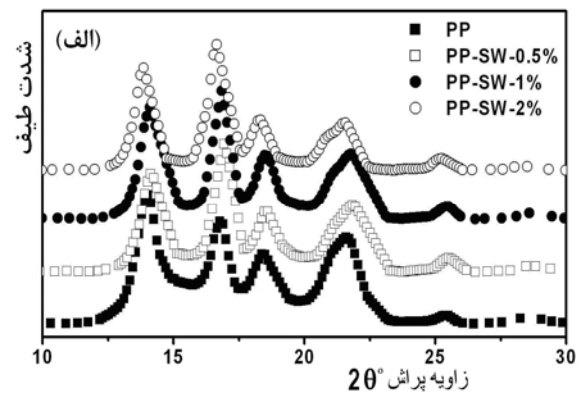
که در آن،  $K$ : ضریب شرر ( $K=0.9$ )،  $\lambda$ : طول موج اشعه ایکس ( $\lambda=1.541 \text{ \AA}$ ): زاویه پراش و  $\beta = B^2 - b^2$  که  $B$  پهنای نیمه قله و  $b$  ضریب پهنای است که حدوداً برابر  $0.15^\circ$  می‌باشد [۲۲]. نتایج بدست آمده برای پلی پروپیلن و نانوکامپوزیت پلی پروپیلن/ نانولوله کربنی تک‌جداره آرام سرد شده در جدول ۳ ارائه شده است.



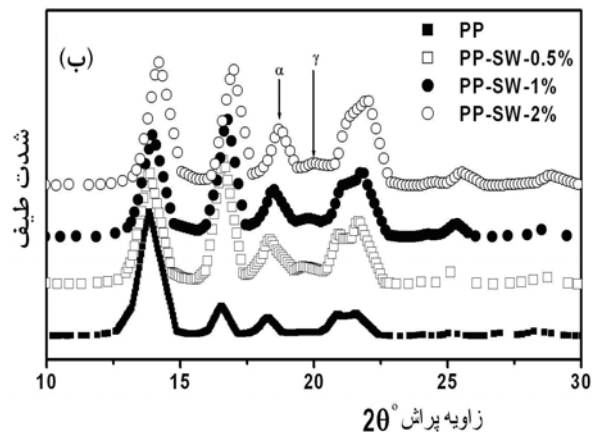
شکل (۶): میزان تبلور پلی پروپیلن و نانوکامپوزیت پلی پروپیلن/ نانولوله‌های کربنی در دو روش سرد کردن.

همان‌طور که آشکار است اندازه بلور با افزودن نانولوله کربنی کاهش می‌یابد که دلیل آن می‌تواند تأثیر نانولوله‌ها به‌عنوان مانعی در مقابل تکامل تبلور پلی پروپیلن باشد.

پراش \_ توصیفی از  $\alpha$  در صفحات بلور با ترتیب ۱۱۰، ۰۴۰، ۱۳۱، ۰۴۱ برای تمام نمونه‌ها دیده می‌شود.  $I_{040}$ ،  $I_{110}$  و  $I_{131}$  شدت طیف متناظر با هر کدام از پیک‌ها می‌باشد. با توجه به شکل ۵-الف پس از افزایش نانولوله‌های کربنی تک‌جداره، تغییرات محسوسی در نانوکامپوزیت مشاهده نمی‌شود. این عدم تغییر در تبلور پلی پروپیلن و نانوکامپوزیت پلی پروپیلن/ نانولوله‌های کربنی تک‌جداره را می‌توان به سرعت سرمایش بالای نمونه‌ها منسوب کرد. سرمایش سریع منجر می‌شود که پلی پروپیلن و نانوکامپوزیت پلی پروپیلن/ نانولوله‌های کربنی تک‌جداره، زمان کافی برای ساختار بندی منظم یا کاملاً بی‌شکل نداشته باشند [۱۷-۱۹].



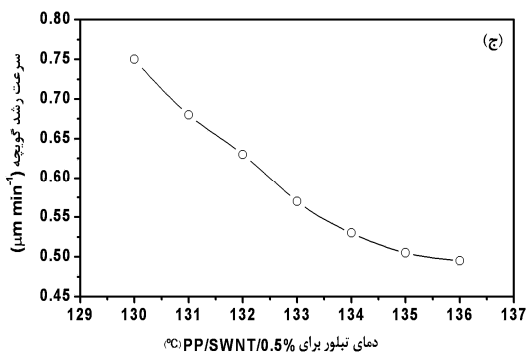
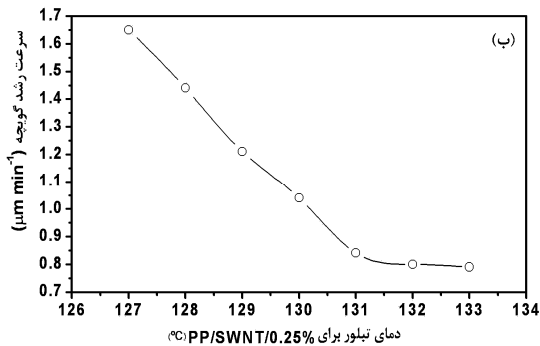
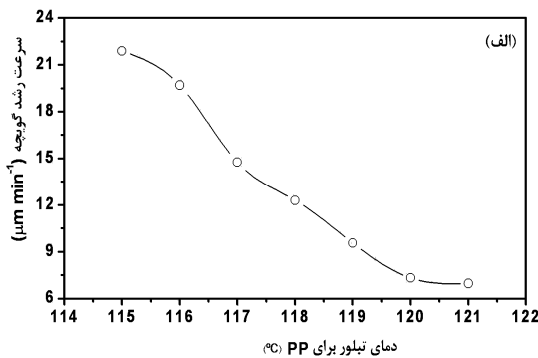
شکل (۵-الف): الگوی WAXRD نمونه‌های سریع سرد شده پلی پروپیلن و نانوکامپوزیت پلی پروپیلن/ نانولوله‌های کربنی.



شکل (۵-ب): الگوی WAXRD نمونه‌های آرام سرد شده پلی پروپیلن و نانوکامپوزیت پلی پروپیلن/ نانولوله‌های کربنی.

**د- سرعت رشد گویچه‌ها**

با مشاهده تک‌گوییچه و اندازه‌گیری قطر گویچه در زمان، طی فرآیند تبلور همدم، سرعت رشد همان‌گونه که در شکل ۷ آمده بدست می‌آید. سرعت رشد گویچه‌ها با افزودن دمای فرآیند هم‌دما به‌علت کاهش عناصر هسته‌زا کاهش می‌یابد. همچنین پیداست که سرعت رشد، با افزایش میزان نانولوله‌های کربنی به پلی‌پروپیلن کاهش می‌یابد. این کاهش سرعت می‌تواند به‌دلیل این باشد که نانولوله‌های کربنی مانع رشد لایه‌های شعاعی گویچه می‌شوند [۲۳].



شکل (۷). وابستگی دمایی رشد گویچه‌ها برای:

(الف) پلی‌پروپیلن

(ب) نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/ نانولوله‌های کربنی ۰.۲۵٪ وزنی

(ج) نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/ نانولوله‌های کربنی ۰.۵٪ وزنی.

بنابراین همان‌طور که از نتایج حاصل مشاهده می‌شود، نانولوله‌های کربنی در پلیمرهای بلورین به‌عنوان عامل هسته‌زا عمل کرده و منجر به کاهش میزان تبلور و عدم تکامل گویچه‌های پلیمری می‌شوند. ولی در نمونه‌های سریع سرد شده در جدول ۴، نانولوله‌های کربنی به‌علت زمان کوتاه تبلور، توانایی کمتری در نفوذ به بلور را خواهند داشت و بنابراین اثر ممانعتی آنها کمتر خواهد بود [۱۷-۱۹].

**جدول (۳):** پارامترهای بلورهای پلی‌پروپیلن و نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/ نانولوله‌های کربنی آرام سرد شده.

نمونه	PP	PP-SW-0.5%	PP-SW-1%	PP-SW-2%
$2\theta_{110}$ (°)	۳۱/۸۳	۱۳/۸۵	۱۳/۹۸	۱۴/۲۳
$d_{110}$ (nm)	۰/۶۳۹۶	۰/۶۳۸۶	۰/۶۳۲۷	۰/۶۲۱۷
$H_{110}$ (nm)	۸/۵۳	۹/۰۴	۸/۹۴	۸/۵۶
$2\theta_{040}$ (°)	۱۶/۵۵	۱۶/۶۱	۱۶/۷۲	۱۶/۹۷
$d_{040}$ (nm)	۰/۵۳۵۰	۰/۵۳۳۲	۰/۵۳۱۵	۰/۵۲۲۰
$H_{040}$ (nm)	۱۲/۷۹	۱۱/۵۷	۱۰/۱۰	۹/۹۰
$2\theta_{130}$ (°)	—	۱۹/۷۹	۱۹/۶۰	۱۹/۹۹
$d_{130}$ (nm)	—	۰/۴۴۸۰	۰/۴۵۲۴	۰/۴۴۳۷
$H_{130}$ (nm)	—	۱۱/۰۰	۸/۳۸	۵/۸۸
$I_{110} / I_{040}$	۴/۰۹۸۵	۰/۸۴۰۹	۰/۹۰۳۸	۱/۰۲۹۰
$I_{110} / I_{130}$	۶/۸۳۴۸	۲/۲۰۴۲	۲/۴۹۰۰	۲/۱۹۴۸
$I_{040} / I_{130}$	۱/۶۶۸۷	۲/۶۲۱۴	۲/۷۵۵۲	۲/۱۳۳۰

**جدول (۴):** پارامترهای بلورهای پلی‌پروپیلن و نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/ نانولوله‌های کربنی سریع سرد شده.

نمونه	PP	PP-SW-0.5%	PP-SW-1%	PP-SW-2%
$2\theta_{110}$ (°)	۱۴/۰۴	۱۴/۱۵	۱۴/۰۹	۱۳/۸۳
$d_{110}$ (nm)	۰/۶۲۹۸	۰/۶۲۵۰	۰/۶۲۷۸	۰/۶۳۹۶
$H_{110}$ (nm)	۷/۷۴	۷/۷۱	۷/۳۶	۹/۳۶
$2\theta_{040}$ (°)	۱۶/۷۷	۱۶/۹۲	۱۶/۸۴	۱۶/۶۲
$d_{040}$ (nm)	۰/۵۲۸۰	۰/۵۲۳۵	۰/۵۲۵۹	۰/۵۳۲۷
$H_{040}$ (nm)	۷/۷۴	۸/۷۶	۹/۷۵	۹/۴۴
$I_{110} / I_{040}$	۱/۲۷۰۹	۰/۷۷۷۳	۰/۸۶۴۴	۰/۸۰۰۴



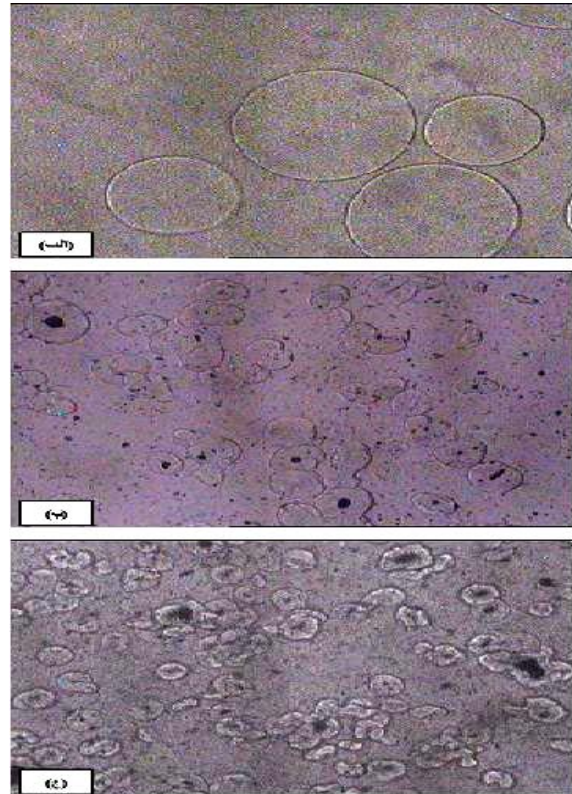
نانولوله‌های کربنی در زمینه پلیمر کاهش یافته و با نقص بیشتری روبرو خواهند شد. این کاهش در اندازه نانولوله‌ها را - همان‌طور که در بخش قبل اشاره شد- می‌توان به عامل هسته‌زایی نانولوله‌های کربنی نسبت داد [۲۴]. در شکل ۹ وجود نانولوله‌های کربنی که به صورت نقاط سیاه رنگ می‌باشند به وضوح قابل مشاهده می‌باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

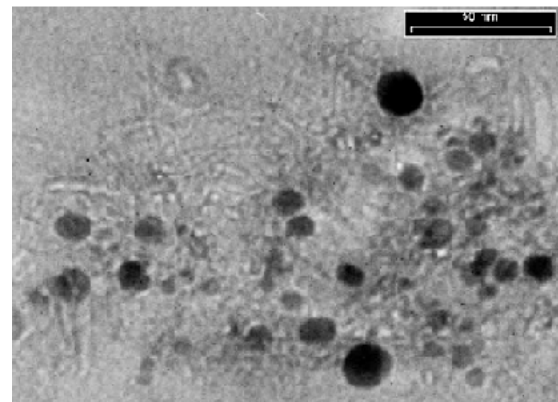
با اضافه کردن نانولوله‌های کربنی تک‌جداره به پلی‌پروپیلن، مدول کششی، ذخیره و استحکام تسلیم بهبود یافته، اما کرنش تسلیم و کرنش نهایی کاهش می‌یابد. بیشترین رشد در مدول و استحکام تسلیم را به ترتیب در ۱٪ و ۰.۰۷۵٪ وزنی نانولوله کربنی می‌توان مشاهده کرد. به‌علاوه پایداری حرارتی در ۲٪ وزنی بارگذاری نانولوله‌های کربنی رشد ۲۵ درصدی را نشان می‌دهد. بررسی‌های انجام شده بر روی نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/ نانولوله‌های کربنی توسط الگوی پراش زاویه پهن X-ray در نمونه‌های آرام سرد شده و سریع سرد شده نشان می‌دهد که اندازه بلورها به ترتیب کاهش و افزایش یافته و میزان تبلور در هر دو نمونه کاهش می‌یابد. سرعت رشد گویچه‌ها در دماهای مختلف و مقادیر متفاوت از نانولوله‌های کربنی اندازه‌گیری شده و با افزایش دمای فرآیند هم‌دما و میزان درصد نانولوله‌های کربنی سرعت رشد گویچه در پلیمر به‌علت کاهش عناصر هسته‌زا و همچنین نانولوله‌های کربنی که مانع رشد لایه‌های شعاعی گویچه می‌شوند کاهش می‌یابد.

#### ۵-مراجع

1. Zhou, Y., Rangari, V., Mahfuz, H., Jeelani, S. and Mallick, P.K. "Experimental Study on Thermal and Mechanical Behavior of Polypropylene and Polypropylene/clay Nanocomposites", Materials Sci. and Eng. A, Vol. 402, No's. 1-2, pp. 109-117, 2005.
2. Cabral-Fonseca, S., Paiva, M.C., Nunes, J. P. and Bernardo, C. A., "A Novel Technique for the Interfacial Characterization of Glass Fiber-Polypropylene Systems", Polymer Testing, Vol. 22, No. 8, pp. 907-913, 2003.
3. Djourellov, N., Suzuki, T., Shantarovich, V. P., Dobreva, T., and Ito, Y. "Transition and Relaxations in Gamma-irradiated Polypropylene Studied by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy", Radiation Physics and Chemistry, Vol. 72, No. 1, pp. 13-18, 2005.



شکل (۸): ابعاد گویچه‌ها (الف) پلی‌پروپیلن (ب) نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/ نانولوله‌های کربنی ۰.۲۵٪ وزنی (ج) نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/ نانولوله‌های کربنی ۰.۱۵٪ وزنی.



شکل (۹): عکس TEM از نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/ نانولوله‌های کربنی ۰.۱۵٪ وزنی.

مورفولوژی گویچه‌ها در دماهای یکسان فرآیند هم‌دما در شکل ۸ نشان می‌دهد که اندازه گویچه‌ها با زیاد شدن مقدار

- Composites”, Chapman & Hall, London, 1995.
17. Maiti, P., Nam, P. H., Okamoto, M, and Kotaka, T., “The Effect of Crystallization on the Structure and Morphology of Polypropylene/clay Nanocomposites”, *Polymer Eng. and Sci.*, Vol. 42, No. 9, pp. 1864-1871, 2002.
  18. Li, L., Li, C.Y., Ni, C., Rong, L., and Hsiao, B., “Structure and Crystallization Behavior of Nylon 66/multi-walled Carbon Nanotube Nanocomposites at Low Carbon Nanotube Contents”, *Polymer J.*, Vol. 48, No. 12, pp. 3452-3460, 2007.
  19. Kwon, J.Y. and Kim, H.D., “Preparation and Properties of Acid-treated Multi-walled Carbon Nanotube/Waterborne Polyurethane”, *J. Applied Polymer Sci.*, Vol. 96, No. 2, pp. 595-604, 2005.
  20. Guan, Y., Wang, S., Zheng, A., and Xiao, H., “Crystallization Behaviors of Polypropylene and Functional Polypropylene”, *J. Applied Polymer Sci.*, Vol. 88, No. 4, pp. 872-877, 2003.
  21. Shan, G.F., Yang, W., Yang, M.B., Xie, B.H., Feng, J.M., and Fu, Q., “Effect of Temperature and Strain Rate on the Tensile Deformation of Polyamide 6”, *Polymer J.*, Vol. 48, No. 10, pp. 2958-2968, 2007.
  22. Rybnikar, F., “Orientation in Composite of Polypropylene and Talc” *J. Applied. Polymer. Sci.* Vol. 38, No. 8, pp. 1479, 1989.
  23. Svoboda, P., Zeng, C., Wang, H., Lee, L.J., and Tomasko, D.L., “Morphology and Mechanical Properties of Polypropylene/organoclay Nanocomposites”, *J. Applied Polymer Sci.*, Vol. 85, No. 7, pp. 1562-1570, 2002.
  24. Jin, J., Song, M., and Pan, F., “A DSC Study of Effect of Carbon Nanotubes on Crystallization Behaviour of Polyethylene Oxide”, *Thermochemica Acta*, Vol. 456, No. 1, pp. 25-31, 2007.
  4. Abdel-Goad, M. and Pötschke, P., “Rheological Characterization of Melt Processed Polycarbonate-multiwalled Carbon Nanotubes Composites”, *J. Non-newtonian Fluid Mechanic*, Vol. 128, No. 1, pp. 2-6, 2005.
  5. Nobile, M.R., Simon, G.P., Valentino, O., and Marcon, M., “Rheological and Structure Investigation of Melt Mixed Multi-walled Carbon Nanotubes/PE Composites”, *Macromolar Symp.*, Vol. 247, No. 1, pp.78-87, 2007.
  6. Yang, J., Lin, Y., Wang, J., Lai, M., Li, J., Liu, J., Tong, X. and Cheng, H., “Morphology, Thermal Stability and Dynamic Mechanical Properties of Atactic Polypropylene/carbon Nanotubes Composites”, *J. Applied Polymer Science*, Vol. 98, No. 3, pp. 1087-1091, 2005.
  7. Jose, M.V., Dean, D., Tyner, J., Price, G., and Nyairo, E., “Polypropylene/carbon Nanotube Nanocomposites Fiber: Process-morphology-Property Relationships”, *J. Applied Polymer Sci.*, Vol. 103, No. 6, pp. 3844-3850, 2007.
  8. Zhou, Z., Wang, S., and Zhang, Y., “Effect of Different Carbon Filler on the Properties of PP Composites: Comparison of Carbon Black with Multi-walled Carbon Nanotubes”, *J. Applied Polymer Sci.*, Vol. 102, No. 5, pp. 4823-4830, 2006.
  9. Dondero, W. and Gorga, R.E., “Morphology and Mechanical Properties of Carbon Nanotube/polymer Composites via Melt Compounding”, *J. Polymer Sci. Part B*, Vol. 44, No. 5, pp. 864-877, 2006.
  10. Liu, B.L., Barber, A.H., Nuriel, S., and Wagner, D., “Mechanical Properties of Functionalized Single-walled Carbon-nanotube/Poly (Vinyl Alcohol) Nanocomposites”, *Advanced Functional Mat.*, Vol. 15, No. 6, pp. 975-980, 2005.
  11. Chen, G., Kim, H., Park, B.H. and Yoon, J.S., “Multi-walled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon 6 Composites”, *J. Polymer*, Vol. 47, No. 13, pp. 4760-4767, 2006.
  12. Folkes, M.J., “Short Fiber Reinforced Thermoplastics”, 1<sup>st</sup> Ed. Chichester, Research Studies Press, Division of John Wiley & Sons, 1985.
  13. Deng, C.F., Wang, D.Z., Zhang, X.X. and Ma, Y.X., “Damping Characteristics of Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Composites”, *Materials Letters*, Vol. 61, No. 14-15, pp. 3229-3231, 2007.
  14. Horowitz, H.H., and Metzger, G., “A New Analysis of Thermogravimetric Traces”, *Anal. Chem.*, Vol.35, No. 10, pp., 1464, 1963.
  15. Bhattacharyya, A.R., Sreekumar, T.V., Liu, T., Kumar, S., Ericson, L.M., Hauge, R.H., and Smalley, R.E., “Crystallization and Orientation Studies in Polypropylene/single-wall Carbon Nanotube Composite”, *J. Polymer*, Vol. 44, No. 8, pp. 2373-2377, 2003.
  16. Cheng S.Z.D., Janimak J.J., and Rodriguez J., “Crystalline Structure of Polypropylene Homo- and Copolymers. In Polypropylene: Structure, Blends and