بررسی مورفولوژی و خواص مکانیکی آلیاژ پلی‌پروپیلن/ پلی‌الفین الاستومر/ سازگارکننده درحضور نانو ذرات خاک رس

همایون غلام زاده[۱]، جعفر خادم زاده یگانه[۲*]. محسن محمدی[۳]

۱- دانشگاه صنعتی قم دانشکده فنی و مهندسی- گروه پلیمر، (homayoungh1373@gmail.com)

۲- دانشگاه صنعتی قم دانشکده فنی و مهندسی- گروه پلیمر، (Jkh.yeganeh@gmail.com)

۳- دانشگاه صنعتی قم دانشکده فنی و مهندسی - گروه پلیمر، (mohsen.mohammadi@gmail.com)

چکیده

به منظور بهبود خواص مکانیکی پلی‌پروپیلن ایزوتاکتیک (i-PP) نظیر ضربه پذیری و استحکام کششی در دمای پایین، از پلی‌الفین الاستومر (POE) استفاده می شود. در این تحقیق ابتدا تاثیر حضور پلی‌الفین الاستومر (پلی‌اتیلن اکتن) بر خواص مکانیکی پلی‌پروپیلن بررسی شد. سپس تاثیر افزودن خاک رس (Nano clay 20A) در ترکیب درصدهای مختلف از نانو ذرات خاک رس بر آمیزه PP/POE بررسی گردید. نمونه ها به روش اختلاط مذاب توسط مخلوط کن داخلی تحت شرایط خاص تهیه شدند. نتایج حاصل از تست های کشش، مقاومت ضربه، DSC و TGA این سامانه نشان داد که افزودن پلی الفین الاستومر باعث افزایش قابل توجه ازدیاد طول در نقطه ی شکست تا سه برابر و مقاومت ضربه تا ۶ برابر شد، همچنین افزودن نانو ذرات خاک رس به آمیزه ی PP/POE باعث افزایش پایداری حرارتی و افزایش دمای کریستالی شدن پلی پروپیلن شد. جهت افزایش سازگاری بیشتر بین مواد این سامانه، از سازگار کننده‌ی پلی پروپیلن پیوند زده شده با مالئیک انیدرید (PP-g-MA) استفاده و تاثیر حضور این ماده بر خواص ذکر شده بررسی شده است.

واژه های کلیدی: پلی‌پروپیلن، پلی‌الفین الاستومر، نانو ذره خاک رس، خواص مکانیکی، پایداری حرارتی

مقدمه

پلی‌پروپیلن ایزوتاکتیک (i-PP) یک پلیمر نیمه بلوری با خواص مکانیکی خوب و مقاومت شیمیایی مناسب است. این پلیمر می تواند در محصولات با کاربردهای مختلف سنتز شود. با توجه به طیف وسیعی از برنامه‌های کاربردی و پیشرفت‌های فنی در این مواد، می‌توانند تاثیر قابل توجهی بر اقتصاد داشته باشند(Utracki & Wilkie, 2014). تعدادی از پلاستیک ها از جمله پلی پروپیلن در دماهای پایین و یا در سرعتهای بالای تغییر فرم مستعد شکست ترد می باشند. یکی از روشهای مرسوم افزایش چقرمگی پلاستیک‌ها، استفاده از عوامل اصلاح کننده مقاومت ضربه ای نظیر پلی الفین الاستومرها می باشد. استفاده از اصلاح کننده سبب می شود میدان تنشی در کل نمونه بطور یکسان توسعه یابد و این ذرات بعنوان سایتهای پراکنده در ماتریس از رشد ترک جلوگیری کرده و انرژی رشد ترک را از طریق مکانیسم های مختلف تلف نمایند و به این ترتیب چقرمگی ماتریس را افزایش دهند(Lee, Hak Kim, & Son, 2007). درطول سال‌های اخیر تحقیق درباره‌ی نانو کامپوزیت‌های پلیمری بسیار افزایش یافته است که بهبود قابل توجهی در خواص پلیمرهای مختلف در کسر حجمی بسیار کم نانو ذرات رخ داده است. مطالعات نشان

داد که افزودن نانو ذرات خاک رس می تواند به طورقابل توجهی باعث بهبود خواص مکانیکی و حرارتی کامپوزیت گردد(Lei, Hoa, & Ton-That, 2006).

مواد استفاده شده

دراین پژوهش از پلی پروپیلن گرید Hp 550j تهیه شده از پتروشیمی جم، با شاخص جریان مذاب g/10min ۳,۲، پلی الفین الاستومر LG 565 تهیه شده از شرکت الجی کره جنوبی، نانو ذره خاک رس گرید ۲۰A تهیه شده از شرکت ساترن آمریکا و سازگار کننده‌ی پلی پروپیلن پیوند زده شده با مالئیک انیدرید (PP-g-MA) تهیه شده از شرکت آریا پلیمر پیشگام اصفهان استفاده شد.

تهیه نمونه ها

تهیه این کامپوزیت از پلی پروپیلن ، پلی الفین الاستومر، نانو ذرات رس و PP-g-MA در مخلوط کن داخلی از نوع Berabendar تحت شرایط زمانی ۱۵ دقیقه و دور rpm ۶۰ و دمای C ۲۰۰ انجام شد.برای تهیه ی این کامپوزیت مواد استفاده شده را به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد در آون خلا نگه داشتیم. ابتدا بصورت فیزیکی سازگار کننده و پلی پروپیلن را مخلوط کردیم و سپس بعداز ۴ دقیقه پلی الفین الاستومر را به آن اضافه کردیم بعد از اینکه به طور کامل آمیزه ی pp/poe مخلوط شدند در دقیقه ی ۸ از زمان اختلاط نانو خاک رس را به اختلاط اضافه کردیم. باتوجه به تحقیق دیگری که توسط همین گروه انجام شد مقدار بهینه ی پلی الفین الاستومر ۲۰٪ وزنی بود همچنین در این پژوهش از مقادیر مختلف نانو خاک رس شامل ۱، ۳ و ۵ ونیز مقدار ثابت ۵٪ وزنی سازگار کننده PP-g-MA طبق مراجع (Ataeefard & Moradian, 2011) و (Qiao, Zhong, Sun, & Chen, 2009) و (Svoboda, Zeng, Wang, Lee, & Tomasko, 2002) استفاده شد.

جدول ۱- فرمولاسیون نمونه های مورد مطالعه

کد نمونه	درصدسازگارکننده	درصدپلی‌اتیلن اکتان	درصد نانوکلی	درصد پلی‌پروپیلن	شماره
PP	۰	۰	۰	۱۰۰	۱
ppmp	۵	۲۰	۰	۷۹	۲
ppmpc1	۵	۲۰	۱	۷۴	۳
ppmpc3	۵	۲۰	۳	۷۲	۴
ppmpc5	۵	۲۰	۵	۷۰	۵

بعد از اختلاط توسط مخلوط کن داخلی، نمونه بدست آمده را در قالب های مشخص(دمبلی یا مستطیلی) در دستگاه پرس گرم به مدت ۸ دقیقه تحت فشار psi۹۰۰۰ قرار داده تا نمونه ایی بدون نقص به دست آید.

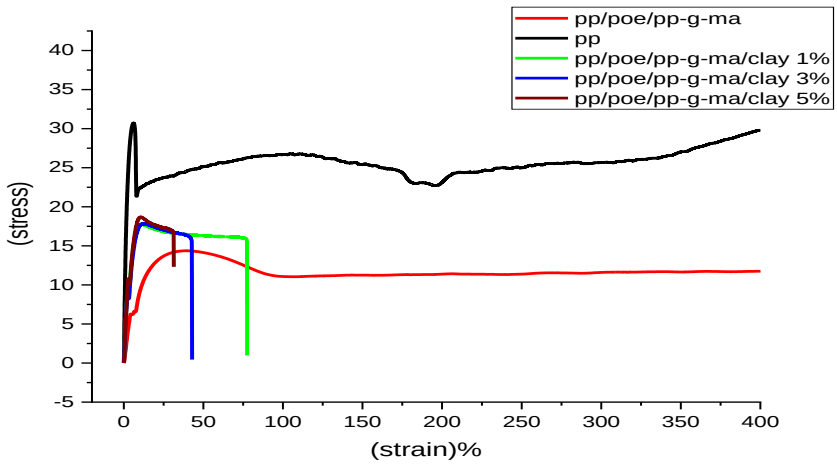
آزمایشات

هدف از این پژوهش بررسی خواص مکانیکی و حرارتی پلی پروپیلن درحضور پلی اولفین الاستومر، نانو ذره خاک رس و سازگارکننده می باشد برای ارزیابی عملکرد مکانیکی آزمون های کشش وضربه، و برای ارزیابی عملکرد حرارتی، آزمون های DSC و TGA گرفته شد.

نتایج

آزمون کشش

مطابق شکل ۱ با توجه به خاصیت الاستومری POE، بیشترین ازدیاد طول تا نقطه ی شکست (حدود ۱۶۰۰٪) در نمونه ی حاوی ۲۰ درصد وزنی پلی الفین الاستومر ($pp/poe_{20}/pp\text{-}g\text{-}ma$) دیده شد. همچنین با اضافه کردن نانو کلی به این کامپوزیت ازدیاد طول تا نقطه ی شکست پایین آمد. که باتوجه با ساختار لایه لایه ایی نانو ذره خاک رس که حرکت زنجیر پلیمر را محدود می سازد، این امر طبیعی بود و همچنین مقدار بهینه ی آن در ۳ درصد وزنی نانو ذره خاک رس اتفاق افتاده است.



شکل ۱- نمودار آزمون کشش کامپوزیت

آزمون مقاومت ضربه

این آزمون نشان می‌دهد که یک پلیمر چه مقدار انرژی ضربه ای را می تواند تا قبل از شکست در خود ذخیره کند. اگر مقدار این انرژی کم باشد، می توان نتیجه گرفت که ماده ترد بوده و حساسیت بالایی نسبت به نیروهای ضربه ای دارد. اگر مقدار انرژی جذب شده بالا باشد ماده نرم و شکل پذیر است و نیروی ضربه ای بیشتری را تحمل میکند(Landel & Nielsen, 1993). باتوجه به ازمون گرفته شده در دمای اتاق نتایج مورد نظر در جدول ۲ داده شده اند. از هر نمونه‌ی قالبگیری شده سه یا چهار نمونه برای انجام این آزمون استفاده می‌کنیم.

جدول ۲- نتایج آزمون مقاومت ضربه ایزود

شماره	*کد نمونه*	*Impact (kj/m²)*
۱	PP	۴,۰۵
۲	PP/PPMA/POE_{20}	۲۴,۳۱
۳	PP/PPMA/POE_{20}/$CLAY_1$	۹,۹۶
۴	PP/PPMA/POE_{20}/$CLAY_3$	۷,۳۸
۵	PP/PPMA/POE_{20}/$CLAY_5$	۴,۴۲

باتوجه به نتایج بدست امده مشخص شد که افزودن پلی الفین الاستومر مقاومت به ضربه پلی پروپیلن را تا ۶ برابر بالا می برد همچنین در ۱درصد وزنی نانو خاک رس نیز بیشترین مقاومت ضربه کامپوزیت (۲,۵ برابر) را شاهد بودیم. در ۵ درصد وزنی نانو خاک رس کمترین مقاومت ضربه را نسبت به سایرین شاهد بودیم به دلیل این که مقدار ۵ درصد وزنی خاک رس در کامپوزیت به عنوان ناخالصی عمل کرده و تاثیر منفی بر روی کامپوزیت می‌گذارد.

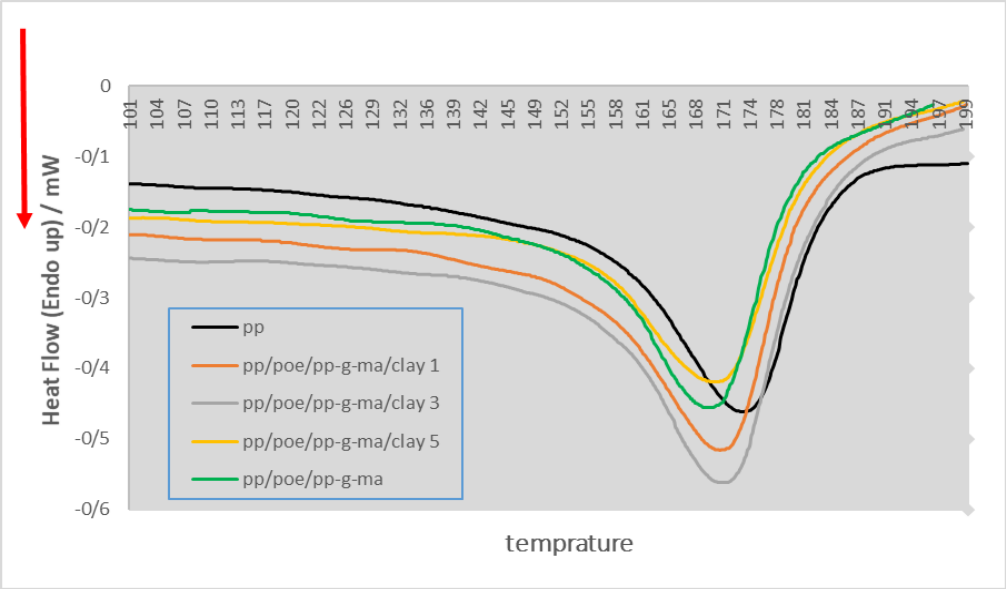
آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

به طور کلی ذرات نانو به عنوان مکان های هسته زا برای تشکیل اسفرولیت ها عمل می کنند. نتایج حاصل از آزمون DSC نشان میدهد که مقدار دمای کریستالیزاسیون Tc این کامپوزیت افزایش پیدا کرده،که این می تواند به دلیل تأثیر متقابل بین ماتریس پلی پروپیلن و نانو ذره خاک رس باشد که به عنوان عامل هسته زا عمل کرده و تعداد اسفرولیت ها را افزایش داده است.

جدول ۳- دمای ذوب و دمای کریستالیزاسیون نمونه ها

	T_c	T_m
PP	۱۰۲/۴	۱۷۲/۸
PP/PPMA/POE_{20}	۱۰۴/۶	۱۶۹/۸
PP/PPMA/POE_{20}/$CLAY_1$	۱۰۶/۶	۱۷۰/۸
PP/PPMA/POE_{20}/$CLAY_3$	۱۰۴/۷	۱۷۱/۸
PP/PPMA/POE_{20}/$CLAY_5$	۱۰۴/۷	۱۷۰/۸

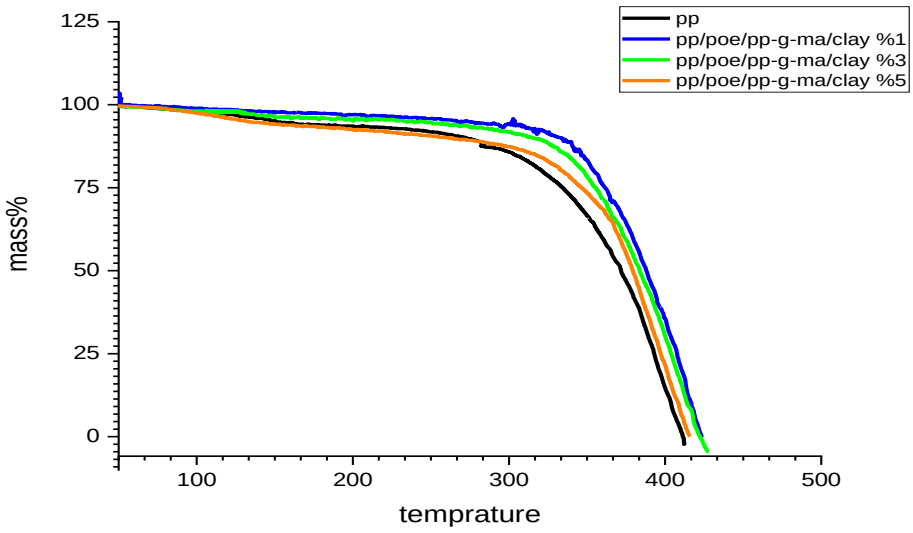
همچنین پیک نشان داده شده در شکل دمای ذوب Tm را نشان می دهد درتمام نمونه ها تقریباً دمای ذوب به صورت ناچیزی کاهش پیدا کرده است. که نشان می دهد ذرات نانو بر روی دمای ذوب پلی پروپیلن اثر گذاشته اند. همچنین می توان گفت که افزایش تعاملات بین نانو خاک رس و ماتریس پلی پروپیلن بر تحرک زنجیره ای تاثیر می گذارد که این امر می‌تواند به افزایش تحرک زنجیر های پلیمری در حضور نانوذرات تبدیل شود(Zhou, Rangari, Mahfuz, Jeelani, & Mallick, 2005).



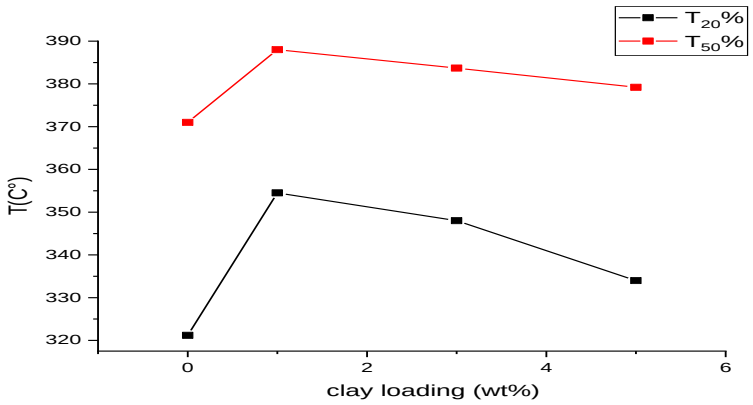
شکل ۲- نمودار DSC نمونه های مورد استفاده

آنالیز توزین حرارتی (TGA)

نتایج بدست آمده از شکل ۳ و ۴ نشان می دهد که دمای تجزیه پلی پروپیلن با نانو ذره خاک رس نسبت به نمونه ی خالص افزایش داشته است. این پدیده در ابتدا نشان می دهد که نانو ذرات به خوبی پراکنده شدند و چسبندگی خوبی بین ذرات خاک رس و ماتریس پلی پروپیلن در حضور سازگار کننده پلی پروپیلن پیوند زده شده با مالئیک وجود دارد. ثانیاً سطح بزرگ و نسبت ابعاد زیاد صفحات خاک رس باعث جذب رادیکال های آزاد تشکیل شده در هنگام تجزیه پلی پروپیلن می شود و در عین حال انتشار گازهای فرار اشتغال پذیر تولید شده در حین تجزیه پلیمر را محدود می سازد که این باعث افزایش دمای تخریب پلیمر در حضور نانو ذره می‌شود(Bafana et al., 2017).



شکل ۳- نمودار TGA نمونه های مورد استفاده



شکل ۴- نمودار دمای تخریب T_{20} و T_{50}

نتیجه گیری

افزودن پلی الفین الاستومر باعث افزایش ازدیاد طول تا نقطه ی شکست و همچنین افزایش مقاومت به ضربه ی پلی پروپیلن تا ٦ برابر می شود. نانو خاک رس می تواند مدول و دمای تخریب پلی پروپیلن را افزایش دهد. ذرات خاک رس به عنوان عامل هسته زا عمل کرده و باعث افزایش دمای کریستالیزاسیون میشوند.همچنین باعث کاهش ناچیز دما ی کامپوزیت شدند.

مقدار بهینه ی نانو خاک رس برای مقاومت حرارتی در این کامپوزیت ۱ درصد وزنی بود که بیشترین مقاومت رانسبت به سایر مقادیر وزنی داشت.

مراجع

۱. Ataeefard, M., & Moradian, S. (2011). Polypropylene/Organoclay Nanocomposites: Effects of Clay Content on Properties (Vol. 50).

۲. Bafana, A. P., Yan, X., Wei, X., Patel, M., Guo, Z., Wei, S., & Wujcik, E. K. (2017). Polypropylene nanocomposites reinforced with low weight percent graphene nanoplatelets. Composites Part B: Engineering, 109, 101-107. doi:https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.10.048

۳. Landel, R. F., & Nielsen, L. E. (1993). Mechanical Properties of Polymers and Composites, Second Edition: Taylor & Francis.

۴. Lee, H.-y., Hak Kim, D., & Son, Y. (2007). Effect of octene content in poly(ethylene-co-1-octene) on the properties of poly(propylene)/poly(ethylene-co-1-octene) blends (Vol. 103).

۵. Lei, S. G., Hoa, S. V., & Ton-That, M. T. (2006). Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites. Composites Science and Technology, 66(10), 1274-1279. doi:https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.09.012

۶. Qiao, X., Zhong, W., Sun, K., & Chen, X. (2009). Effects of Clay Contents on the Dynamic Mechanical and Rheological Properties of Polypropylene/MAH-g-POE/Clay Composites (Vol. 114).

۷. Svoboda, P., Zeng, C., Wang, H., Lee, L. J., & Tomasko, D. L. (2002). Morphology and mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. 85(7), 1562-1570. doi:doi:10.1002/app.10789

۸. Utracki, L. A., & Wilkie, C. A. (2014). Polymer Blends Handbook: Springer Netherlands.

۹. Zhou, Y., Rangari, V., Mahfuz, H., Jeelani, S., & Mallick, P. K. (2005). Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites. Materials Science and Engineering: A, 402(1), 109-117. doi:https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.04.014