جلد 5، شماره 2، شهریور 97، ص‌ص 169- 176

نشریه علمی پژوهشی

علوم و فناوری **کامپوزیت**

http://jstc.iust.ac.ir

تحلیل تجربی تأثیرحضور همزمان نانوصفحات گرافن و الیاف شیشه بر خواص مکانیکی و حرارتی نانوکامپوزیت‌های پایه پلی‌پروپیلن/EPDM

میثم نوری نیارکی[1]، فرامرز آشنای قاسمی[2*]، اسماعیل قاسمی[3]، سجاد دانش پایه[4]

1- کارشناس ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجائی، تهران

2- دانشیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجائی، تهران

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

4- دانشجوی دکترا، مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجائی، تهران

*تهران، صندوق پستی16785-136، f.a.ghasemi@srttu.edu

اطلاعات مقاله

دریافت: 95/09/08

پذیرش: 95/09/19

کلیدواژگان:

گرافن

الیاف شیشه

پلی‌پروپیلن

EPDM

خواص مکانیکی

چکیده

در این تحقیق، خواص مکانیکی و حرارتی نانوکامپوزیت‌هایی بر پایه ماتریسی از دو فاز پلیمری پلی‌پروپیلن و اتیلن پروپیلن دی‌ان مونومر (EPDM)، تقویت شده با نانوصفحات گرافن و الیاف شیشه بررسی شده است. ترکیبات شامل 0، 1 و 2 درصد وزنی نانوصفحات گرافن و نیز 10، 20 و 30 درصد وزنی الیاف شیشه و 10 و 15 درصد وزنی EPDM می‌باشند که توسط یک مخلوط کن داخلی تهیه شدند. نمونه‌ها برای انجام آزمون‌های مکانیکی توسط یک دستگاه پرس داغ تهیه شدند. آزمون‌های مکانیکی و آنالیز حرارتی برای تعیین استحکام‌های ضربه، کشش، مدول الاستیسیته و دماهای ذوب و بلورینگی ترکیبات انجام شدند. مشاهده شد که با حضور الیاف شیشه استحکام ضربه 46 درصد افزایش یافته و استحکام کششی نسبت به ترکیب پایه پلی‌پروپیلن/EPDM اندکی افزایش می‌یابد. همچنین حضورمقادیر پایین نانوصفحات گرافن، استحکام ضربه را 16 درصد افزایش می‌دهد. این در حالی است حضور مقادیر بالای این میزان، استحکام ضربه و استحکام کششی را می‌کاهد. افزایش ذرات گرافن به‌طورکلی مدول الاستیک ترکیبات را 13 درصد افزایش می‌دهد. همچنین افزودن EPDM استحکام ضربه را 18 درصد افزایش داده و بر سایر خواص مکانیکی اثر کاهشی می‌گذارد. نتایج حاصل از آنالیز حرارتی نشان می‌دهد که حضور نانوصفحات گرافن باعث افزایش دمای بلورینگی پلی‌پروپیلن شده ولی بر دمای ذوب آن تأثیری نداشته است.

DOI: 10.22068/JSTC.2018.26381

Experimental analysis of graphene nanoparticles and glass fibers effect on mechanical and thermal properties of polypropylene/EPDM based nanocomposites

Meysam Nouri-Niyaraki[1], Faramarz Ashenai Ghasemi[1*], Ismail Ghasemi[2], Sajad Daneshpayeh[1]

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

2-Department of Materials Science and Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institiute, Tehran, Iran

*P.O.B. 16785-136, Tehran, Iran, f.a.ghasemi@srttu.edu

Keywords

Graphene

Glass fiber

Polypropylene

EPDM

Mechanical properties

Abstract

In this study, mechanical and thermal properties of a two-phase polymeric matrix composite including polypropylene and EPDM, reinforced with glass fibers and graphene nanoplates is investigated. Compounds were containing 0, 1 and 2 wt.% of graphene nanoplates and 10, 20 and 30 wt.% of glass fibers and 10 and 15 wt.%EPDM, which were prepared by an internal mixer. Samples for mechanical testing were obtained by a hot press machine. Mechanical and thermal tests were performed to determine the impact strength, tensile strength, modulus of elasticity and melting and crystallization temperature of compounds. It was observed that by using of glass fibers, impact strength was increased 46% and tensile strength and elastic modulus were increased slightly compared to the basic ingredients PP / EPDM. By using of up to 1 wt% of graphene nanoplates, impact strength was increased 16%. The more graphene nanoplates used resulted in a decrease in intensile strength. Adding geraghene nanoplates generally increased elastic modulus up to 13%. Also by adding of EPDM, impact strength of the samples was increased 18% but theirother mechanical peorperties were decreased. Graphene nanoplates also slightly increased the crystallization temperature of samples but their melting temperature have not been affected.

Please cite this article using:

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

Nouri-Niyaraki, M. Ashenai-Ghasemi, F. Ghasemi, I. and Daneshpayeh, S., "Experimental analysis of graphene nanoparticles and glass fibers effect on mechanical and thermal properties of polypropylene/EPDM based nanocomposites", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 05, No. 02, pp. 169-176, 2018.

1- مقدمه

در مقایسه با فلزات، پلیمرها عمل‌آوری بهتر، چگالی کمتر، نسبت استحکام به وزن بالا، مقاومت در برابر خوردگی خوب و اغلب عملکرد بهتری را نسبت به قیمتشان را دارا هستند [1]. در این میان پلی‌پروپیلن (PP) که یکی از پرمصرف‌ترین پلیمرهاست به کشش خوب، مقاومت در برابر اسیدها و مقرون به صرفه بودن معروف است [2].

نانوصفحات گرافن یک ساختار دوبعدی از یک لایه منفرد شبکه لانه زنبوری کربنی می‌باشد. گرافن به علت داشتن خواص فوق‌العاده در رسانایی الکتریکی و گرمایی، چگالی بالا و تحریک‌پذیری حامل‌های بار، خواص نوری و خواص مکانیکی به ماده‌ای منحصر به فرد تبدیل شده است [3-5].

بسیاری از محققان تأثیر حضور گرافن را بر روی پلیمرها بررسی کرده‌اند و دریافته‌اند که گرافن منجر به بهبود قابل‌توجه خواص مکانیکی پلیمرها می‌شود.

آچابی و همکارانش [6] با افزودن تا 3 درصد وزنی نانوصفحات گرافن به پلی‌پروپیلن، به بررسی تأثیر این نانوصفحات بر خواص مکانیکی و حرارتی ترکیبات پرداختند. نتایج تحقیق آن‌ها نشان می‌دهد که حضور تا 3 درصد وزنی از این نانو صفحات مدول الاستیک و استحکام کششی پلی‌پروپیلن خالص را افزایش داده و ازدیاد طول تا شکست را کاهش می‌دهد. همچنین حضور این نانوصفحات، دمای بلورینگی (تا 7 درجه سانتی گراد) و دمای ذوب (تا 6 درجه سانتی گراد) پلی‌پروپیلن را افزایش می‌دهد. در تحقیق دیگری کاتالیتزیدو و همکاران [7] خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلیمری پلی‌پروپیلن/ نانوصفحات گرافن را مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که افزودن تا 3 درصد حجمی نانو صفحات گرافن به پلی‌پروپیلن موجب افزایش چشمگیر در مدول الاستیک، استحکام ضربه و استحکام خمشی می‌شود. شکریه و همکارانش [8]، به ساخت و مشخصه‌سازی آزمایشی نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن/ نانوصفحات گرافن پرداختند. آن‌ها دریافتند که با اضافه کردن تنها 0.5 درصد وزنی گرافن به پلی‌پروپیلن، 30 درصد افزایش در استحکام ضربه آن به وجود می‌آید. بیشترین افزایش استحکام ضربه در 0.5 درصد وزنی گرافن مشاهده شده و با افزایش بیشتر نانوصفحات گرافن، خواص ضربه به علت کلوخه‌ای شدن نانوذرات افت نموده که حتی در 2 درصد وزنی گرافن، استحکام ضربهٔ نانوکامپوزیت حاصل، از زمینه‌ی پلی‌پروپیلن نیز کمتر است. میلانی و همکارانش [9] با افزودن مقادیر بالایی از نانو صفحات گرافن (حدود 17 درصد) به ماتریس پلی‌پروپیلن، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های حاصل را بررسی کردند. تحقیق آن‌ها نشان می‌دهد که افزودن 17 درصد این نانوصفحات، مدول الاستیک را افزایش می‌دهد در حالی که افزودن تا 4 درصد نانوصفحات، استحکام کششی را افزایش می‌دهد ولی به طورکلی حضور این نانو صفحات ازدیاد طول تا شکست را دچار کاهش می‌کند. نتایج حاصل از کار سونگ و همکارانش [10] نشان می‌دهد که افزودن 1 درصد وزنی نانو صفحات گرافن به پلی‌پروپیلن استحکام تسلیم و استحکام کششی آنرا افزایش داده و افزودن بیش از 1 درصد وزنی (تا 5 درصد وزنی) آن موجب کاهش استحکام ترکیبات می‌شود. در یک تحقیق، یوان و همکارانش [11] به بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن/ اکسید گرافن پرداختند. گزارش‌های آن‌ها نشان می‌دهد که حضور تا 1 درصد وزنی اکسید گرافن، مدول الاستیک و استحکام کششی را افزایش می‌دهد ولی باعث کاهش ازدیاد طول تا پارگی می‌شود. از طرفی افزودن 0.41 درصد وزنی گرافن، منجر به افزایش 0.2 °C افزایش دمای انتقال شیشه (T_g) پلی‌پروپیلن می‌شود. رافایی و همکارانش [12]، اثر گرافن و نانولوله‌های کربنی را بر روی رزین اپوکسی بررسی کردند و متوجه شدند که اثر تقویت‌کنندگی گرافن نسبت به نانولوله‌های کربنی در کسر وزنی 0.002 0.10 $\pm$ 0 بالاتر است. همچنین گزارش شده که بهبود خواص مکانیکی پلیمر تقویت شده با گرافن، از پلیمر تقویت شده با نانو رس یا دیگر پرکننده‌های کربنی بهتر است [13، 14]. آن و همکارانش [2]، نانوکامپوزیت‌هایی از پلی‌پروپیلن و گرافیت کاملا باز شده [1] تهیه کردند و ساختار و رفتار مکانیکی آن‌ها را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که با افزایش گرافن، بهبود قابل توجهی در استحکام تسلیم و مدول یانگ حاصل می‌شود. همچنین مشاهده کردند که به طور کلی افزایش درصد وزنی گرافیت باعث افزایش استحکام تسلیم، استحکام شکست و مدول یانگ شده می شود.

الیاف شیشه رایج‌ترین تقویت‌کننده برای کامپوزیت‌های زمینه پلیمری هستند. مزایای اصلی الیاف شیشه‌ی استحکام کششی و مقاومت شیمیایی بالا توام با هزینه‌ی پایین آن‌هاست. الیاف شیش نوع E و نوع S از انواع رایج‌ترن الیاف شیشه هستند که در صنعت پلاستیک تقویت شده با الیاف استفاده می‌شوند که می‌توانند استحکام و سختی زمینه پلیمری را بهبود بخشند. برای مثال مدول الاستیسیته کامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن/الیاف شیشه، تا حدود 6 GPa گزارش شده است [15].

توماس و همکارانش [16]، پلی‌پروپیلن تقویت‌شده با الیاف شیشه کوتاه و بلند را مورد مطالعه قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که در دمای اتاق برای کامپوزیت‌های با الیاف بلند بهبود قابل توجهی در استحکام کششی و مقاومت ضربه حاصل می‌شود. همچنین کاهش قطر الیاف در کامپوزیت‌های با الیاف کوتاه افزایش استحکام و بهبود خواص ضربه را نشان می‌دهد. استومرکریتر و همکارانش [15]، یک اختراع در ایالات متحده با عنوان «پلی‌پروپیلن تقویت شده با الیاف شیشه» به ثبت رسانده‌اند. الیاف شیشه در این کامپوزیت، با طول 3.5 mm تا 5 mm و قطر حدود 10 µm تا 15 µm با کسر وزنی 20 تا 40 درصد استفاده شده است. آن‌ها توانستند ترکیبی ارائه دهند که نشانگر توازن بسیار خوبی بین خواص مکانیکی، بویژه ضربه و سفتی خوب باشد. آن ها به مدول کششی 4.3 GPa به همراه خواص ضربه 65 kJ/m دست یافتند. توماسون و همکارانش در مطالعات دیگر خود [16، 17] تأثیر طول و درصد وزنی الیاف را روی خواص کامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن تقویت شده با الیاف شیشه بررسی کرده‌اند. آن‌ها الیافی با دامنه طول 0.1 mm تا 50 mm و درصد وزنی 3 تا 60 را با زمینه پلی‌پروپیلن مورد بررسی قرار دادند و خواص کششی و ضربه آن‌ها را ارزیابی کردند. آن‌ها گزارش کردند که با افزایش درصد وزنی الیاف تا 40 درصد، سفتی کامپوزیت افزایش می‌یابد. ولی برای درصدهای وزنی بالاتر از 40 درصد وزنی، تجمع و انباشتگی الیاف باعث کاهش مدول می‌شود. آن‌ها از آزمون‌های ضربه به این نتیجه رسیدند که با افزایش طول الیاف تا 6 mm خواص ضربه کامپوزیت‌ها بهبود می‌یابد.

EPDM [2] الاستومری است که از طریق کوپلیمریزاسیون پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن و مونومر دی ان به دست می‌آید که با این کار به برهم‌زدن نظم ساختمانی پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن پرداخته، ویژگی بلورینگی آن‌ها را سلب کرده و پلیمری با ویژگی لاستیکی پدید می‌آید. مزایای EPDM مقاومت در برابر روغن‌های قطبی و مقاومت حرارتی بالا می‌باشد که به عنوان عایق‌های

[1] Exfoliated Graphene
[2] Ethylene Propylene Dine Monomer

مختلف از آن‌ها استفاده می‌شود. این ماده، همچنین دارای انعطاف‌پذیری در دمای پایین می‌باشد و خاصیت کاملا لاستیکی دارد. به همین دلیل از این الاستومر برای افزایش استحکام ضربهٔ کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود.

ویزی وانک و همکارانش [18]، درصدهای مختلف EPDM را در زمینهٔ پلی‌پروپیلن مخلوط کرده و خواص مکانیکی آن‌ها را مورد مطالعه قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که افزایش EPDM باعث افزایش چشمگیر استحکام ضربه می‌شود ولی استحکام کشش و ازدیاد طول تا شکست را افزایش می‌دهد. هلسون و همکارانش [19]، به مقایسه‌ب تأثیر حضور انواع الاستومرها در زمینه‌ی پلی‌پروپیلن پرداختند و گزارش دادند که از میان الاستومرها EPDM بیشترین تأثیر در افزایش استحکام ضربه داشته است. از طرفی هیبرید کردن پرکننده‌ها رویکردی جدید برای بهبود هر چه بیشتر خواص کامپوزیت‌ها است و مطالب بسیاری نیز در این زمینه گزارش شده است [20-22]. چرا که استفاده از تنها یک پرکننده عموماً کلیه‌ی خواص مکانیکی ماده را بالا نمی‌برد. هیبریداسیون چند نوع پرکننده با ماهیت مختلف، منجر به مزایای بالاتر از استفاده‌ی هر کدام از پرکننده‌ها به تنهایی می‌شود. آشنای قاسمی و همکارانش [23]، اثر پرکننده‌های هیبریدی تالک/گرافن را بر روی خواص مکانیکی و حرارتی پلی‌پروپیلن بررسی و گزارش کردند که در نانوکامپوزیت‌های هیبریدی پلی‌پروپیلن/تالک/گرافن، بعد از اضافه نمودن گرافن به کامپوزیت پلی‌پروپیلن/تالک، مدول، استحکام کششی و استحکام ضربه افزایش و در مقادیر بالاتر گرافن،استحکام کششی و ضربه کاهش یافت.

در تحقیق حاضر نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی‌پروپیلن/EPDM با افزودن نانو ذرات گرافن و الیاف شیشه توسط یک مخلوط کن داخلی تهیه شدند. درصدهای وزنی مختلفی از نانو ذرات گرافن (0، 1 و 2 درصد وزنی) و الیاف شیشه (10، 20 و 30 درصد وزنی) در ماتریس پایه پلی‌پروپیلن/EPDM استفاده شد. آنگاه تأثیر نانو ذرات و الیاف شیشه بر خواص مکانیکی (استحکام ضربه، مدول الاستیسیته و استحکام کششی) و حرارتی (دمای ذوب و بلورینگی) بررسی شد.

2- مواد و روش‌ها

2-1- مواد

پلی‌پروپیلن با نام تجاری (v30s) تهیه شده از پتروشیمی اراک[1] دارای شاخص مذاب 18 g/10 min و چگالی 0.9 g/cm^3 به عنوان زمینه (ماتریس) انتخاب شد. نانوصفحات گرافن گونه xGnP-C750 تهیه شده از شرکت اکس جی ساینس[2] آمریکا با ضخامت متوسط 2nm و قطر متوسط 0.3 µm تا 2 µm مساحت سطح متوسط 750 m^2 /g مورد استفاده قرار گرفت. الیاف شیشه استفاده شده در این تحقیق، الیاف شیشه کوتاه نوع E با قطر متوسط 14 µm و طول متوسط 6 mm و چگالی 22.5 g/cm^3 محصول شرکت KCC[3] کره ی جنوبی می باشد. همچنین در این تحقیق از EPDM نوع KEP 270 که شامل 57 درصد وزنی اتیلن، 4.5 درصد وزنی دی‌ان‌مونومر و دارای چگالی 0.9 g/cm^3 محصول شرکت کومو[4] کره جنوبی استفاده شده است.

2-2- نمونه سازی

به طور کلی مواد در 12حالت برای تهیه نمونه‌های آزمون‌های مکانیکی و حرارتی با هم ترکیب شدند که در جدول 1 ارائه شده است. تمامی نمونه‌ها به روش اختلاط مذاب و با استفاده از مخلوط‌کن داخلی مدل HBI SYS 90 ساخت شرکت هک[5] آمریکا با سرعت 60 rpm در دمای 180°C تهیه شدند. بعد از مذاب کردن پلی‌پروپیلن در مخلوط‌کن داخلی، گرافن در سه درصد وزنی 0، 1و 2 ، الیاف شیشه در سه درصد وزنی 10، 20 و 30 و EPDM در دو درصد وزنی 10 و 15 با هم مخلوط شدند که زمان اختلاط برای تمامی نمونه‌ها 10 min در نظر گرفته شد. همچنین برای هر ترکیب تعداد 5 نمونه جهت آزمون‌های کشش و ضربه، با استفاده از قالب‌گیری فشاری توسط دستگاه پرس گرم محصول شرکت تویوسکی[6] مدل VCH ساخت کشور ژاپن در دمای 200°C و فشار 2.5 MPa تهیه شد.

2-3- آزمون ها

آزمون کشش با استفاده از دستگاه زوبیک رول[7] مدل Z100 مطابق با استاندارد ISO 527-1 با سرعت فک های 5mm/min انجام شد. کشش نمونه‌ها تا زمان گسیختگی کامل آن‌ها ادامه پیدا می‌کرد. آزمون ضربه در دمای اتاق و با ابعاد: 10 mm× 4× 80 و با استفاده از دستگاه آزمون ضربه شارپی ساخت دانشگاه تربیت دبیر شهید رجائی مطابق با استاندارد ISO179 انجام شد. تصاویر SEM از سطح شکست نمونه‌ها بعد از آزمون ضربه توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل WEGA-II TESCAN ساخت کشور چک انجام شد. سطح نمونه‌ها برای جلوگیری از بار الکتریکی در طی آزمایش، توسط طلا و به اندازه‌ی 10 nm روکش‌دهی شدند. سپس با ولتاژ کاری برابر 20KV آزمایش‌ها انجام شد. گرماسنجی روبشی تفاضلی آنالیز حرارتی (DSC)[8] توسط دستگاه متلرتولدو ساخت کشور سوئیس، طی یک فرآیند رفت و برگشتی، در سه مرحله به شرح زیر انجام شد.

1- از آنجایی که دمای ذوب PP برابر با 180°C است، برای حصول اطمینان از ذوب شدن کامل بلورها، دمای نمونه‌ها از دمای اتاق تا 210°C افزایش یافته و برای از بین بردن تاریخچهٔ حرارتی و تنشی به مدت 10 min در این دما نگه داشته شده‌اند.

2- سپس دمای نمونه ها از 210°C تا دمای اتاق کاهش یافته و به مدت 10 min در این دما نگه داشته شده است.

3- در آخرین مرحله، دمای نمونه ها از دمای اتاق تا 210°C با نرخ گرمایش 10 °C/min گرم شدند.

جدول 1 فرمولاسیون نانوکامپوزیت‌های تهیه شده

Table1 Sample formulations of materials

شماره ترکیب	درصد وزنی گرافن	درصد وزنی الیاف شیشه	درصد وزنی EPDM	درصد وزنی پلی‌پروپیلن
1	0	10	10	80
2	1	10	10	79
3	2	10	10	78
4	0	20	15	65
5	1	20	15	64
6	2	20	15	63
7	0	10	10	80
8	0	20	10	70
9	0	30	10	60
10	1	10	15	74
11	1	20	15	64
12	1	30	15	54

[1] Arak Petrochemical CVompany
[2] X G Sciences
[3] Korean Chemical Contents
[4] Kumho
[5] Haake
[6] Toyoseiki
[7] Zwick/Roell
[8] Differential Scanning Calorimetry

3- نتایج و بحث

3-1- مطالعات ریخت شناسی

تصاویر SEM گرفته شده از سطح شکست نمونه‌های ضربه در نیتروژن مایع در شکل‌های 1 تا 4 نشان داده شده است. در شکل 1 سطح شکست نمونهٔ شامل 0 درصد گرافن، 10 درصد الیاف شیشه و 10 درصد EPDM نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود الیاف شیشه چسبندگی[1] خوبی با زمینه ندارند که علت آن وجود حفره‌ها در ماتریس می‌باشد و موقع اعمال بار خمشی برای شکست نمونه‌ها، تمایل به خارج شدن از زمینه پلیمری داشته است.

در شکل 2 سطح شکست نمونه‌ی شامل 1 درصد وزنی گرافن، 10 درصد الیاف شیشه و 15 درصد EPDM نشان داده شده است. در این شکل، گرافن متصل به فصل مشترک الیاف شیشه و زمینه پلی‌پروپیلن و EPDM نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود حضور 1 درصد وزنی گرافن در ترکیب نانوکامپوزیت، به علت پرکردن حفره‌های موجود بین زمینه پلیمری و الیاف چسبندگی الیاف و زمینه را بهبود بخشیده است. این اثر نانوپرکننده‌ها در نانوکامپوزیت‌های حاوی الیاف کوتاه در نتایج دیگر محققان نیز گزارش شده است [24، 25]. همچنین در این شکل توزیع نسبتاً مناسب نانوذرات گرافن در زمینه پلیمری مشاهده می‌شود.

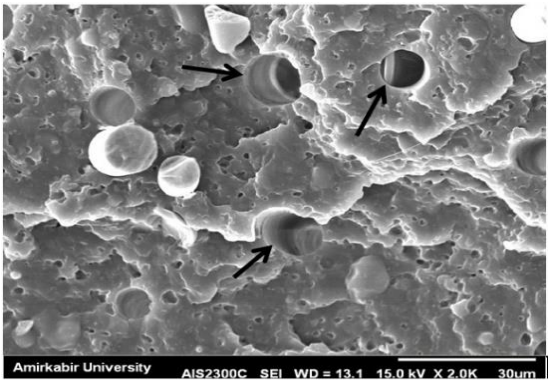

Fig. 1 The image of sample inclouding 0 wt% graphene, 10 wt% glass fibers and 10 wt% EPDM

شکل 1 تصویر نمونه‌ی شامل 0 درصد وزنی گرافن، 10 درصد وزنی الیاف شیشه و 10 درصد وزنی EPDM

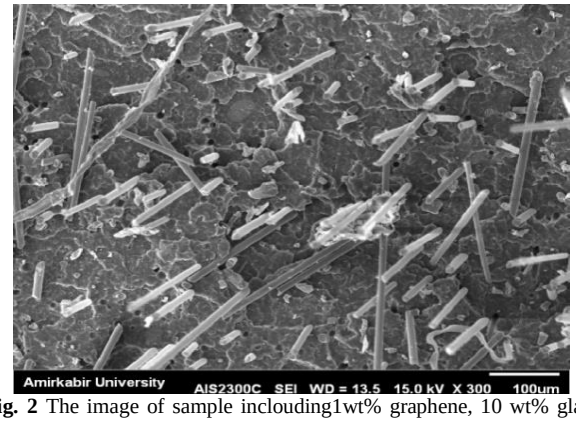

Fig. 2 The image of sample inclouding1wt% graphene, 10 wt% glass fibers and 15 wt% EPDM

شکل 2 تصویر نمونه‌ی شامل 1 درصد وزنی گرافن، 10 درصد وزنی الیاف شیشه و 15 درصد وزنی EPDM

[1] Adherence

در شکل 3 سطح شکست نمونهٔ شامل 2 درصد وزنی گرافن، 20 درصد الیاف شیشه و 15 درصد EPDM نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، نمونه شامل درصدهای وزنی بالای گرافن، به علت سطح مؤثر بسیار بالای این ذرات، بهم پیوستن صفحات اتفاق می‌افتد. این نتایج با گزارش‌های رحمان و همکارانش [25] مطابقت خوبی نشان می‌دهد. به طور کلی چسبندگی بین زمینه PP/EPDM، الیاف شیشه و نانوصفحات گرافن باعث انتقال بهتر بار در بارگذاری‌های مختلف پیوسته و ضربه، از زمینه به الیاف می‌شود و اثرات مستقیمی بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها دارد.

در شکل 4 سطح شکست نمونهٔ شامل 1 درصد وزنی گرافن، 30 درصد الیاف شیشه و 15 درصد EPDM نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، نمونه‌ی شامل 1 درصد وزنی گرافن، دارای توزیع خوبی از گرافن است. همچنین از مشاهده‌ی شکل 4 به نظر می‌رسد که حضور درصدهای وزنی بالای الیاف شیشه (30 درصد وزنی) سبب می‌شود که این الیاف در زمینه به‌خوبی در همه‌ی جهات قرار نگیرند و دارای جهت‌گیری بسیار تصادفی و ناهمگون در زمینه پلیمر هستند.

3-2- استحکام ضربه

شکل 5 تأثیر حضور نانوصفحات گرافن بر استحکام ضربه را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، افزودن گرافن به ترکیب، استحکام ضربه را افزایش داده و نمونه‌ها را چقرمه‌تر کرده است. حضور تنها 1 درصد

Fig. 3 The image of sample inclouding 2 wt% graphene, 20 wt% glass fibers and 15 wt% EPDM

شکل 3 تصویر نمونه‌ی شامل 2 درصد وزنی گرافن، 20 درصد وزنی الیاف شیشه و 15 درصد وزنی EPDM

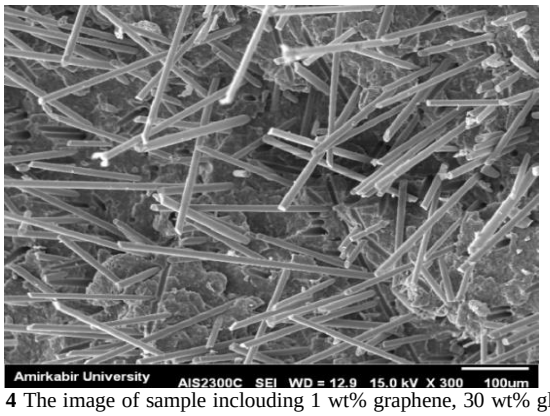

Fig. 4 The image of sample inclouding 1 wt% graphene, 30 wt% glass fibers and 15 wt% EPDM

شکل 4 تصویر نمونه‌ی شامل 1 درصد وزنی گرافن، 30 درصد وزنی الیاف شیشه و 15 درصد وزنی EPDM

وزنی گرافن در ترکیب نمونه‌ها افزایش استحکام ضربه را به همراه داشته که علت آن ایجاد سازوکارهای مختلفی چون ایجاد حفره، پل زدن و انحراف مسیر ترک است که می‌تواند مانعی بر رشد ترک باشد و با جذب انرژی بالاتر سبب افزایش انرژی شکست شود [24، 26]. اما در نمونه‌های با 2 درصد وزنی گرافن استحکام ضربه، نسبت به 1 درصد وزنی گرافن، کاهش پیدا کرده است. در واقع در نمونه‌های با مقادیر بالای نانوذرات، شاهد تشکیل کلوخه‌هایی هستیم که می‌توانند سبب تمرکز تنش شده و مناطقی برای شروع رشد ترک ایجاد کند و در نهایت منجر به تردتر شدن ماده گردد [25، 27]. همچنین افزایش EPDM از 10 درصد وزنی به 15 درصد وزنی، باعث افزایش در استحکام ضربه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این افزایش در 1 درصد وزنی گرافن بیشتر مشاهده می‌شود که علت آن می‌تواند پایین بودن مدول این ماده و استهلاک انرژی توسط آن باشد [28]. همچنین همان‌طور که در شکل 5 مشاهده می‌شود، افزودن همزمان EPDM و الیاف شیشه تأثیری بر عملکرد نانو صفحات گرافن ندارد. به نظر می‌رسد برهم‌کنشی بین این دو اتفاق نمی‌افتد.

شکل 6 نمایشگر تأثیر حضور الیاف شیشه بر استحکام ضربه است. مشاهدا می‌شود، حضور الیاف شیشه مقاومت به ضربه ترکیبات را در کل افزایش می دهد. تاثیر حضور الیاف در اتلاف انرژی انتشار ترک‌ها[1] در نمونه‌های شیاردار آزمون شارپی ایجاد گردیده و باعث افزایش استحکام ضربه می‌شود. این تأثیر الیاف توسط محققین گزارش شده است [29، 30]. همچنین افزایش EPDM از 10 درصد وزنی به 15 درصد وزنی، باعث افزایش در استحکام ضربه شده است که علت آن انعطاف‌پذیری بالای EPDM در دماهای پایین می‌باشد [28]. همان‌طور که از شکل 6 مشاهده می‌شود، افزودن همزمان EPDM و نانوصفحات گرافن تاثیری بر عملکرد الیاف شیشه ندارد. به نظر می رسد که برهم‌کنشی بین این دو اتفاق نمی‌افتد.

3-3-استحکام کششی

شکل 7 تاثیر حضور نانوصفحات گرافن بر استحکام کششی را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، افزودن نانوصفحات گرافن تا 1 درصد وزنی باعث افزایش استحکام کششی شده است که علت آن بهبود چسبندگی الیاف به زمینه در این نمونه‌ها می‌باشد. در درصدهای بالاتر گرافن اُفت ناچیز استحکام کششی مشاهده می‌شود که علت آن می‌تواند کلوخه شدن نانوذرات در ترکیبات باشد که باعث کاهش اثر آن‌ها در خواص کشش شده است [27]. همچنین افزایش 15درصد وزنیEPDM، استحکام کششی را کاهش داد که علت آن را می‌توان نرم‌تر بودن EPDM نسبت به پلی‌پروپیلن دانست.

شکل 8 تأثیر حضور الیاف شیشه بر استحکام کششی را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، حضور الیاف شیشه، استحکام کششی را ابتدا افزایش داده و در ادامه با افزودن درصدهای بالای وزنی الیاف شیشه تغییری در استحکام کششی حاصل نمی‌شود. علت این است که درصدهای وزنی بالای الیاف شیشه چسبندگی خیلی خوب با زمینه ندارند و این مسئله باعث می شود که الیاف شیشه موقع اعمال بار کششی، تمایل به خارج شدن از زمینه پلیمری داشته است [30]. همچنین افزایش EPDM، استحکام کششی را کاهش داده است.

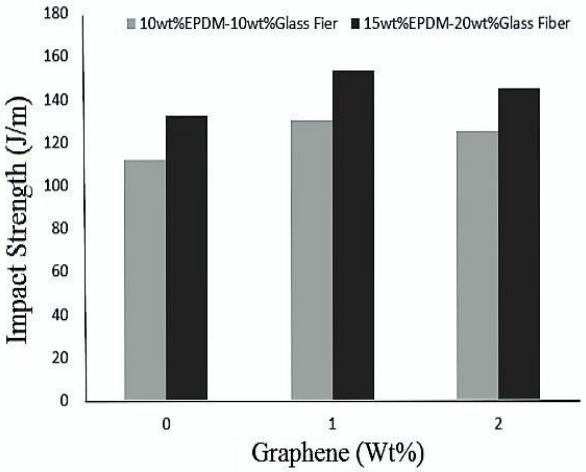

Fig. 5 The effect of graphene nanosheets on impact strength

شکل 5 تأثیر حضور نانوصفحات گرافن بر استحکام ضربه

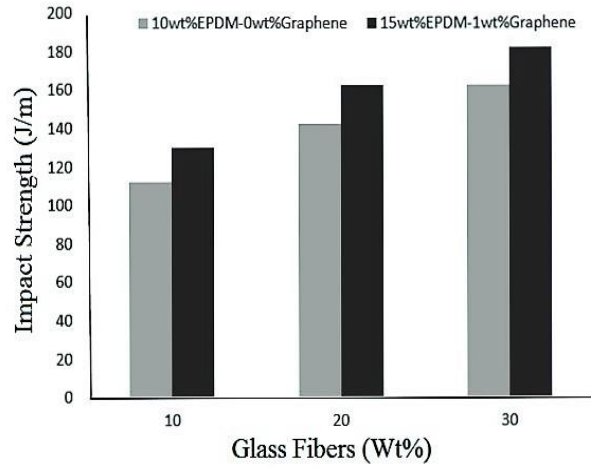

Fig. 6 The effect of glass fibers on impact strength

شکل 6 تأثیر حضور الیاف شیشه بر استحکام ضربه

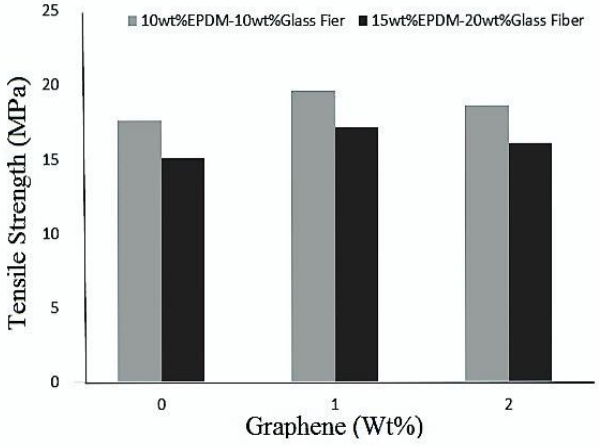

Fig. 7 The effect of graphene nanosheets on tensile strength

شکل 7 تأثیر حضور نانوصفحات گرافن بر استحکام کششی

[1] Crack Propagation

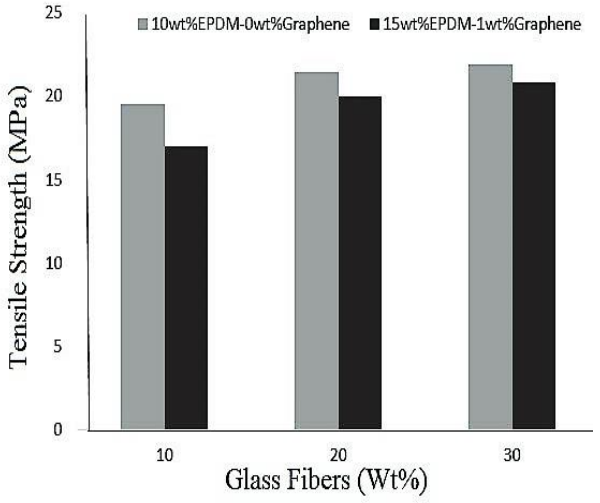

Fig. 8 The effect of glass fibers on tensile strength

شکل 8 تأثیر حضور الیاف شیشه بر استحکام کششی

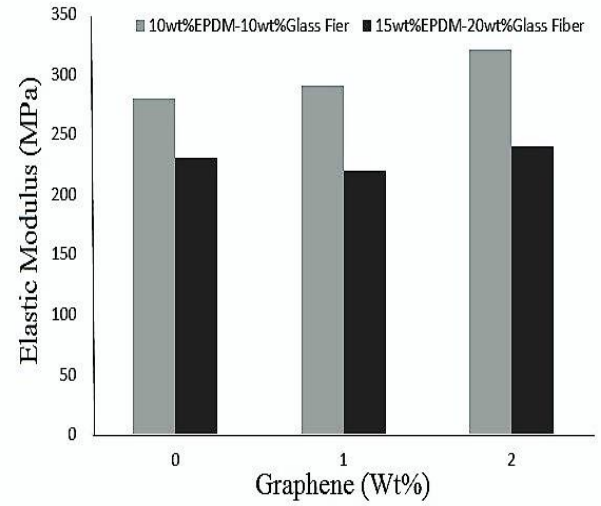

Fig. 9 The effect of graphenenanosheets on elastic modulus

شکل 9 تأثیر حضور نانوصفحات گرافن بر مدول الاستیک

3-4- مدول الاستیک

شکل 9 نمودار تأثیر حضور نانوصفحات گرافن بر مدول الاستیک را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود، به طورکلی افزودن نانوذرات گرافن به ترکیبات، افزایش مدول الاستیک را بدنبال دارد. این افزایش مدول را می‌توان به مدول بالای این مواد و در توزیع خوب نانوصفحات گرافن و نقش آن‌ها در چسبندگی بین الیاف و زمینه جستجو کرد. مطابق تصاویر SEM گرفته شده از سطح شکست ترکیبات(شکل‌های 2 و 4)، نانوصفحات گرافن دارای توزیع خوبی در زمینه‌ی پلیمری هستند که این مسئله باعث چسبندگی بیشتر زمینه به الیاف و تشکیل پیوندهای قوی‌تر شده که افزایش سفتی یا مدول الاستیک را در پی داشته است [25، 27]. همچنین افزایش EPDM باعث کاهش مدول الاستیک در ترکیب شده است و این کاهش در 2 درصد وزنی گرافن بیشتر مشاهده می‌شود که علت این است که الاستومر EPDM نسبت به پلی‌پروپیلن نرم‌تر بوده و دارای مدول الاستیک کمتری می‌باشد. با دقت در شکل 9 مشاهده می‌شود که افزایش همزمان EPDM و الیاف شیشه باعث می‌شود که تأثیر نانوصفحات گرافن از اثر افزایشی به کاهشی بر مدول الاستیک تبدیل شود. این موضوع نشان می‌دهد که بین حضور همزمان EPDM و الیاف شیشه از طرفی و نانوصفحات گرافن از طرف دیگر یک برهم‌کنش وجود دارد. به نظر می‌رسد که درصدهای بالای الیاف شیشه مانع از پراکندگی مناسب نانو صفحات گرافن می‌شوند (شکل 3) که این موضوع منجر به کاهش اثر نانو صفحات گرافن بر مدول الاستیک در حضور درصدهای بالای الیاف شیشه شده است.

شکل 10 تأثیر حضور الیاف شیشه بر مدول الاستیک را نشان می‌دهد. مشاهده می‌گردد، افزایش الیاف شیشه باعث افزایش مدول الاستیک شده است. مهم‌ترین علت این امر را می‌توان مدول بالاتر الیاف شیشه و تأثیر انتقال بار از زمینه نرم پلیمری به الیاف سفت‌تر ذکر کرد [27 و 31]. افزایش EPDM نیز باعث کاهش مدول الاستیک در ترکیب شده است و این کاهش در 0 درصد وزنی گرافن بیشتر مشاهده می‌شود. علت این است که الاستومر EPDM نسبت به پلی‌پروپیلن نرم‌تر بوده و دارای مدول الاستیک کمتری می‌باشد.

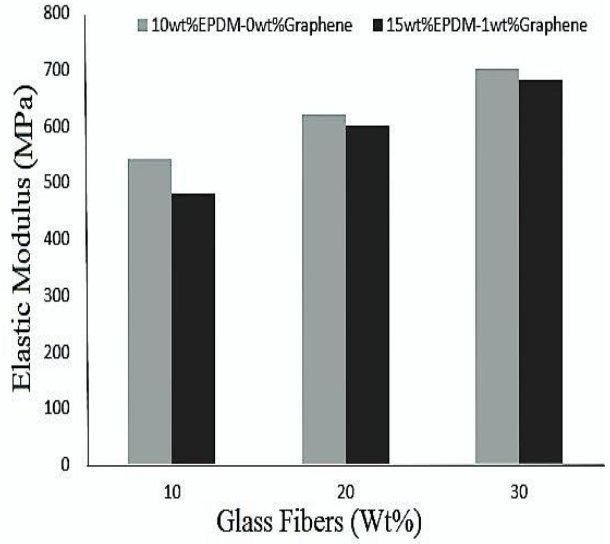

Fig. 10 The effect of glass fibers on elastic modulus

شکل 10 تأثیر حضور الیاف شیشه بر مدول الاستیک

3-5- خواص حرارتی

نتایج حاصل از آنالیز حرارتی دو نمونه شامل 1 و 2 درصد وزنی از نانوصفحات گرافن در جدول 2 ارائه شده است. شکل 11 نتایج حاصل از آنالیز حرارتی در فرآیند سرد کردن و شکل 12 نتایج حاصل از آنالیز حرارتی در فرآیند گرم کردن را نشان می‌دهد.

دمای مربوط به نقطه اوج منحنی حالت سرد کردن، دمای تبلور و دمای مربوط به اوج منحنی گرم کردن، دمای ذوب نمونه‌ها را به دست می‌دهد.

مطابق جدول 2 افزایش گرافن از 1 درصد وزنی به 2 درصد وزنی دمای بلورینگی پلی‌پروپیلن را به اندازه‌ی یک درجه سلسیوس افزایش داده است. در حالی که افزودن نانوصفحات گرافن تأثیر آنچنانی بر دمای ذوب پلی‌پروپیلن ندارد. افزایش دمای بلورینگی در نمونه‌های شامل 2 درصد وزنی گرافن به این معناست که حضور ذرات نانو به تبلور پلی‌پروپیلن کمک کرده است. در واقع در هنگام سرد کردن نمونه‌ها از دمای بالا، نانوصفحات گرافن به‌عنوان هسته‌زا عمل کرده و باعث سرعت بخشیدن به بلورینگی می‌شوند [32].

جدول 2 نتایج کلی حاصل از آنالیز حرارتی

Table2 The overall results of the thermal analysis

شماره ترکیب	دمای بلورینگی (T_c)	دمای ذوب (T_m)
2 (شامل 1 درصد وزنی نانو ذرات گرافن)	126.49 ℃	33.165 ℃
3 (شامل 2 درصد وزنی نانو ذرات گرافن)	79.127 ℃	36.165 ℃

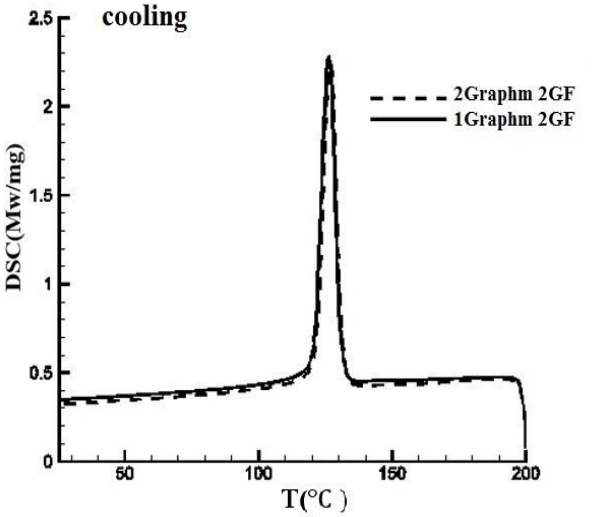

Fig. 11 Thermal analysis plots in the cooling process

شکل 11 نمودارهای آنالیز حرارتی در فرآیند سرد کردن

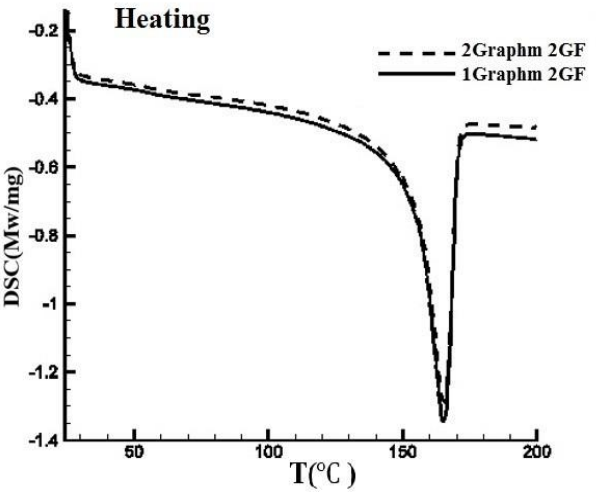

Fig. 12 Thermal analysis plots in the heating process

شکل 12 نمودارهای آنالیز حرارتی در فرآیند گرم کردن

4- نتیجه گیری

در این تحقیق، خواص مکانیکی و حرارتی کامپوزیت‌های شامل زمینه‌ای از دو فاز پلیمری PP/EPDM تقویت شده با نانوصفحات گرافن و الیاف شیشه بررسی شده است. نتایج نشان داد:

1- افزودن نانوصفحات گرافن تا 1درصد وزنی استحکام ضربه را 16 درصد، استحکام کششی را 11 درصد و مدول الاستیک را 3 درصد افزایش داده است.

2- افزودن الیاف شیشه تا 30 درصد وزنی استحکام ضربه را 46 درصد، استحکام کششی را 12 درصد و مدول الاستیک را 18 درصد افزایش می دهد.

3- افزودن EPDM از 10 درصد وزنی به 15 درصد وزنی، استحکام ضربه را 18 درصد افزایش داده است.

4- افزودن نانوصفحات گرافن از 1 درصد وزنی به 2 درصد وزنی توانسته دمای تبلور پلی‌پروپیلن را یک درجه ی سلسیوس افزایش دهد. در صورتی که حضور آن‌ها تأثیر بر دمای ذوب پلی‌پروپیلن ندارد.

5- سپاسگزاری

این تحقیق با حمایت مالی دانشگاه تربیت دبیر شهید رجائی، طی قرارداد طرح پژوهشی به شماره قرارداد 24282 مورخ 1396/10/2 انجام شده است.

6- مراجع

[1] Lapcik, L. and Jindrova, P. and Lapcikova, B. and Tamblyn, R. G.. "Effect of the Talc Filler Content on the Mechanical Properties of Polypropylene Composites", Journal of Applied polymer Science, Vol. 110, No. 5, pp. 2742-2747, 2008.

[2] An, J. E. Jeon,"Preparation and Properties of Polypropylene Nanocomposites," Fibers and Polymers, Vol. 13, No. 4, pp. 507-514, 2012.

[3] Geim, A.K. and Novoselov, K. S., "The rise of graphene", Nature Materials, Vol. 6, No. 3, pp. 183-191, 2007.

[4] Kim, H. and Abdala, A. A.andMacosko C. W., "Graphene /Polymer Nanocomposites", Macromolecules, Vol. 43, No. 6, pp. 6515-6530, 2010.

[5] Lee, C.G. and Wei, X.D. And Kysar, J.W. H., "Measurement of the elastic properties and intrinsicstrength of monolayer graphene", Science, Vol. 321, No. 5887, pp. 385-388, 2008.

[6] El Achaby, M. Arrakhiz, F.E. Vaudreuil,S.B. el Kacem Qaiss, A. Bousmina, M. and Fassi-Fehri, O., "Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites Prepared by Melt Mixing". Polymer Composites, Vol. 33, No. 5, pp. 733-744, 2012.

[7] Kalaitzidou, K. Fukushima, H. and Drzal, L.T., "Mechanical properties and morphological characterization of exfoliated graphite–polypropylene nanocomposites". Composites Part A: applied science and technology, Vol. 38, No. 7, pp. 1675-1682, 2007.

[8] Shokrieh, M.M. and Ahmadi Joneidi, V., "Manufacturing and experimental characterization of Graphene/ Polypropylene nanocomposites", In persian. Modares Mechanical Engineering, Vol. 13, No. 11, pp. 55-63, 2014.

[9] Milani, M.A. González, D. Quijada, R. Basso, N.R.S. Cerrada, M.L. Azambuja, D.S. and Galland, G.B., "Polypropylene/graphene nanosheet nanocomposites by in situ polymerization: Synthesis, characterization and fundamental properties", Composites Science and Technology, Vol. 84,No 11, pp.1-7, 2013.

[10] Song, P. Cao, Z. Cai, Y. Zhao, L. Fang, Z. and Fu, S., "Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties", Polymer, Vol. 52, No. 18, pp. 4001-4010, 2011.

[11] Yuan, B. Bao, C.L. Song, L. Hong, N. Liew, K.M. and Hu,Y., "Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties", Chemical Engineering Journal, Vol. 237,No 3, pp. 411-420, 2014.

[12] Rafiee, M.A. and Rafiee, J. W., "Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content", ACS NANO, Vol. 3, No. 12, pp. 3884-3890, 2009.

[13] Kuilla,T. and Bhadra,S. Y., "Recent advances in graphene based polymer composites", Progress in Polymer Science, Vol. 35, No. 11, pp. 1350-1375, 2010.

[14] Balandin, A. A. Ghosh, S. B., "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene", NANO LETTERS, Vol. 8, No. 3, pp. 902-907, 2008.

[15]Stockreiter, W. and Kadtl, J., "Glass fiber reinforced polypropylene", US Pat. 008519044B2, 2013.
[16]Thomson, J., "Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre- reinforced polypropylene: 4. Impact properties. Composites: Part A. Vol. 28, No. 3, PP: 277-288. 2002.
[17] Thomason, J. L., and M. A. Vlug., "Influence of fiber length and concentration on the properties of glass fiber-reinforced polypropylene: 1". Tensile and flexural mpdulud. Composites: part A.Vol. 27, No. 6, PP:477-484, 1996.
[18]Wang, W. and Tang, L., "Mechanical properties and morphological structures of short glass fiber reinforced PP/EPDM composite", European Polymer Journal, Vol. 39, No. 11, pp. 2129-2134, 2003.
[19] Helson, M. and Ramos, D. M., "Analysis of thermal properties and impact strength of PP/SRT, PP/EPDM and PP/SRT/EPDM mixtures in single screw extruder", Polymer Testing Journal, Vol. 25, No. 4, pp. 498-503, 2006.
[20] Zare, Y. and Garmabi, H. and Sharif, F., "Optimization of Mechanical Properties of PP/Nanoclay/$CaCO_3$ Ternary Nanocomposite Using Response Surface Methodology", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 122, No. 5, pp. 3188-3200, 2011.
[21] Leong, Y. W. and Mohd, Z.A.A., "Mechanical and Thermal Properties of Talc and Calcium Carbonate Filled Polypropylene Hybrid Composites", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 91, No. 5, pp. 3327-3336, 2004.
[22] Lee, S.Y. and Kang, I. A. D., "Thermal, mechanical and morphological properties of polypropylene/clay/wood flour nanocomposites", eXPRESS Polymer Letters, Vol. 2, No. 2, pp. 78-87, 2008.
[23] Menbari, S. and Ashenai Ghasemi, F. and Ghasemi, I., "Comparison of mechanical properties of hybrid nanocomposites of Polypropylene/Talc/Graphene with Polypropylene/Graphene", In Persian. Modares Mechanical Engineering, Vol. 15, No. 7, pp. 329-335, 2015.
[24] Mohedi, A. H. and Liaghat, Gh. and Pol, M. H. and Afrosian, A., "Experimental study on the effect of nano-silica composite interlaminar fracture toughness third of materials reinforced with glass fibers", In Persian. Modares Mechanical Engineering, Vol. 15, No. 3, pp. 290-283, 2015.
[25] Rahman, N. A., A. Hassan, R. Yahya, R. A. Lafia-Araga, and P. R. Hornsby., "Microstructural, thermal, and mechanical properties of injection-molded glass fiber/nanoclay/polypropylene composites", Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 31 No. 4, pp. 269-281, 2012.
[26] Hoseini, S. A. and Pol, M. H., "Tensile and flexural properties of composites glass / epoxy reinforced with clay", In Persian. Modares Mechanical Engineering, Vol. 14, No. 7, pp. 103-108, 2014.
[27] Chaharmahali, M., Y. Hamzeh, G. Ebrahimi, A. Ashori, and I. Ghasemi., "Effect of nano-graphene on the physic-mechanical properties of bagasse/polypropylene composites", Polymer Bulletin Vol. 71, No. 2, pp. 337-349. 2014.
[28] Shoartz, S. S. and Godman, S. H., "Thermoplastic", Translation by Abasian, A. and Manochehri, S. and Nazokdast, H. Behrozan Publicatin Company. 1377.
[29] Thomason, G. L "Influence of fiber length and concentration on the properties of glass fiber-reinforced polypropylene: 5", Ingectionmoulded long and short fiber PP. Composites: part A Vol.28, No 3, pp. 1641-1652, 2002.
[30]Karger-Kosis, J. "Polyoropylene: Structure, Blends and Composites", Vol. 3: Composites, Amsterdam, Springer, 1995.
[31] Rahman, N. A., A. Hassan, R. Yahya, and R. A. Lafia. "Impact Properties of Glass fiber/polypropylene Composites: The Influence of Fiber Loading, Specimen Geometry and Test Temperature". Fibers and Polymers Vol. 14, No.11, pp.1877-1885, 2013.
[32]Ashenai Ghasemi, F. and Ghasemi, I. and Daneshpayeh, S., "Mechanical and thermal properties of nanocomposites based on polypropylene/linear low density polyethylene/Titanium dioxide" In Persian. Modares Mechanical Engineering, Vol. 14, No. 3, pp. 109-103, 2014.