



مطالعه تجربی ریز ساختار، خواص حرارتی و مکانیکی نانو کامپوزیت‌های PA6/NBR تقویت شده با نانو ذرات گرافن

محمد رضا نخعی^{1*}، شهره محمدی²، قاسم نادری³، میر حمید رضا قریشی³

1- استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

2- دانشجو، مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران

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

* تهران، صندوق پستی 16589-53571، m_nakhaei@sbu.ac.ir

چکیده

اطلاعات مقاله

دریافت: 97/8/28

پذیرش: 97/11/24

کلیدواژگان:

پلی آمید 6

لاستیک آکریلونیتریل بوتادین

نانو صفحات گرافن

نانو کامپوزیت

خواص مکانیکی

در این تحقیق، ترموپلاستیک الاستومر بر پایه پلی آمید 6 (PA6) و لاستیک آکریلونیتریل بوتادین (NBR) تقویت شده با نانو صفحات گرافن (GNP)، با مخلوط کن داخلی تولید شد. تاثیر درصد GNP (0.5، 1 و 2 درصد وزنی) بر روی خواص حرارتی، مکانیکی و ریزساختار سه ترکیب درصد نانو کامپوزیت PA6/NBR (90/10، 70/30 و 50/50) مورد بررسی قرار گرفت. آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)، گرماسنجی تفاضلی روبشی (DSC)، آنالیز دینامیکی مکانیکی حرارتی (DMTA)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تست های مکانیکی انجام شد تا ریز ساختار، خواص حرارتی و مکانیکی این نانو کامپوزیت ها مورد بررسی قرار گیرد. نتایج نشان می دهد که خواص مکانیکی نانو کامپوزیت های PA6/NBR/GNP مثل استحکام و مدول کششی با افزایش GNP در مخلوط PA6/NBR افزایش می یابد، در حالی که با افزایش مقدار NBR این خواص کاهش می یابد. بررسی تاثیر درصد GNP و NBR بر روی رفتار بلورینگی نانو کامپوزیت های PA6/NBR/GNP نشان می دهد که دمای بلورینگی PA6 در حضور GNP افزایش می یابد در حالی که افزایش NBR باعث کاهش دمای بلورینگی می شود. مدول ذخیره PA6، در حضور GNP به مقادیر بالاتر تغییر می کند. بهبود مدول ذخیره در حضور نانو ذرات به دلیل سختی فوق العاده GNP و کاهش حرکت زنجیره های پلیمری است.

Experimental study of microstructure, thermal and mechanical properties of PA6/NBR nanocomposites reinforced with graphene nanoparticle

Mohammad Reza Nakhaei^{1*}, Shohreh Mohammadi², Ghasem Naderi³, Mir Hamid Reza Ghoreishy³

1-Faculty of Mechanic and Energy, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.

2-- Department of Polymer Engineering, Islamic Azad University, South-Tehran Branch, Tehran, Iran.

3- - Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

* P.O.B. 16589-53571, Tehran, Iran, m_nakhaei@sbu.ac.ir

Keywords

Polyamide 6

Acrylonitrile butadiene rubber

Graphene nano-platelets

Nanocomposite

Mechanical properties

Abstract

In this study, thermoplastic elastomer (TPE) nanocomposites based on polyamide-6 (PA6) and acrylonitrile butadiene rubber (NBR) reinforced by Graphene nanoparticle (GNP) were prepared via a Haake internal mixer. The effects of GNP content (0.5, 1 and 2 wt. %) on the thermal, mechanical, and microstructure properties of three composition ratios of PA6/NBR (90/10, 70/30 and 50/50) nanocomposites were investigated. X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), scanning electron microscopy (SEM) and mechanical (tensile and impact) test were performed to determine the morphology and mechanical and thermal properties of this nanocomposite. The results showed that the mechanical characteristics of the PA6/NBR/GNP nanocomposites such as the tensile and modulus strength increased with increasing of GNP content in PA6/NBR blends, while these properties decreased when NBR content increased. Investigating the effect of GNP and NBR content on the crystallization behavior of PA6/NBR/GNP nanocomposites show that the crystallization temperature of PA6 increased with the presence of GNP whereas the increase in NBR phase content leads to reduction of crystallization temperature. The storage modulus of PA6 shifts to higher value with the presence of GNP. The improvement of the storage modulus, with the introduction of nanoparticles was the result of the extraordinary stiffness of GNPs and the restricted mobility of the polymer chains.

Please cite this article using:

Nakhaei, M.R. Mohammadi, Sh. Naderi, Gh. and Ghoreishy, M.H.R. "Experimental study of microstructure, thermal and mechanical properties of PA6/NBR nanocomposites reinforced with graphene nanoparticle", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 6, No.3, pp. 419-426, 2019.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

1- مقدمه

پلی آمید جزء پلیمرهای پرکاربردی است که بطور قابل توجه ای در صنایع تولیدی، پزشکی و بسته بندی استفاده می شود [1,2]. استفاده از پلی آمید به دلیل خواص مکانیکی، حرارتی و سایشی نسبتاً مناسب تر آن نسبت به دیگر پلیمرها است. نانو کامپوزیت نایلون 6 تقویت شده با خاک رس ابتدا توسط محققان شرکت توپوتا مورد بررسی قرار گرفتند و در سال های اخیر نیز این مواد توسط صنایع و موسسات تحقیقاتی مورد توجه قرار گرفته اند [3,4]. تولید و تجاری سازی نانو کامپوزیت های پلیمری با حضور نانو ذراتی مثل سیلیکات های لایه ای و لوله ای مثل خاک رس و هالوسیت، نانو ذرات فلزی، نانوتیوب های کربنی و نانو گرافن به سرعت پیشرفت کرده است [5,6]. این مواد با اضافه کردن درصد وزنی بسیار کم نانو ذرات (حداکثر 5% برای خاک رس و حدود 2% برای گرافن) در ماده پایه تولید می شوند. این درصد بسیار کم باعث بهبود قابل توجه در خواص مکانیکی (مدول و استحکام) و خواص حرارتی (مقاومت حرارتی و اشتعال پذیری) می شود در حالی که باعث کاهش استحکام ضربه می شود که برای از بین بردن این عیب از یک الاستومر در کنار ماده پایه استفاده می شود و بعد به آن ذرات تقویت کننده را اضافه می کنند [9-7].

نانوصفحات گرافن دارای ساختار دوبعدی لانه زنبوری می باشد که اتم های تشکیل دهنده آن از کربن می باشد. گرافن به علت داشتن خواص فوق العاده مکانیکی، چگالی بالا، رسانایی الکتریکی و گرمایی و خواص نوری به ماده ای منحصر به فرد تبدیل شده است. ساختار گرافن به صورت لایه ای می باشد که لایه های گرافنی از 3 تا 10 لایه را به نام گرافن کم لایه و بین 10 تا 30 لایه را به نام گرافن چند لایه می نامند [10,11].

پلی آمید 6 یک پلیمر نیمه بلورین با دو نوع ساختار α و γ است. تشکیل این دو نوع ساختار به شرایط کریستالزاسیون و حضور ذرات فیلر بستگی دارد. افزایش نانو ذرات خاک رس با مواد آلی باعث ایجاد ساختار α در پلی آمید 6 خواهد شد در حالی که حضور ذرات الاستومر موجب ایجاد ساختار γ خواهد شد. محققان گزارش کردند که ساختار α مقاومت به ضربه بالاتری خواهد داشت. به همین دلیل افزودن ذرات فاز الاستومر باعث تقویت مقاومت به ضربه پلی آمید 6 خواهد شد [12,13].

تحقیقات زیادی در مورد ترموپلاستیک الاستومر های PA6/NBR شده است. محلاتی و همکاران [14] روی تاثیر درصد نانو ذرات خاک رس و غلظت فاز لاستیک روی خواص مکانیکی و مورفولوژی نانو کامپوزیت های PA6/NBR انجام دادند. نتایج نشان داد که افزایش غلظت فاز لاستیک از 10 تا 30% باعث افزایش تنش برشی در فرایند شده که این باعث پخش بهتر نانوذرات در فاز پلاستیک می شود. با افزایش نانو ذرات خاک رس اندازه فاز لاستیک کوچکتر می شود به طوری که با افزایش نانو ذرات از 0 تا 5% وزنی، اندازه متوسط فاز لاستیک از $4\mu\text{m}$ به $1\mu\text{m}$ خواهد رسید. فوگاندس و همکارانش [15] تاثیر غلظت فاز لاستیک را بر روی خواص مکانیکی ترموپلاستیک الاستومر های PA6/NBR را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که خواص مکانیکی وابسته به ریزساختار مواد و سیستم پخت خواهد بود. نادری و همکارانش [16] اثر درصد خاک رس را بر روی نانو کامپوزیت های دو فاز PA6/ECO را بر روی مورفولوژی و خواص مکانیکی مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که خواص مکانیکی این نانو کامپوزیت مثل استحکام و مدول کششی با افزایش نانو ذرات خاک رس تا 5 درصد افزایش می یابد و همچنین پخش شدن نانو ذرات در فاز پایه با افزایش مقدار لاستیک بهبود

خواهد یافت. نتایج تحقیقات محراب زاده و همکاران [17] بر روی PA6/NBR نشان داد که پخت دینامیکی باعث افزایش گشتاور و بهتر شدن خواص مکانیکی مثل استحکام کششی و سختی خواهد شد.

با توجه به کاربرد صنعتی ترموپلاستیک الاستومرهای PA6/NBR، خواص منحصر به فرد نانو ذرات گرافن و اینکه گزارشی درباره ساخت و بررسی خواص نانو کامپوزیت های PA6/NBR/Graphene منتشر نشده است، هدف اصلی این تحقیق ساخت این نانو کامپوزیت ها با مخلوط کن داخلی است. در این راستا تاثیر پارامترهای درصد فاز لاستیک (10,30,50) و نانو ذرات گرافن (0.5,1,2) و همچنین برهم کنش متقابل آنها بر روی خواص مکانیکی، رئولوژی و ریز ساختار نانو کامپوزیت PA6/NBR/Graphene با استفاده از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تست های مکانیکی مورد بررسی قرار می گیرد.

2- تجریمی

2-1- ساخت ماده اولیه

برای ساخت ماده از پلی آمید 6 با کد تجاری کوپا کن 136، محصول شرکت کولون پلاستیک کره جنوبی، آکریلونیتریل بوتادین با نام تجاری 35 ال، محصول شرکت کومپو کره جنوبی و گرافن با نشان تجاری ایکس جی ان پی 750، محصول شرکت ایرانی همپار استفاده شده است که خصوصیات آنها در جدول 1 آورده شده است.

2-2- دستگاه ها و روش ها

برای ساخت نمونه ها، رطوبت گیری PA6 و نانو ذرات گرافن به مدت 24h و در دمای 80°C در کوره انجام شد. اختلاط مواد با استفاده از دستگاه مخلوط کن داخلی برابندر- مدل 50w ساخت آلمان در سرعت 80rpm ، 230°C و به مدت 6 min انجام شد. آماده سازی نمونه ها برای آزمون های کشش و ضربه توسط دستگاه قالب گیری فشاری نوع mini test press ساخت-Toyo seiki در دمای 240°C و به مدت 5 min انجام شد.

آمیزه های PA6/NBR/GNP بر اساس ترکیب درصدی نشان داده شده در جدول 2 تهیه شدند. ترکیب درصدی انتخاب شده برای اختلاط بر اساس تحقیقات گذشته بوده است که درصد فاز لاستیک از 10 تا 50 درصد و درصد گرافن از 0.5 تا 2 درصد تغییر کرده است [18,19]. ابتدا PA6 با نانو ذرات گرافن به صورت خشک در کیسه نایلونی با هم مخلوط و محتویات کیسه درون مخلوط کن داخلی با دمای 230°C و دور پیچ 80 rpm ریخته شد تا ذوب شود. لاستیک NBR، 1 دقیقه پس ثابت شدن گشتاور دستگاه بر حسب زمان درون مخلوط کن داخلی ریخته شد. سپس اختلاط تا 2 دقیقه پس از زمان پایدار شدن منحنی گشتاور بر حسب زمان اختلاط ادامه یافت.

بررسی خواص مکانیکی کشش و ضربه به ترتیب مطابق با استاندارد 638 ASTM D256 و ASTM D در دمای محیط انجام شد. تست کشش با دستگاه کشش زوکر¹ ساخت شرکت زیوک² آلمان در دمای اتاق و با سرعت فک 1 mm/min انجام شد. برای اندازه گیری استحکام ضربه از دستگاه تست ضربه زیوک ساخت کشور آلمان با انرژی 1J استفاده شده است.

بعد از ساخت نمونه ها، برای مطالعه سطح شکست و اندازه فاز لاستیک درون نانو کامپوزیت ها، نمونه ها بعد از شکست در نیتروژن مایع، به مدت 24

² Zwick Co, Germany¹ Zuker

وزن تقریبی 10 mgr آماده شد و با نرخ گرمایش 10 C/min تا دمای 250 درجه سانتی گراد گرم شدند و به مدت 5 min در این دما نگه داشته شدند. بعد از طی زمان مشخص شده از دمای 250 درجه سانتی گراد با همان نرخ گرمایش قبلی سرد شدند.

برای بررسی خواص دینامیکی - مکانیکی نمونه های با ابعاد 8×5×1 mm آماده و از دستگاه DMA-Triton-Tritec 2000 استفاده شد که آزمون بر اساس استاندارد ASTM 4056 و در حالت خمش 2 نقطه است. نمونه ها در محدوده دمای 100- تا 100 درجه سانتی گراد و با نرخ 3 C/min تحت بار خمشی قرار گرفت که داری فرکانس 1 Hz نیز بود.

جدول 2 نامگذاری و ترکیب درصد نمونه های تهیه شده.

Table 2. Nomenclature and compositions.

کد نمونه	درصد پالی آمید 6		درصد NBR	
	wt.%	wt%	wt%	wt%
PN10	90	10	0	
PN10G0.5	90	10	0.5	
PN10G1	90	10	1	
PN10G2	90	10	2	
PN30	70	30	0	
PN30G0.5	70	30	0.5	
PN30G1	70	30	1	
PN30G2	70	30	2	
PN50	50	50	0	
PN50G0.5	50	50	0.5	
PN50G1	50	50	1	
PN50G2	50	50	2	

3- نتایج و بحث

1-3- استحکام و مدول کششی

خواص استحکام کششی نانو کامپوزیت های حاوی گرافن و NBR در شکل 1 نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود در هر نمونه با افزایش غلظت NBR، از میزان استحکام کششی کاسته می شود. این پدیده به دلیل استحکام کششی پایین تر لاستیک NBR نسبت به ماتریس پایه PA6 است در حالی که با افزایش غلظت گرافن در نانو کامپوزیت میزان استحکام کششی بسته به مقدار نانو ذرات گرافن بین 25 تا 40 درصد افزایش یافته است.

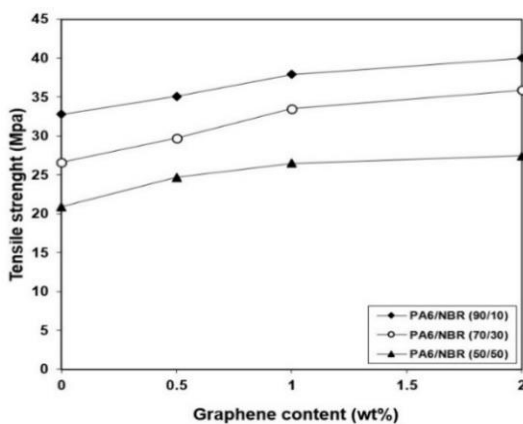


Fig. 1 The effect of NBR and Graphene content on tensile strength
شکل 1 تأثیر درصد آکریلونیتریل بوتادین و گرافن بر استحکام کششی.

ساعت در محلول استون قرار گرفت تا NBR در آن حل شود. بعد از آن سطح شکست با لایه نازکی از طلا به ضخامت 100-500 آنگستروم پوشش داده شده و با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Texcan VEGA-II ساخت کشور چک مورد مطالعه قرار گرفت. قطر متوسط عددی (D_n)، وزنی (D_w) و حجمی (D_v) ذرات فاز NBR با استفاده از روابط زیر محاسبه گردید [18-20].

$$D_n = \frac{\sum N_i D_i}{\sum N_i} \quad (1)$$

$$D_w = \frac{\sum N_i D_i^2}{\sum N_i D_i} \quad (2)$$

جدول 1 خصوصیات مواد

Table 1. Material characteristics.

واحد	مقدار	ویژگی	ماده
gr/cm ³	1.14	چگالی	
gr/10min	3.14	شاخص جریان مذاب	پلی آمید 6
°C	220	دمای ذوب	
wt.%	34	درصد آکریلونیتریل	
gr/cm ³	0.98	چگالی	NBR
ML(1+4),100°C	41	گرانروی مولی	
gr/cm ³	2.2	چگالی	
m ² /gr	750	مساحت سطح ویژه	گرافن
nm	2-15	ضخامت	

$$D_v = \frac{\sum N_i D_i^3}{\sum N_i} \quad (3)$$

در این روابط N_i تعداد ذرات است که دارای قطر معادل D_i هستند. شاخص پراکندگی (PDI) و مساحت فصل مشترک ذرات در واحد حجم (A_t) از روابط 4 و 5 محاسبه می گردد.

$$PDI = \frac{D_w}{D_n} \quad (4)$$

$$A_t = \frac{6\phi}{D_n} \quad (5)$$

که در این روابط (ϕ) کسر حجمی فاز لاستیک در ماتریس پلی آمید است. فاصله بحرانی بین ذرات¹ (IPDC) با استفاده از رابطه 6 قابل محاسبه است.

$$IPDC = D_n \left[\left(\frac{\pi}{6\phi} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (6)$$

آزمون پراش اشعه ایکس برای مشخص کردن فاصله صفحات گرافن در فاز پایه و نفوذ پلیمر در بین این صفحات و باز شدن آنها استفاده می شود. این آزمون با دستگاه Philips -X'Pert و در دمای اتاق انجام شد که سرعت آزمون 1 °/min و در محدوده 24 تا 31 درجه انجام شده است. برای آزمون پراش اشعه ایکس از پرتو CuK α با طول موج 1.504598 آنگستروم و ولتاژ 50 kV و جریان 40 mA استفاده شده است.

از دستگاه Maia-200F3 برای آزمون گرماسنجی پوششی تفاضلی (Differential Scanning Callorimetry) یا DSC و بررسی رفتار ذوب و بلورینی نانو کامپوزیت ها استفاده شده است که در این آزمون نمونه های با

¹ Critical Inter Particle Distance

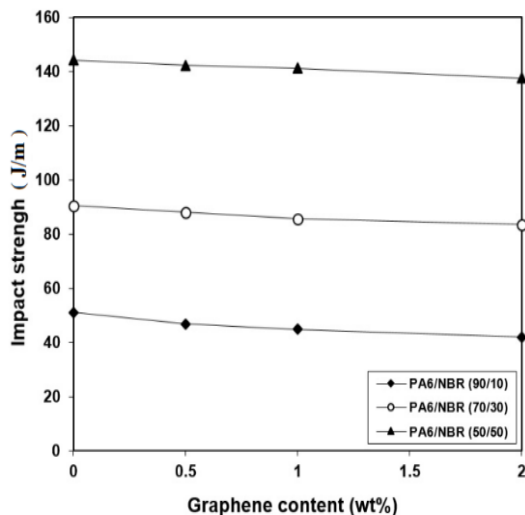
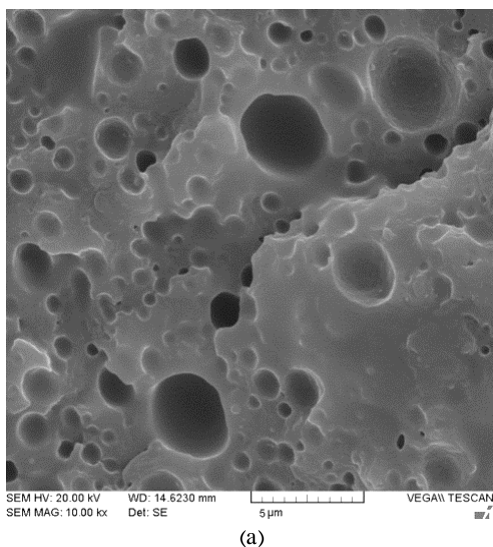
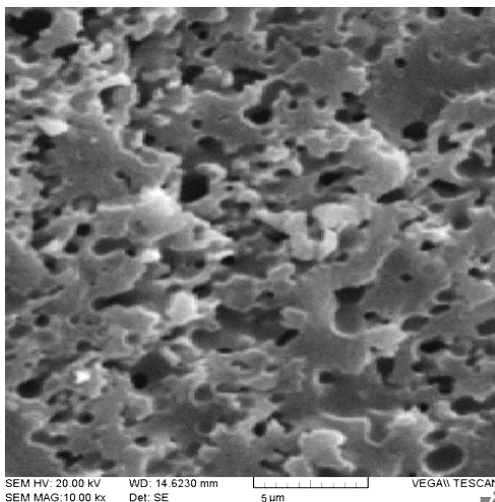


Fig. 3 The effect of NBR and Graphene content on Impact strength

شکل 3 تأثیر درصد آکریلونیتریل بوتادین و گرافن بر استحکام ضربه.



(a)



(b)

Fig 4. SEM micrographs of PA6/NBR (70/30) nanocomposites containing (a) 0 and (b) 2% GNP (5 μ m).

شکل 4 تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوکامپوزیت های PA6 / NBR (30/70) با (a) 0 و (b) 2 درصد نانو گرافن با بزرگنمایی 5 میکرومتر.

شکل 2 نمودار تأثیر حضور نانوصفحات گرافن و لاستیک NBR بر مدول الاستیک را نشان می دهد. ملاحظه می شود، به طور کلی افزودن نانوذرات گرافن به ترکیبات، افزایش مدول الاستیک را بدنبال دارد. این افزایش مدول را می توان به مدول بالای این مواد و در توزیع خوب نانوصفحات گرافن ربط داد [20,21]. با افزایش درصد فاز لاستیک مدول کششی نمونه های نانوکامپوزیت کاهش یافته است که این روند هم مربوط به کمتر بودن مدول NBR نسبت به PA6 است. این روند افزایش و کاهش مدول و استحکام کششی نانوکامپوزیت ها با افزودن فاز لاستیک و نانو ذرات در مطالعات متعددی گزارش شده است [22,21].

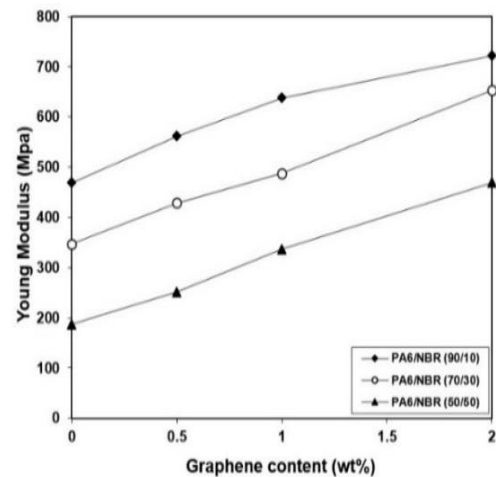


Fig. 2 The effect of NBR and Graphene content on Young modulus

شکل 2 تأثیر درصد آکریلونیتریل بوتادین و گرافن بر مدول کششی.

3-2- استحکام ضربه

شکل 3 تأثیر پارامترها بر روی استحکام ضربه را نشان می دهد. نتایج نشان می دهد که افزایش غلظت فاز لاستیک تأثیر قابل ملاحظه ای در افزایش استحکام ضربه نانو کامپوزیت ها دارد به طوری که با افزایش غلظت NBR از 10 تا 50 درصد، استحکام ضربه از 51 j/m تا 143 j/m افزایش یافته است. از طرفی افزودن مقادیر مختلف نانو گرافن تأثیر قابل ملاحظه ای بر استحکام ضربه نخواهد داشت. افزایش درصد نانوگرافن باعث کاهش قابلیت تحرک زنجیره های پلیمری در بستر نانوکامپوزیت شده که این باعث کاهش مقاومت ضربه و ازدیاد طول در نقطه شکست می شود. وجود نانو ذرات در فاز پیوسته پلیمری باعث ممانعت فضایی و کاهش قابلیت حرکت، چرخش و تغییر طول می گردد [24,23]. میکروگراف حاصل از آنالیز SEM برای نانوکامپوزیت های حاوی 30 درصد وزنی لاستیک و 2 درصد نانو ذرات گرافن در شکل 4 آورده شده است. ذرات لاستیک که با استفاده از حلال استون از فاز پایه پلی آمید خارج شده است بصورت نقاط تیره مشاهده می شود. همانطور که در شکل 4 مشاهده می شود اندازه ذرات لاستیک در نمونه PN30 نسبت به نمونه PN30G2 بزرگتر است. بر اساس تحقیقات قبلی صورت گرفته توسط دکتر نادری و همکاران [25,16]، اضافه نمودن نانوذرات به طور چشمگیری ویسکوزیته ی زمینه را افزایش می دهد و متعاقباً تفاوت بین ویسکوزیته ی زمینه و فاز پراکنده یا لاستیک (که ویسکوزیته ی بالاتری دارد)، کاهش یافته و اختلاط دو فاز بهتر صورت می پذیرد. به عبارتی، کاهش نسبت ویسکوزیته ی لاستیک NBR به زمینه PA6 باعث تعامل بهتر لاستیک و پلاستیک و پراکندگی یکنواخت تر و با سایز ذرات کوچکتر، می شود.

به ترتیب به زاویه 25.2° و 25.8° انتقال پیدا کرده است که با توجه به تحقیقات گذشته به این موضوع اشاره شده است که افزایش فاصله صفحات نانو ذراتی مثل نانو ذرات خاک رس و نانو ذرات گرافن می تواند به این دلیل باشد که زنجیره های پلیمری بر اثر اعمال تنش های برشی در هنگام اختلاط به فضای بین نانو ذرات نفوذ کرده که باعث افزایش فاصله صفحات شده است [29,28]. اما با توجه به افزایش اندک مشاهده شده در فاصله بین لایه ای نانوگرافن، این احتمال وجود دارد که این افزایش به دلیل شوک حرارتی نانو ذرات در دمای اختلاط و تبخیر سریع آب و دی اکسید کربن موجود در میان لایه ها نسبت داد.

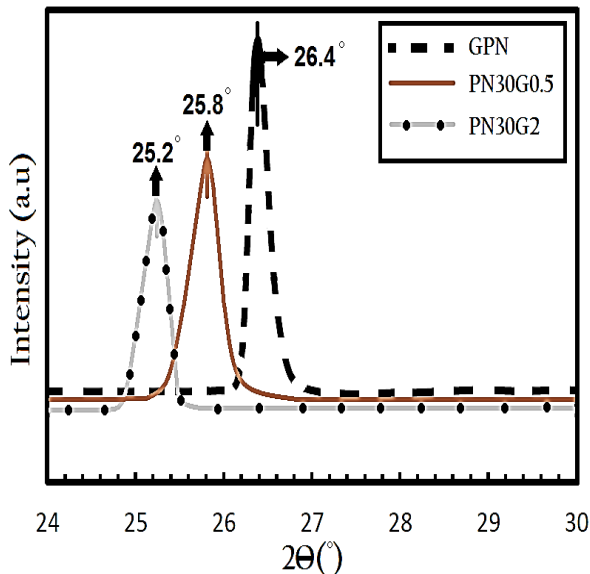


Fig 5. XRD Spectra of PA6/NBR (70/30) containing 0.5 and 2% GNP. شکل 5 پراش پرتو ایکس نمونه های PA6/NBR (70/30) با 0.5 و 2 درصد نانوگرافن.

3-4 نتایج آزمون گرماسنجی تفاضلی روبشی

مقادیر آنتالپی مذاب (ΔH_m) با استفاده از نمودار آزمون DSC بدست آمده است که این نتایج در جدول 4 نشان می دهد که با افزودن ذرات گرافن، مقدار ΔH_m کاهش پیدا می کند بطوریکه ΔH_m در نمونه های کامپوزیت PA6/NBR تا نانو کامپوزیت های با 2 درصد نانو ذرات گرافن حدودا 10% کاهش یافته است.

با استفاده از داده های آنتالپی مذاب بدست آمده برای نمونه ها، درصد بلورینگی را با استفاده از رابطه 8 بدست می آوریم.

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{(1-\theta)\Delta H_0} \times 100 \quad (8)$$

که در آن ΔH_m برابر آنتالپی مذاب نمونه، ΔH_0 برابر آنتالپی مذاب پلی آمید و برابر 240 J/g است و θ نشان دهند درصد وزنی اجزای غیر پلی آمید خواهد بود. داده های مربوط به درصد بلورینگی، دمای ذوب، آنتالپی مذاب و دمای بلورینگی در جدول 4 آورده شده است.

افزودن نانو ذرات گرافن به پلی آمید باعث افزایش دمای بلورینگی و دمای ذوب می شود. افزایش دمای ذوب نانو کامپوزیت ها نسبت به کامپوزیت PA6/NBR فاقد ذرات گرافن به این دلیل است که صفحات پخش شده نانو ذرات در بستر پلیمری مانند یک سپر عمل کرده و از رسیدن حرارت به

قطرهای متوسط عددی و وزنی، شاخص توزیع اندازه ذرات و فاصله بحرانی بین ذرات محاسبه شده برای نمونه های مختلف با درصدهای مختلف نانو ذرات گرافن و NBR در جدول 3 آمده است. همانطور که مشاهده می شود افزایش غلظت فاز لاستیک در نانو کامپوزیت موجب افزایش قطر ذرات NBR شده، در حالیکه افزایش درصد نانو ذرات گرافن موجب کاهش اندازه ذرات لاستیک می شود که هر دو این پدیده با نتایج تحقیقات گذشته مطابقت دارد. بالاتر بودن ویسکوزیته ی زمینه در حضور نانو ذرات سبب اختلاف کمتر با ویسکوزیته فاز لاستیک می شود که این باعث پخش بهتر و اندازه کوچکتر فاز لاستیک خواهد شد و همچنین از طرفی حضور نانو ذرات از به هم چسبیدن ذرات الاستومر ممانعت به عمل می آورد. این کاهش اندازه ذرات باعث بهبود خواص ضربه پذیری نانو کامپوزیت ها خواهد شد [26,19].

بررسی تاثیرات متفاوت نانو ذرات گرافن بر روی خواص ضربه پذیری نانو کامپوزیت ها نشان می دهد از طرفی با افزایش درصد نانو ذرات، مقدار انعطاف پذیری و حرکت زنجیره های پلیمری کم می شود ولی از طرفی باعث کاهش اندازه فاز لاستیک متفرق می شود که این باعث بهبود خواص ضربه پذیری می شود. همچنین حضور نانو ذرات باعث تغییرات متعدد مسیره های رشد ترک با برخورد به لایه های نانو ذرات گرافن می شود که این می تواند اثر مثبتی بر مقاومت ماده در برابر رشد ترک داشته باشد [27]. مجموع این اثرات مثبت و منفی باعث می شود که افزایش نانو ذرات گرافن در نانو کامپوزیت های با درصدهای مختلف غلظت لاستیک تاثیر قابل ملاحظه ای بر روی استحکام ضربه ندارد.

جدول 3 اندازه قطر ذرات و فاصله بین ذرات در نانو کامپوزیت های PA6/NBR/GPN

Table 3. Various Diameter particle sizes and interparticle distance of PA6/NBR/GPN nanocomposites.

کد نمونه	D_n (μm)	D_w (μm)	D_v (μm)	PDI (μm)	A_i (μm)	IPDC (μm)
PN10	0.20	0.29	0.37	1.45	3.0	0.147
PN10G0.5	0.18	0.22	0.25	1.22	3.3	0.132
PN10G1	0.16	0.19	0.22	1.18	3.75	0.117
PN10G2	0.14	0.16	0.18	1.14	4.2	0.103
PN30	0.34	0.43	0.55	1.26	5.2	0.069
PN30G0.5	0.31	0.35	0.37	1.12	5.8	0.063
PN30G1	0.28	0.31	0.34	1.10	6.4	0.057
PN30G2	0.26	0.28	0.31	1.07	6.9	0.052
PN50	0.62	0.87	1.08	1.40	4.8	0.0094
PN50G0.5	0.59	0.74	0.91	1.25	5.1	0.009
PN50G1	0.56	0.62	0.68	1.10	5.4	0.0085
PN50G2	0.50	0.55	0.63	1.10	6.0	0.0076

3-3 پراش پرتو ایکس

شکل 5 طیف بازتابش اشعه ایکس مربوط به گرافن و نانو کامپوزیت های PA6/NBR/GPN حاوی 0.5 و 2 درصد نانوگرافن را به عنوان نمونه نشان می دهد. همانطور که در نمودار XRD مشاهده می شود زاویه مربوط به پیک ذرات گرافن در 26.4° می باشد که مربوط به صفحه (0 0 2) گرافیت است. بر اساس رابطه براگ (7) فاصله صفحات برابر 3.37 انگسترم خواهد بود.

$$d = \left(\frac{\lambda}{2 \sin \theta} \right) \quad (7)$$

که λ نشان دهنده طول موج و مقدار آن برابر 1.54059 Å است. در نمونه تهیه شده با 0.5 و 2 درصد نانو ذرات گرافن، زاویه مربوط به پیک ذرات گرافن

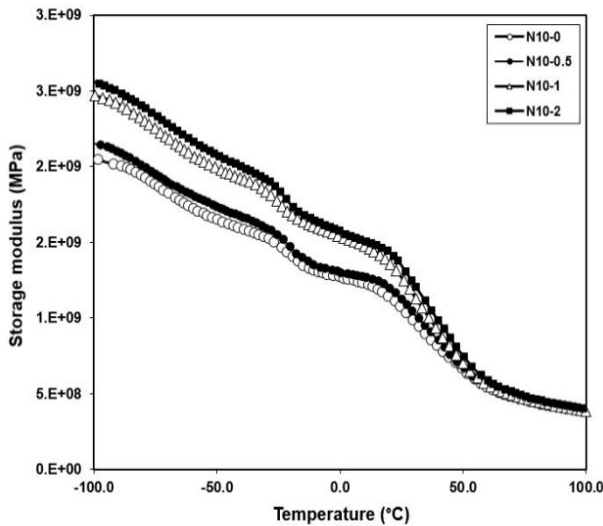


Fig 6. Storage modulus of PA6/NBR/ GPN nanocomposites.

شکل 6. مدول ذخیره نانو کامپوزیت های PA6/NBR/GPN

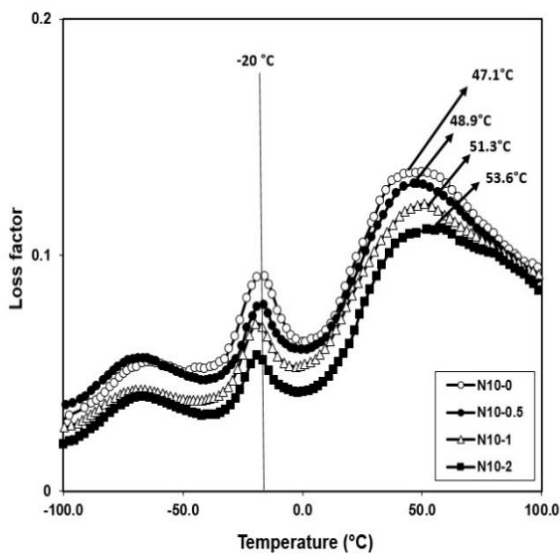


Fig 7. Loss factor (ten δ) of PA6/NBR/ GPN nanocomposites.

شکل 7 ضریب اتلاف ($\tan\delta$) نانو کامپوزیت های PA6/NBR/GPN

4- نتیجه گیری

در این تحقیق، ترموپلاستیک الاستومر PA6/NBR تقویت شده با نانو صفحات گرافن (GNP) تولید شد که تاثیر درصد GNP (0.5، 1 و 2 درصد وزنی) و درصد NBR (10، 30 و 50 درصد) بر روی خواص حرارتی، مکانیکی و ریز ساختار مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر بدست آمد.

- با افزایش درصد نانو صفحات گرافن استحکام و مدول کششی افزایش می باید که با افزودن 2 درصد GNP به ترموپلاستیک الاستومر PA6/NBR با 30% لاستیک استحکام تقریباً از 26MPa به 36MPa و مدول از 350MPa به 620 MPa می رسد. ولی با افزایش مقدار NBR در نانو کامپوزیت، استحکام و مدول کششی کاهش می یابد به طوری که در نانو کامپوزیت PA6/NBR با 1% نانو صفحات گرافن، با افزایش NBR از

کریستال ها جلوگیری می کنند و در نتیجه کریستال ها تحت دمای بالاتری ذوب می شوند [3,8].

افزایش دمای بلورینگی در نمونه های کامپوزیت PA6/NBR و نانو کامپوزیت ها نسبت به پلی آمید، به دلیل وجود ماده ثانویه (ذرات لاستیک و نانو ذرات گرافن) در فاز PA6 بوده که این ذرات محل های مناسبی برای هسته زایی می باشند. پخش بهتر نانو ذرات باعث مشارکت بیشتر ذرات در امر هسته زایی و افزایش محل های هسته زا شده است که در نتیجه این عوامل منجر به افزایش دمای بلورینگی خواهد شد. در اثر افزودن فاز NBR به PA6 درصد بلورینگی نیز کاهش خواهد یافت که این به دلیل گیر افتادن ذرات لاستیک NBR بین گویچه های PA6 می باشد که باعث جلوگیری از رشد بلورها شده و درصد بلورینگی را کاهش می دهد [30,31]. با افزودن نانو ذرات به PA6/NBR اندازه فاز لاستیک کوچکتر خواهد شد. با کوچکتر شدن فاز لاستیک، احتمال گیر افتادن NBR بین گویچه های PA6 بیشتر می شود که این باعث کاهش بیشتر درصد بلورینگی خواهد شد.

جدول 4 داده های مربوط به آزمون DSC برای نانو کامپوزیت های PA6/NBR/GPN

Table 4. DSC heating data for the PA6/NBR/ GPN

کد نمونه	ΔH_m (J/g)	X_c %	T_c (°C)	T_o (°C)	T_m (°C)
PN10	48.2	22.3	197.1	192.1	222.2
PN10G0.5	47.3	21.1	198.5	193.3	222.6
PN10G1	46.4	20.4	199.8	194.5	223.0
PN10G2	44.6	19.8	201.7	195.9	223.2
PN30	47.7	21.4	195.3	189.9	221.7
PN30G0.5	46.8	20.8	195.9	190.3	222.1
PN30G1	44.9	20.1	197.2	191.6	222.4
PN30G2	43.1	19.4	198.4	192.5	222.6
PN50	46.4	20.8	191.3	185.3	221.1
PN50G0.5	46.2	19.7	192.6	186.8	221.6
PN50G1	44.8	18.9	194.1	187.8	222.0
PN50G2	42.3	17.5	195.2	189.4	222.2

شکل 6 وابستگی مدول ذخیره در محدوده دمایی 100- تا 100 °C را نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود افزودن نانو ذرات گرافن به ماده پایه PA6/NBR باعث افزایش مدول ذخیره در همه بازه دمای شده است که این افزایش مدول ذخیره به دلیل اثر نانو ذرات روی کاهش تحرک زنجیره های PA6 و NBR می باشد. سختی بالای نانو ذرات و اثر تقویت کنندگی این نانو ذرات نسبت به ماده پایه، باعث افزایش مدول ذخیره می شود. نمونه تهیه شده با درصد های بیشتر نانو ذرات، مدول ذخیره بالاتری را دارد. شکل 7 نشان دهنده تغییرات $\tan\delta$ نسبت به دما می باشد که دارای 2 پیک می باشد که پیک بزرگ در دمای 20 °C- مربوط به دمای شیشه ای شدن فاز NBR خواهد بود و پیک دوم مربوط به PA6 است. با افزودن نانو ذرات گرافن به کامپوزیت PA6/NBR دمای انتقال شیشه ای (T_g) مربوط به فاز PA6 و NBR کمی به دماهای بالاتر انتقال پیدا کرده است که این افزایش دما به دلیل بر هم کنش نانو ذرات خاک رس با فاز پایه می باشد. در همه نمونه ها با افزودن نانو ذرات به PA6/NBR شدت پیک $\tan\delta$ کاهش پیدا کرده است که این نشان دهنده کاهش خواص اتلاف¹ در این نمونه ها است. پیک های ظاهر شده در دو نمودار $\tan\delta$ و مدول ذخیره بر حسب دما با هم مطابقت دارند [22,31].

¹ Damping properties

- In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, in press.
- [11] Ashenai-Ghasemi, F. Saberian, M. H. Ghasemi, I. and Daneshpayeh, S., "Experimental Investigation on Mechanical Properties of Hybrid Nano-Composite Based on Epoxy/ Graphene Nano-Platelets/ Carboxylated Acrylonitrile Butadiene Rubber", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites,
- [12] McKeen, L. W., "Plastics Used in Medical Devices" in: Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices, Eds., pp. 21-53: Elsevier, 2014.
- [13] Kear, K. E., "Developments in Thermoplastic Elastomers", iSmithers Rapra Publishing, 2003 .
- [14] Mahallati, P., Arefazar, A. and Naderi, G., "Thermoplastic Elastomer Nanocomposites Based on PA6/NBR" International Polymer Processing, Vol. 25, No. 2, pp. 132-138, 2010.
- [15] Fagundes, E. and Jacobi, M. A., "Pa/Nbr Tpv: Crosslink System and Properties" Polímeros, Vol. 22, No. 2, pp. 206-212, 2012.
- [16] Naderi, G., Razavi-Nouri, M., Taghizadeh, E., Lafleur, P. G. and Dubois, C., "Preparation of Thermoplastic Elastomer Nanocomposites Based on Polyamide-6/Polyepichlorohydrin-Co-Ethylene Oxide" Polymer Engineering & Science, Vol. 51, No. 2, pp. 278-284, 2011.
- [17] Mehrabzadeh, M. and Delfan, N., "Thermoplastic Elastomers of Butadiene-Acrylonitrile Copolymer and Polyamide. Vi. Dynamic Crosslinking by Different Systems" Journal of applied polymer science, Vol. 77, No. 9, pp. 2057-2066, 2000.
- [18] Paran, S., Naderi, G., Ghoreishy, M. and Dubois, C., "Essential Work of Fracture and Failure Mechanisms in Dynamically Vulcanized Thermoplastic Elastomer Nanocomposites Based on PA6/NBR/XNBR-Grafted HNTs" Engineering Fracture Mechanics, Vol. 200, pp. 251-262, 2018.
- [19] Haghnegahdar, M., Naderi, G. and Ghoreishy, M., "Fracture Toughness and Deformation Mechanism of Un-Vulcanized and Dynamically Vulcanized Polypropylene/Ethylene Propylene Diene Monomer/Graphene Nanocomposites" Composites Science and Technology, Vol. 141, pp. 83-98, 2017.
- [20] Mostafapour, A., Naderi, G. and Nakhaei, M. R., "Effect of Process Parameters on Fracture Toughness of Pp/Epdm/Nanoclay Nanocomposite Fabricated by Novel Method of Heat Assisted Friction Stir Processing" Polymer Composites, Vol. 39, No. 7, pp. 2336-2346, 2018.
- [21] Kim, H., Miura, Y. and Macosko, C. W., "Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity" Chemistry of Materials, Vol. 22, No. 11, pp. 3441-3450, 2010.
- [22] Taghizadeh, E., Naderi, G. and Dubois, C., "Rheological and Morphological Properties of PA6/ECO Nanocomposites" Rheologica acta, Vol. 49, No. 10, pp. 1015-1027, 2010.
- [23] Khodabandelou, M., Aghjeh, M. K. R. and Mazidi, M. M., "Fracture Toughness and Failure Mechanisms in Un-Vulcanized and Dynamically Vulcanized PP/EPDM/MWCNT Blend-Nanocomposites" RSC Advances, Vol. 5, No. 87, pp. 70817-70831, 2015.
- [24] Qiu, Y., Wang, J., Wu, D., Wang, Z., Zhang, M., Yao, Y. and Wei, N., "Thermoplastic Polyester Elastomer Nano-composites Filled with Graphene: Mechanical and Viscoelastic Properties" Composites Science and Technology, Vol. 132, pp. 108-115, 2016.
- [25] Taghizadeh, E., Naderi, G. and Razavi-Nouri, M., "Effects of Organoclay on the Mechanical Properties and Microstructure of PA6/ECO Blend" Polymer Testing, Vol. 30, No. 3, pp. 327-334, 2011.
- [26] Paran, S., Naderi, G. and Ghoreishy, M., "Microstructure and Mechanical Properties of Thermoplastic Elastomer Nanocomposites Based on PA6/NBR/HNT" Polymer Composites, Vol. 38, pp. E451-E461, 2017.
- [27] Khodabandelou, M., Aghjeh, M. K. R., Khonakdar, H. A. and Mazidi, M. M., "Effect of Localization of Carbon Nanotubes on Fracture Behavior of Un-Vulcanized and Dynamically Vulcanized PP/EPDM/MWCNT Blend-Nanocomposites" Composites Science and Technology, Vol. 149, pp. 134-148, 2017.
- 10 تا 50 % مقدار استحکام و مدول کششی به ترتیب 35 و 50 % کاهش می یابد.
- با افزودن درصد های مختلف نانو صفحات گرافن تا 2%، استحکام ضربه تغییر چندانی ندارد در حالی که با افزایش مقدار NBR از 10 تا 50% مقدار استحکام ضربه از 52 J/m به 143 J/m می رسد.
 - با افزودن 0.5 و 2% نانو صفحات گرافن به ماده پایه PA6/NBR، مقدار زاویه پراش اشعه ایکس مربوط به GNP، از زاویه 26.4° مربوط به GNP به ترتیب به مقادیر 25.2° و 25.8° کاهش می یابد.
 - افزودن نانو ذرات گرافن به پلی آمید باعث افزایش دمای بلورینگی و دمای ذوب می شود و از طرفی آنتالپی مذاب و درصد بلورینگی کاهش می یابد.
 - افزودن نانو ذرات گرافن از 0 تا 2% به ماده پایه PA6/NBR باعث افزایش مدول ذخیره از 2.1×10^9 MPa به 3.15×10^9 MPa می شود و از طرفی افزودن GNP باعث کاهش شدت پیک $\tan \delta$ و خواص اتلاف می شود.
- 5- منابع
- [1] Mohsenzadeh, R. and Shelesh-Nezhad, K., "Experimental Studies on the Durability of PA6-PP-CaCO3 Nanocomposite Gears", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 3, No. 2, pp. 147-156, 2016.
 - [2] 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.
 - [3] Nakhaei, M., Naderi, G. and Mostafapour, A., "Effect of Processing Parameters on Morphology and Tensile Properties of PP/EPDM/Organoclay Nanocomposites Fabricated by Friction Stir Processing" Iranian Polymer Journal, Vol. 25, No. 2, pp. 179-191, 2016.
 - [4] 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.
 - [5] Kazemi khasrag, E. Siadati, M.H. and Eslami-Farsani, R., "Effect of Surface Modification of Graphene Nanoplatelets on the High Velocity Impact Behavior of Basalt Fibers Reinforced Polymer-Based Composites", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 5, No. 1, pp. 109-116, 2018.
 - [6] Esmizadeh, E., Irani, A., Naderi, G., Ghoreishy, M. H. R. and Dobious, C., "Effect of Carbon Nanotube on PA6/ECO Composites: Morphology Development, Rheological, and Thermal Properties" Journal of Applied Polymer Science, Vol. 135, No. 12, pp. 45977, 2018.
 - [7] 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.
 - [8] Paran, S. R., Naderi, G. and Ghoreishy, M. R., "Effect of Hallosite Nanotube on Microstructure, Rheological and Mechanical Properties of Dynamically Vulcanized PA6/NBR Thermoplastic Vulcanizates" Soft Materials, Vol. 14, No. 3, pp. 127-139, 2016.
 - [9] Shen, Z., Bateman, S., Wu, D. Y., McMahon, P., Dell'Olivo, M. and Gotama, J., "The Effects of Carbon Nanotubes on Mechanical and Thermal Properties of Woven Glass Fibre Reinforced Polyamide-6 Nanocomposites" Composites Science and Technology, Vol. 69, No. 2, pp. 239-244, 2009.
 - [10] Hosseini Abbandanak, S. N. Siadati, S. M. H. and Eslami-Farsani, R., "Effects of Functionalized Graphene Nanoplatelets on the Flexural Behaviors of Basalt Fibers/Epoxy Composites",

- [28] Jalilian, H. Naderi, G. and Shokoohi, S., "Investigation on the Microstructure and Properties of PVC Toughened with DOP/PMMA/Nano-Graphene", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 5, No. 3, pp. 451-456, 2018.
- [29] Ashenai-Ghasemi, F. Saberian, M. H. Ghasemi, I. and Daneshpayeh, S., "Experimental Investigation on Mechanical Properties of Hybrid Nano-Composite Based on Epoxy/Graphene Nano-Platelets/ Carboxylated Acrylonitrile Butadiene Rubber", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 5, No. 3, pp. 395-402, 2018.
- [30] Gholami, H. Shakeri, A. and Moosavi, S. H., "Preparation and Properties Investigation of Conductive Polyaniline/Zinc Oxide Nanocomposites" Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 2, No. 1, pp. 7-12, 2015.
- [31] Naderi, G., Lafleur, P. G. and Dubois, C., "Microstructure-Properties Correlations in Dynamically Vulcanized Nanocomposite Thermoplastic Elastomers Based on Pp/Epdm" Polymer Engineering & Science, Vol. 47, No. 3, pp. 217, 2007.