

تحلیل تجربی خواص مکانیکی نانو کامپوزیت

پلی پروپیلن/لاستیک ضایعاتی/نانو خاک رس

پلی پروپیلن (PP) ترموپلاستیکی نیمه کریستالی است که در صنایع بسیاری مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکی از ضعف‌های این ماده کم بودن مقاومت به ضربه آن است. در این تحقیق برای بالا بردن مقاومت به ضربه و مدول یانگ PP از لاستیک ضایعاتی و نانو ذرات خاک رس (کلوزیت 15A) به عنوان تقویت کننده استفاده شده است. نانو کامپوزیت سه تایی پلی پروپیلن/لاستیک ضایعاتی/نانو خاک رس با روش اختلاط مذاب تهیه شده و سپس چقرمگی و استحکام کششی آن با استفاده از آزمون‌های مکانیکی مورد بررسی قرار گرفته است. در نهایت با روش طراحی آزمایش، مقدار درصد بهینه مواد برای رسیدن به حداکثر استحکام کششی و ضربه محاسبه شده است. برای شناخت و مطالعه ساختار ماده نیز از آنالیز اشعه ایکس (XRD) و تصاویر میکروسکوپ روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شده است. نشان داده شد که با انتخاب ترکیب مناسب می‌توان استحکام کششی و ضربه ماده حاصل را نسبت به ماده مینا به ترتیب تا ۵۵/۷ درصد و ۳۵/۷ درصد افزایش داد.

غلامحسن پایگانه^۱

استادیار

فرامرز آشنای قاسمی^۲

استادیار

پروانه افشاری^۳

دانشجوی کارشناسی ارشد

واژه های راهنما : پلی پروپیلن- لاستیک ضایعاتی - نانو کامپوزیت سه تایی - نانو خاک رس - طراحی آزمایش

۱- مقدمه

مقاومت ضربه‌ای کم، به ویژه در دماهای پایین، از جمله ضعف‌های پلی پروپیلن است که به محدودیت استفاده از آن در بسیاری کاربردها انجامیده است. استفاده از مواد با چقرمگی بالا در ترکیبات پایه پلی پروپیلن، از جمله راهکارهای مقابله با این ضعف است. در این میان، بهره برداری از ضایعات تایر خودروها در محصولات با بستر پلی پروپیلن (PP)، بدلیل ارزانی و مسائل زیست محیطی بسیار حائز اهمیت و جذاب است [۱]. تایر فرسوده شامل زنجیرهای پلیمری با پیوندهای عرضی غیرقابل برگشت بوده و مانند ترموپلاستیک‌ها قابل شکل‌گیری دوباره و استفاده مجدد نیست. بنابراین راه‌های دیگری برای بازیابی محصولات لاستیکی ضایعاتی باید ارائه شود. یکی از راه‌های ممکن آسیاب کردن لاستیک با چند آسیاب غربالگر برای به دست آوردن ذرات لاستیک نرم است. این ذرات را می‌توان به عنوان پرکننده در یک پلیمر زمینه مانند پلی پروپیلن یا پلی اتیلن استفاده

^۱ نویسنده مسئول، استادیار، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی ghpayeganeh@gmail.com

^۲ استادیار، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی f.a.ghasemi@srttu.edu

^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی pa_afshari@yahoo.com

کرد. ماده کامپوزیت تولیدی نوعی ترموپلاستیک الاستومر (TPE) است. خواص ماده TPE ناشی از خواص مواد ترکیب شده بوده و تابع ترکیب و اثر متقابل بین فازها می‌باشد [۲]. متاسفانه با افزودن مواد لاستیکی به PP مدول و سفتی آن کاهش می‌یابد. بنابراین توجه محققین به سمت دستیابی به راهکاری برای افزایش همزمان چقرمگی و مدول PP معطوف گردیده است. استفاده از نانوذرات خاک رس به این منظور راهگشا به نظر می‌رسد. این نانوذرات به دلیل برخورداری از نسبت سطح به حجم بالا می‌توانند در صورت برهمکنش مناسب با بستر پلیمری و نیز توزیع یکنواخت در آن، خواص مکانیکی پلیمر، مانند مدول و استحکام کششی را به میزان چشمگیری افزایش دهند.

تهیه نانوکامپوزیت پلیمرخاک رس وقتی قابل اجراست که پلیمر قطبی باشد (نه غیرقطبی مثل پلی- پروپیلن). در واقع، نانوکامپوزیت پلی پروپیلن خاک رس به دست نمی‌آید مگر با بکارگیری خاک رس اصلاح شده با اصلاح کننده‌های آلی مانند پلی پروپیلن پیوند زده شده با انیدرید مالئیک (PP-g-MA) که در آن سطوح قطبی خاک رس با زنجیرهای بلند آلکیل پوشانده شده است. یو دانگو همکارانش نانوکامپوزیت پلی- پروپیلن و خاک رس را با استفاده از روش اکسترودر دوپیچه با دو مرحله مستریچ تهیه کردند. در این تحقیق میزان خاک رس با درصد وزنی ۱ تا ۱۰ بود و پلی پروپیلن پیوند زده شده با انیدرید مالئیک (PP-g-MA) با نسبت وزنی ۱:۱ نسبت به خاک رس استفاده شد. با آنالیز XRD ایجاد ساختار تداخلی را می‌توان نشان داد و در درصدهای وزنی بالاتر از ۳٪ خاک رس در بعضی سطوح خاص ورقه ورقگی (Exfoliated) محلی دیده می‌شود. در آنالیز SEM پراکندگی یکنواخت لایه‌های سیلیکات در مقدار ۳٪ تا ۵٪ خاک رس مشاهده می‌شود. در مقادیر بالاتر خاک رس (۱۰٪) در نانوکامپوزیت کلوخه‌های لایه‌ها دیده می‌شود. با افزایش میزان خاک رس مدول کششی افزایش می‌یابد ولی مقاومت ضربه کاهش می‌یابد [۳]. چقرمگی پلی پروپیلن (PP) خالص با افزودن خاک رس اصلاح شده افزایش می‌یابد. افزایش چقرمگی در اثر تغییر مکانیزم تغییر شکل پلاستیک در پلی پروپیلن خالص می‌باشد که شامل ایجاد ترک و رشته‌ای شدن الیاف است (در سطح شکست این تغییرات مشاهده می‌شود). ترک و رشته‌ای شدن الیاف به فرآیند ایجاد میکرو حفره‌ها در اطراف ذرات خاک رس و به هم پیوستن این میکرو حفره‌ها در نانوکامپوزیت مربوط می‌باشد [۴]. اضافه کردن خاک رس (بین ۲-۳٪) به PP موجب افزایش سفتی می‌شود. البته افزایش مدول کششی چندان به مقدار PP-g-MA وابسته نیست. اضافه کردن PP-g-MA برای پراکندگی بهتر خاک رس و در نتیجه سفتی بیشتر می‌باشد. در مخلوط PP-g-MA بدون خاک رس مدول کششی کاهش می‌یابد که به علت بلورینگی کمتر PP-g-MA است و با افزودن خاک رس به مخلوط ذکر شده مدول کششی افزایش می‌یابد [۵].

بازیافت لاستیک ضایعاتی نیاز به تکنیک خاص خود دارد زیرا لاستیک تایر فرسوده یک ماده ترموست است که نمی‌توان دوباره عملیات ساخت را بر روی آن انجام داد. بکارگیری پودر یکی از تکنیک‌های جذاب برای کاربرد موثر لاستیک ضایعاتی است. روش مناسب، بازیافت پودر تایر فرسوده (WGRT) و ترکیب آن با یک ماده ترموپلاستیک برای بدست آوردن یک ماده TPE است. یکی از ویژگیهای مهم مواد TPE زدیاد طول شکست آنهاست که بیشتر از ۱۰۰٪ می‌باشد. برای رسیدن به این هدف، قیر وسازگاردهنده به پروپیلن/ پودر لاستیک ضایعاتی (PP/WGRT) اضافه می‌شود [۶]. فن چیوو همکارانش در تحقیقی نانوکامپوزیت PP-پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE) کلوزیت (15A) و یک لاستیک پیوند یافته با انیدرید مالئیک (EPDM-MA) را با استفاده

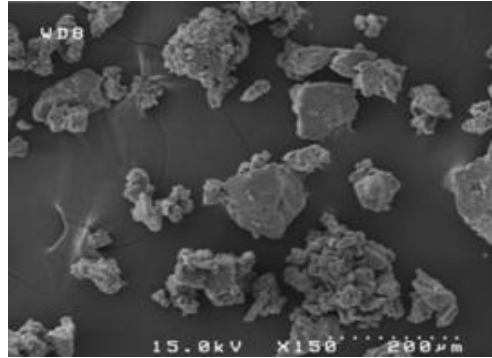
از روش مخلوط مذاب و اکسترودر دوپیچه تهیه کردند. با حضور EPDM-MA نانو ذرات 15A در زمینه مخلوط PP و HDPE به خوبی پراکنده شد. EPDM-MA برای مخلوط PP و HDPE مانند سازگار کننده رفتار می‌کند. حضور خاک رس سرعت بلورینگی PP را افزایش می‌دهد در حالی که بلورینگی HDPE چندان تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد. استحکام مخلوط بعد از اضافه کردن خاک رس به شدت افزایش می‌یابد. این تأثیر بعد از اضافه کردن EPDM-MA کاهش می‌یابد. مخلوط PP/HDPE چقرمگی کمی دارد که علت آن خوب مخلوط نشدن این دو ماده است. بعد از اضافه کردن خاک رس چقرمگی تغییر چندانی نمی‌کند. اما با اتصال EPDM-MA چقرمگی به علت طبیعت الاستیک EPDM افزایش چشمگیری می‌یابد. در نانو کامپوزیت 15A و EPDM-MA مقاومت به ضربه مقدار جزیی کمتر از PP/HDPE/EPDM-MA است [۷].

در این پژوهش حضور همزمان پودر تیر فرسوده و نانو ذرات خاک رس در بستر پلی‌پروپیلن، بمنظور دستیابی به ترکیبی با مجموعه‌ای از خواص بهینه در دستور کار بوده است. در این راستا، ابتدا با توجه به ترکیب و محدوده مقدار اجزاء تشکیل دهنده کامپوزیت مورد مطالعه، با استفاده از روش طراحی مخلوط (Mixture design) و نرم افزار Minitab16، جدول درصد ترکیب مواد نانوکامپوزیت (شامل ۲۱ حالت) طراحی شده است. سپس مواد نانوکامپوزیت سه‌گانه با درصد ترکیب‌های متفاوت به روش اختلاط مذاب و با استفاده از دستگاه اکسترودر دوپیچه تهیه شده است. آنگاه چقرمگی و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت حاصل با استفاده از آزمون‌های مکانیکی مانند تست کشش و تست ضربه ایزود، بررسی شده است. برای شناخت و مطالعه ساختار ماده نیز از آنالیز اشعه ایکس (XRD) و تصاویر میکروسکوپ روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شده است. در نهایت با مقایسه نتایج حاصل از آزمون‌ها، تأثیر تغییرات پارامترهای مختلف بر روی خواص مکانیکی مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- آزمایش‌ها

۲-۱- مواد

در تحقیق حاضر، برای زمینه کامپوزیت از هموپلی‌پروپیلن HP550J با چگالی 815 kg/m^3 و شاخص جریان مذاب 10 gr/min (با استاندارد $230^\circ\text{C}, 2.16 \text{ kg}, \text{ASTM D1238}$) ساخت پتروشیمی اراک و لاستیک ضایعاتی تایر ماشین از شرکت تامین آوران لاستیک غدیر ایرانیان استفاده شده است (شکل (۱)). این پودر شامل ۷۰٪ تایر فرسوده کامیون به همراه ۳۰٪ تایر فرسوده خودرو سواری می‌باشد. این پودر نیز دارای مش ۴۰ حدود ۴۵۰ میکرومتر و چگالی 1260 kg/m^3 می‌باشد. پلی‌پروپیلن پیوندی با انیدریدمالئیک (PP-g-MA) با شاخص جریان مذاب $10 \text{ gr} / 38 \text{ min}$ ، چگالی 875 kg/m^3 که شامل ۲/۴ درصد پیوند انیدرید مالئیک است، از شرکت پتروشیمی مارونبا نام تجاری V30S خریداری شده است. همچنین از کلوزیت 15A (Cloisite 15A) ساخت شرکت سوترن کلی (Southern Clay) استفاده شده است. این نانو ذره مونت موریلونیت طبیعی است که با نمک آمونیوم چهارتایی اصلاح شده است.



شکل ۱- تصویر FSEM از پودر لاستیک ضایعاتی

۲-۲- طراحی آزمایش

تعیین تعداد آزمایش و متغیرهای هر آزمایش از طریق مطالعه و بررسی توأم چندین متغیر فرآیند است. در اجرای آزمایش‌ها، تغییر دادن پارامترهای در نظر گرفته شده از مقداری به مقدار دیگر، شرایطی به وجود می‌آورد که در خروجی تغییراتی مشاهده شود. سپس با استفاده از روش‌های تحلیل داده‌های آزمایش‌ها، به ترتیب به میزان تاثیر هر پارامتر، پیش‌بینی مقادیر خروجی و بهینه‌سازی آن‌ها پرداخته می‌شود. برای هر ماده موجود در کامپوزیت محدودیت‌های زیر در نظر گرفته شد (منظور از درصد، درصد وزنی است):

پلی‌پروپیلن PP ($0.10 < PP < 0.60$)، لاستیک ضایعاتی WGRT ($0.0 < WGRT < 0.60$)، انیدرید مالئیک پیوند یافته با پروپیلن PP-g-MA ($0.10 < PP-g-MA < 0.60$)، نانو ذرات خاک رس کلوزیت A ۱۵ ($0.0 < Clay < 0.07$)

اگر اجزای مخلوط با نماد X_i نشان داده شده و $i = 1, 2, \dots, n$ تعداد اجزای مخلوط باشد باید شرط زیر برقرار باشد:

$$\sum_{i=1}^n X_i = X_1 + X_2 + \dots + X_n = 100$$

در اینجا ۴ جزء در مخلوط وجود دارد: PP، WGRT، Clay، PP-g-MA که به ترتیب با نمادهای X_1 ، X_2 ، X_3 و X_4 نمایش داده می‌شوند. متغیرهای خروجی در این پژوهش مدول یانگ، استحکام ضربه و کرنش شکست می‌باشد. در این تحقیق از نرم افزار Minitab16 استفاده شد. در طراحی آزمایش با نرم افزار شرایط زیر در نظر گرفته شد:

جمع ترکیب بر روی ۱۰۰ قرار داده شده و تعداد تکرار آزمایش‌ها ۵ تعیین گردید. درجه شبکه طراحی نیز ۲ در نظر گرفته شده است. طراحی آزمایش‌ها فقط با افزودن نقطه مرکزی انجام گرفته است. شکل (۲) محدوده بالا و پایین طراحی را برای چهار مولفه PP، WGRT، Clay، PP-g-MA نشان می‌دهد. خط‌چین‌های تیره فضای طراحی مورد مطالعه را نشان می‌دهند. دایره‌ها مخلوط Clay/PP-g-MA/WGRT/PP را نشان می‌دهند که باید آزمایش شوند تا سطح پاسخ مناسب با یک معادله چند جمله‌ای درجه m مشخص شود. با توجه به داشتن ۴ جزء ترکیبی و محدودیت‌های که در بالا به آن اشاره شد، جدول (۱) برای آزمایش‌ها تعیین شد.

جدول ۱- طراحی آزمایش ترکیب درصد مواد کامپوزیت

شماره آزمایش	PP	WGRT	PP-g-MA	Clay
۱	۱۰۰	۰	۰	۰
۲	۴۰	۶۰	۰	۰
۳	۹۰	۰	۱۰	۰
۴	۴۰	۵۰	۱۰	۰
۵	۸۳	۰	۱۰	۷
۶	۴۰	۴۳	۱۰	۷
۷	۹۳	۰	۰	۷
۸	۴۰	۵۳	۰	۷
۹	۴۰	۵۵	۵	۰
۱۰	۴۰	۵۶/۵	۰	۳/۵
۱۱	۴۰	۴۸	۵	۷
۱۲	۴۰	۴۶/۵	۱۰	۳/۵
۱۳	۹۵	۰	۵	۰
۱۴	۹۶/۵	۰	۰	۳/۵
۱۵	۸۸	۰	۵	۷
۱۶	۸۸/۵	۰	۱۰	۳/۵
۱۷	۷۰	۳۰	۰	۰
۱۸	۶۵	۲۵	۱۰	۰
۱۹	۶۶/۵	۲۶/۵	۰	۷
۲۰	۶۱/۵	۲۱/۵	۱۰	۷
۲۱	۶۵/۷۵	۲۵/۷۵	۵	۳/۵

۲-۳- ساخت کامپوزیت و آزمایش‌های مکانیکی

برای ساخت کامپوزیت از روش مخلوط مذاب در یک اکسترودر دوپیچه همسوگرد مدل P8.2E WLE ZSK 25 ساخت شرکت GMBH-PFLEIDERERWERNER COPERION کشور آلمان با مشخصات فنی $L/D=40$ و $L=1000\text{mm}, D=25\text{mm}$ استفاده گردید. نیز از دماهای ۱۶۰، ۱۶۵، ۱۷۰، ۱۷۵، ۱۹۰، ۱۸۰ درجه سانتیگراد و سرعت ۲۵۰ rpm استفاده شد.

پس از خشک کردن گرانل حاصل از اکسترودر در کوره به مدت ۵ ساعت و دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد، برای تولید قطعات دمبلی شکل تست کشش با استاندارد D638 ASTM و قطعات تست ضربه ایزود بر اساس استاندارد ASTM D256 از دستگاه تزریق با نام ایمن ماشین ۱۲۵ گرمی استفاده شد. پروفیل دمایی این دستگاه در حین قالب ریزی به ترتیب ۱۹۰-۲۰۰-۲۱۰ درجه سانتیگراد، سرعت بارگیری ۴۵ rpm و فشار تزریق ۹۰ bar و زمان سرد شدن ۴۰s تنظیم شد.

برای بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت، تست‌های مکانیکی کشش و ضربه انجام شد. برای انجام تست کشش از دستگاه zwick/Reoll با ظرفیت ۱۰ TON استفاده شد. تست ضربه ایزود در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و با وزنه ۱ J، با دستگاه RESIL IMPACTOR ساخت شرکت ایتالیایی CEAST انجام گردید.

۲-۴- آنالیز ساختار نانوکامپوزیت

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی با نام Hitachi مدل S-4160 با ولتاژ کاری ۱۵ kV جهت بررسی ریز ساختار نانوکامپوزیت‌ها، نحوه پراکندگی نانو ذرات در زمینه، اندازه‌گیری ابعاد نانو ذرات مورد استفاده قرار گرفت. قبل از قرار دادن نمونه‌ها در میکروسکوپ، ابتدا نمونه‌ها در نیتروژن مایع شکسته شد. آنگاه برای جلوگیری از تجمع الکترونی و افزایش هدایت الکترونی سطح شکست نمونه‌ها توسط طلا به ضخامت حدود ۱۰ nm روکش‌دهی شد. روکش دهی سطح شکست با روش PVD (Physical vapor deposition) توسط دستگاه TECHNICS مدل Hummer تحت ولتاژ ۶ kV و جریان ۵ mA در محیط گازی آرگن و به مدت زمان ۱۲ min صورت گرفت.

۲-۵- مشخصه یابی با آنالیز XRD

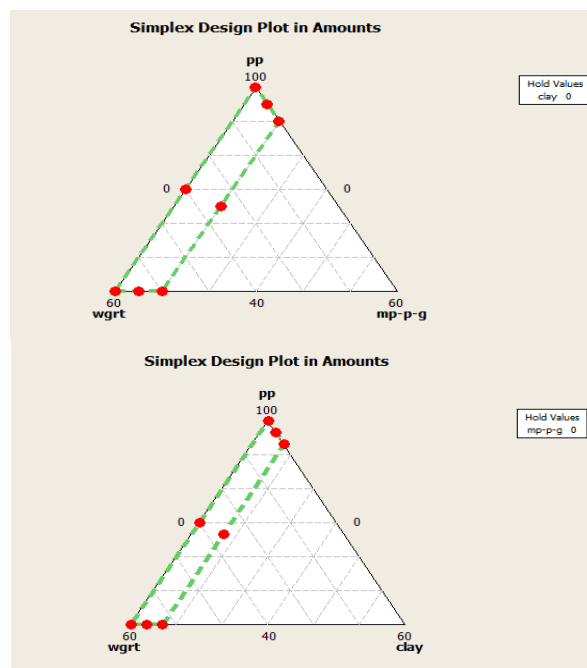
برای شناسایی ساختار نانو از پراش اشعه ایکس و دستگاه INEL 3000، EQUINO 3000 با دقت زاویه پراش ۱۸۰ - درجه استفاده شده است. تابش اشعه x با ولتاژ ۴۰ kV و شدت جریان ۴۰ mA با طول موج $\lambda = 0.15406$ nm انجام شده است. بر اساس قانون براگ ($n\lambda = 2d_{001}\sin\theta$)، فاصله بین صفحات خاکرس از طریق موقعیت زاویه 2θ مربوط به قله پراش خاک رس مشخص می‌شود.

۳- نتایج و بحث

خواص مکانیکی استحکام کششی و استحکام ضربه برای مخلوط چهارتایی مطابق جدول (۱) اندازه‌گیری شده است. با استفاده از آنالیز واریانس در نرم‌افزار MINITAB16، برای بدست آوردن پاسخ سطحی مناسب معادله چند جمله‌ای متفاوتی آزمایش شده است. یک مدل درجه دوم برای چهار مولفه ترکیب انتخاب شد. زیرا این معادله بهترین رگرسیون نتایج را برای داده‌های آزمایش مهیا می‌کند. معادله کلی رگرسیون مدل درجه دوم در زیر آورده شده است:

$$\phi = \alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2 + \alpha_3 X_3 + \alpha_4 X_4 + \alpha_5 X_1 X_2 + \alpha_6 X_1 X_3 + \alpha_7 X_1 X_4 + \alpha_8 X_2 X_3 + \alpha_9 X_2 X_4 + \alpha_{10} X_3 X_4 \quad (1)$$

ϕ پاسخ متغیرهاست و $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ ضرایب چندجمله‌ای و X_1, X_2, \dots مربوط به اجزاء ترکیب PP، WGRT، Clay، PP-g-MA می‌باشد. معادله (۱) برای مشخص کردن منحنی سطح در داخل مثلث بکار می‌رود. پاسخی سطحی بدست آمده با توجه به معادله (۱) در شکل‌های (۳ تا ۷) نشان داده شده است.



شکل ۲- محدوده بالا و پایین طراحی برای چهار مولفه PP، WGRT، PP-g-MA، Clay

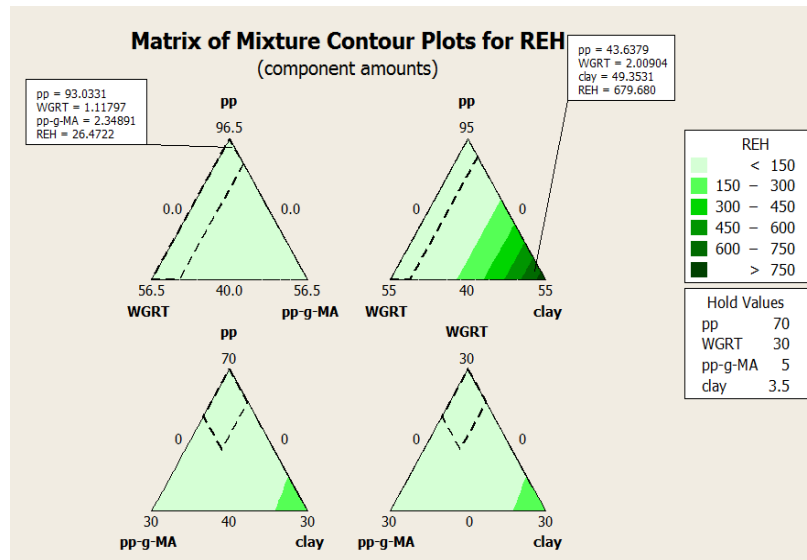
۳-۱- خواص کششی

معادله رگرسیون با توجه به مدل درجه دوم برای خواص کششی، بصورت زیر می باشد:

$$\begin{aligned}
 &0.28PP + 0.21WGRT + 2.69PP-g-MA + 30Clay - \\
 &0.02PP*PP-g-MA - 0.31PP*Clay - 0.03WGRT*PP-g-MA - \\
 &0.30WGRT*clay - 0.44PP-g-MA*Clay
 \end{aligned} \quad (2)$$

بر اساس معادله (۲)، نرم افزار ماکزیمم استحکام کششی را پیش بینی می کند. با توجه به معادله فوق، مشاهده می شود که ماده ای که بیشترین تاثیر را بر افزایش استحکام کششی دارد خاک رس (Clay) است که با ضریب ۳۰ در معادله رگرسیون قرار گرفته است. افزودن PP-g-MA هم تاحدی موجب بالا رفتن استحکام کششی شده و افزودن پودر لاستیک ضایعاتی تاثیر جزئی بر بهبود این خاصیت ماده دارد. اثر افزایشی و موثر خاک رس بر استحکام کششی در شکل (۳) هم مشاهده می شود.

در شکل (۳) ماکزیمم استحکام کششی Clay/PP-g-MA/WGRT/PP نشان داده شده است. با اضافه شدن WGRT و PP-g-MA کاهش استحکام کششی مشاهده می شود. فقط در زمانی که میزان درصد نانو ذرات خاک رس افزایش می یابد، استحکام کششی بیشتر می شود. به طور مثال همانطور که در شکل (۳) دیده می شود، پیش بینی می شود که با استفاده از ۴۹٪ نانو ذره خاک رس میزان استحکام کششی تا ۶۸۰ MPa افزایش یابد. لازم به ذکر است که این مقدار خاک رس در محدوده کاری این تحقیق نمی باشد و از نظر اقتصادی غیر قابل قبول است. در محدوده بالای ۹۰٪ PP، استحکام کششی به حدود ۲۷ MPa می رسد.



شکل ۳- ماکزیمم استحکام کششی برای نانوکامپوزیت Clay/PP-g-MA/WGRT/PP

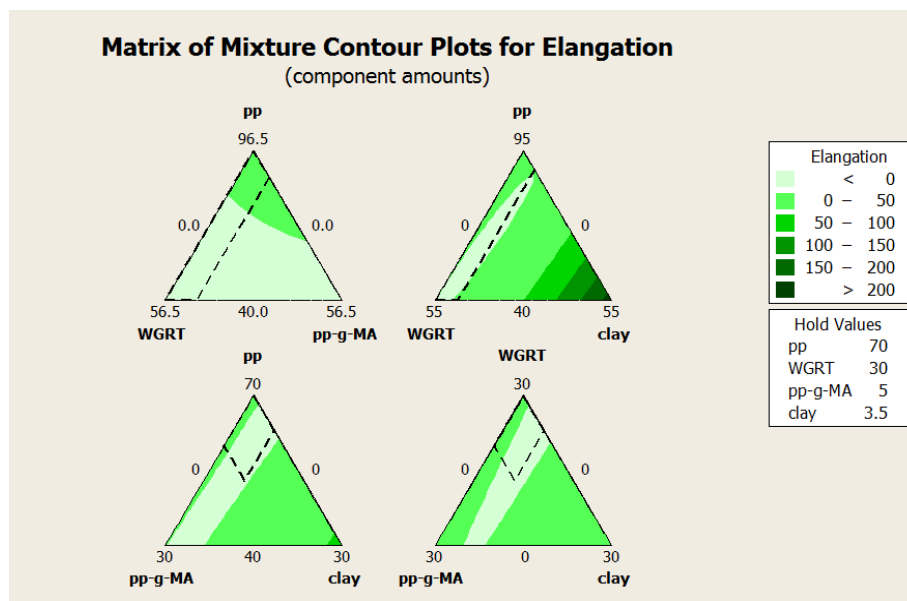
با اضافه کردن WGRT استحکام کششی و کرنش شکست کاهش می‌یابد که نتیجه چسبندگی ضعیف بین فازها و تمرکز تنش اطراف ذرات لاستیک می‌باشد. ذرات لاستیک ظرفیت کمی برای انتقال تنش از PP زمینه به پرکننده دارند و در نتیجه استحکام کششی شدیداً کاهش می‌یابد. حتی با اضافه کردن PP-g-MA چندان بهبودی در خواص نانوکامپوزیت مشاهده نمی‌شود [۸-۱۰].

معادله رگرسیون برای کرنش شکست با توجه به مدل درجه دوم، بصورت زیر می‌باشد:

$$\begin{aligned} \text{کرنش شکست} = & 0.07PP + 0.05WGRT - 0.05PP-g-MA + 8.7Clay - \\ & 0.10PP * Clay - 0.08WGRT * clay - 0.08PP-g-MA * Clay \end{aligned} \quad (۳)$$

با توجه به معادله (۳) می‌توان کرنش شکست کامپوزیت را همانطور که در شکل (۴) مشاهده دیده می‌شود، برای مخلوط ۴ ماده پیش بینی کرد. معادله (۳) نیز نشان می‌دهد که خاک رس موثرترین عامل در افزایش کرنش شکست کامپوزیت (با ضریب ۸/۷) می‌باشد. همچنین اینکه افزودن پودر لاستیک ضایعاتی تأثیر چندانی بر کرنش شکست ندارد، اما افزودن PP-g-MA کرنش شکست کاهش می‌یابد.

رفتار کرنش شکست کامپوزیت شبیه ماکزیمم استحکام است. در واقع اضافه کردن لاستیک در PP موجب بهبود خواص نمی‌شود. با افزایش درصد لاستیک ضایعاتی کرنش شکست کاهش می‌یابد زیرا ذرات لاستیک نمی‌توانند نقش انتقال دهنده انرژی را بازی کنند. اگر هیچ‌گونه چسبندگی بین زمینه و پرکننده وجود نداشته باشد، حفره‌ها در فصل مشترک ایجاد می‌شوند و در اثر کشش به صورت ترک‌های بزرگ رشد می‌کنند [۱۳-۱۱]. نیز مشاهده می‌شود با افزودن PP-g-MA مقداری کرنش شکست افزایش می‌یابد. این نشان‌دهنده این مطلب است که PP-g-MA نقش سازگارکننده دارد و اتصال بین زمینه کامپوزیت و پودر لاستیک ضایعاتی را بهبود می‌بخشد [۸].



شکل ۴- کرنش شکست برای نانوکامپوزیت PP/WGRT/PP-g-MA/Clay

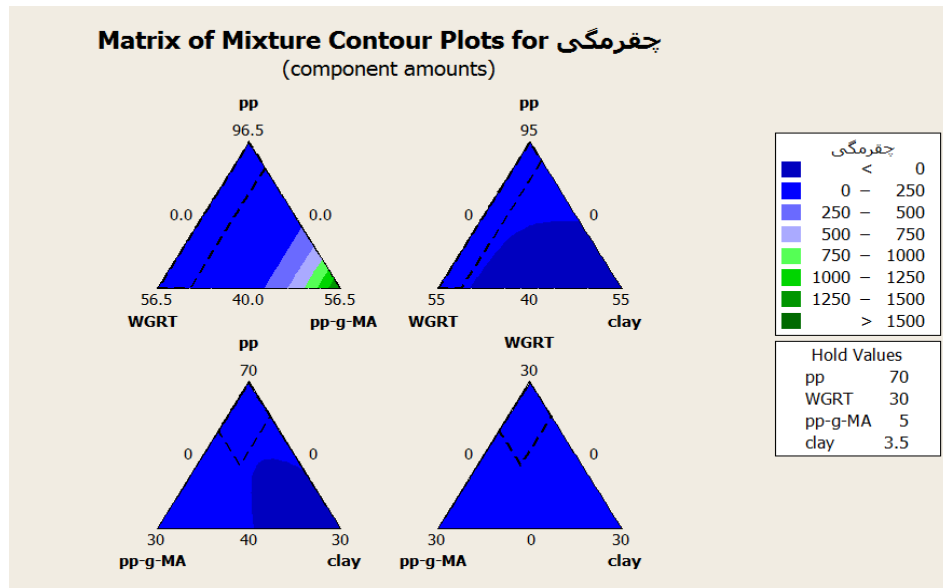
اضافه کردن نانو ذرات خاک رس کرنش شکست را افزایش می دهد که این به علت ایجاد ساختار ورقه ورقه نانو ذرات خاک رس در زمینه PP می باشد. چقرمگی توانایی ماده برای جذب انرژی مواد بدون شکست می باشد [۱۴] که در پژوهش حاضر با مساحت سطح زیر منحنی تنش و کرنش تخمین زده شده است. در شکل (۵) چقرمگی برای نانوکامپوزیت نشان داده شده است.

مخلوط کردن لاستیک با پلاستیک برای افزایش چقرمگی بسیار استفاده می شود اگرچه موجب کاهش سفتی می شود. مهمترین عوامل موثر در چقرمگی لاستیک در پلی پروپیلن اندازه ذره لاستیک، میزان پراکندگی ذرات، میزان پیوندهای عرضی و میزان چسبندگی فصل مشترک می باشد. با اضافه کردن لاستیک چقرمگی کاهش یافته است. البته با اضافه کردن PP-g-MA به عنوان سازگارکننده چسبندگی فصل مشترک افزایش می یابد و چقرمگی نیز بالاتر می رود. حضور نانو ذرات خاک رس موجب تردی و کاهش چقرمگی در نانوکامپوزیت می شود [۱۱-۱۶].

معادله رگرسیون مدول الاستیسیته با توجه به مدلی که به آزمایش فوق منطبق گردید بصورت زیر می باشد

$$= 3.3PP - 2.4WGRT + 4.7PP-g-MA + 11.19Clay + 1.64PP-g-MA * Clay + 0.059 pp * WGRT \tag{4}$$

بر اساس معادله (۴) مدول الاستیسیته توسط نرم افزار قابل پیش بینی خواهد بود که نتایج مدول در شکل (۶) نمایش داده شده است. با افزایش درصد نانو ذرات خاک رس مدول الاستیسیته افزایش می یابد. افزودن لاستیک ضایعاتی موجب کاهش مدول الاستیسیته می شود.



شکل ۵- چقرمگی برای نانوکامپوزیت PP/WGRT/PP-g-MA/Clay

افزودن PP-g-MA موجب بهبود مدول الاستیسیته می‌شود. از پاسخ بهینه برای کمک به مشخص کردن یک ترکیب بهینه که بهترین پاسخ را داشته باشد، استفاده می‌شود. درصد بهینه برای ماکزیمم کردن مدول الاستیسیته به شرح زیر می‌باشد:

$$E_{\max} = PP83.006\% + 10\%PP-g-MA + 7\%clay \quad (5)$$

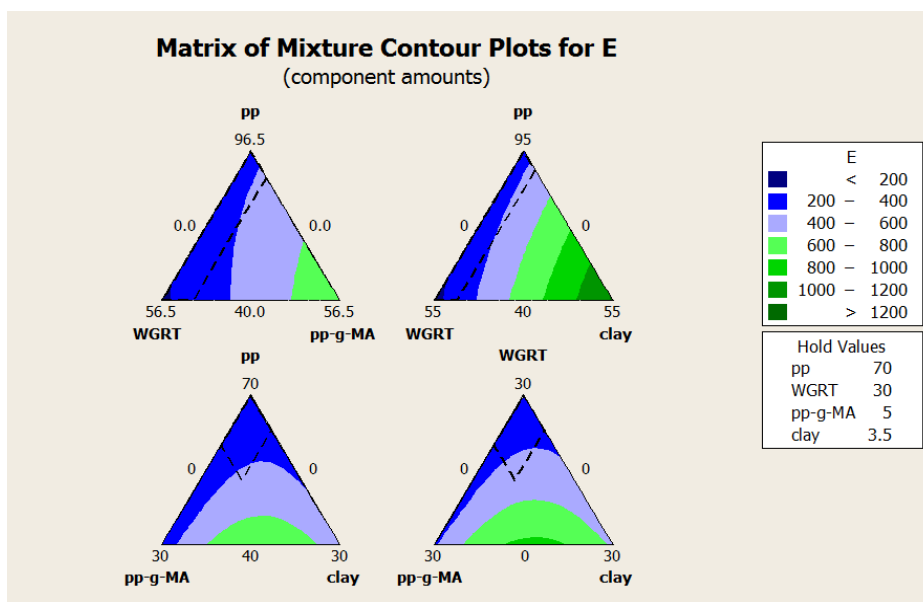
که در رابطه فوق E_{\max} معرف حداکثر مدول الاستیسیته است. با ترکیب فوق، مدول الاستیسیته نانوکامپوزیت به $513/20$ MPa می‌رسد.

۳-۲- استحکام ضربه

استحکام ضربه برای ترموپلاستیک‌ها اغلب با اضافه کردن فاز لاستیک افزایش می‌یابد. فاز لاستیک به افزایش چقرمگی کامپوزیت کمک می‌کند. برای اتصال ذرات لاستیک به زمینه پلیمری، اندازه ذرات لاستیک و چسبندگی بین ذرات لاستیک و پلی پروپیلن دو عامل مهم در کنترل خواص مکانیکی کامپوزیت است [۲۰-۱۷]. برای استحکام ضربه، از یک مدل درجه دوم استفاده شده است. بر اساس این مدل، معادله رگرسیون حاصل به صورت زیر است:

$$\begin{aligned} &= 0.36PP + 0.79WGRT + 16.38PP-g-MA \\ &+ 20.32Clay - 0.0017PP * WGRT - 0.17PP * PP-g-MA - 0.19PP * Clay - \\ &0.17WGRT * PP-g-MA - 0.281WGRT * clay - 0.54PP-g-MA * Clay \end{aligned} \quad (6)$$

با توجه به معادله استحکام ضربه (معادله ۶) مشاهده می‌شود که افزودن نانوذرات خاک رس و PP-g-MA موجب افزایش استحکام ضربه کامپوزیت می‌گردد و افزودن لاستیک ضایعاتی چندان تاثیری در بالا بردن استحکام ضربه در این کامپوزیت ندارد.



شکل ۶- مدول الاستیک برای نانوکامپوزیت PP-g-MA/Clay/WGRT/PP

در شکل (۷) می‌توان مشاهده کرد که اضافه کردن پودر لاستیک ضایعاتی به پلی‌پروپیلن چقرمگی را افزایش نمی‌دهد که علت این امر می‌تواند به سبب عدم چسبندگی مناسب بین دو فاز باشد. با افزودن نانو ذرات خاک رس استحکام ضربه افزایش می‌یابد. البته این افزایش استحکام پیش‌بینی شده با نرم‌افزار MINITAB16 برای درصد‌های بالای نانو ذرات خاک رس می‌باشد که همانطور که قبلاً ذکر شد قابل قبول نمی‌باشد. در صد بهینه برای ماکزیمم کردن استحکام ضربه به شرح زیر می‌باشد:

$$S_{max} = PP40\% + 60\% WGRT \quad (7)$$

که در رابطه فوق S_{max} معرف حداکثر استحکام ضربه است. با ترکیب فوق، استحکام ضربه نانوکامپوزیت به J/M ۵۸/۰۸ می‌رسد.

۳-۳- نتایج XRD

با انجام تست XRD (شکل (۸)) بطور نمونه بر روی سه حالت از شرایط آزمایش، نتایج زیر بدست آمد:

فاصله صفحات سیلیکات ذره نانو:

$$D = 32 \text{ \AA}$$

فاصله صفحات سیلیکات در مخلوط ۷٪ خاک رس و ۹۳٪ PP:

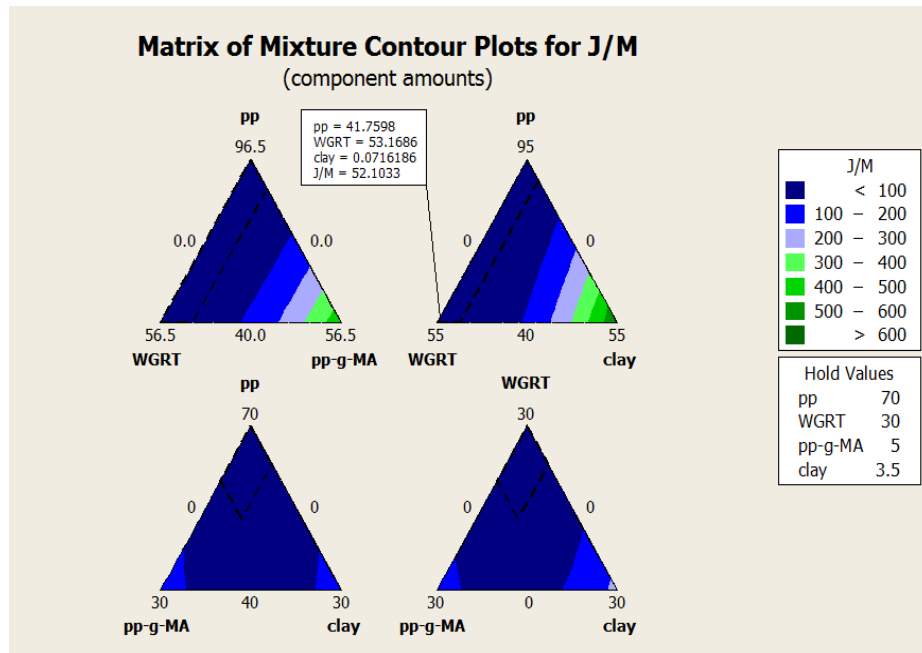
$$2.70940 = 2$$

$$D = 32.66 \text{ \AA}$$

فاصله صفحات سیلیکات در ۳/۵٪ خاک رس و ۱۰٪ PP-G-MA:

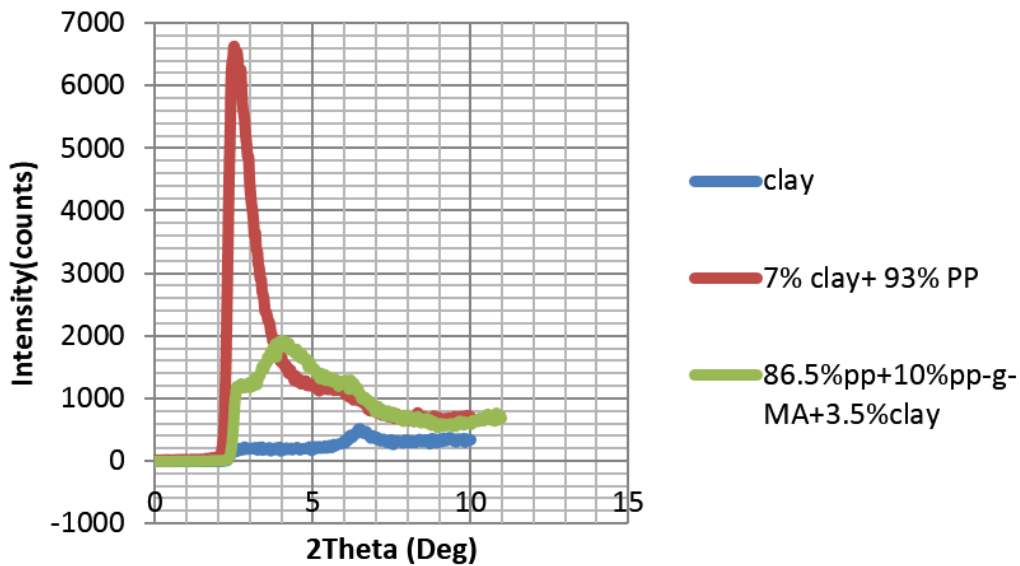
$$2.670 = 2$$

$$D = 33.11 \text{ \AA}$$



شکل ۷- استحکام ضربه برای نانوکامپوزیت Clay/PP-g-MA/WGRT/PP

از نتایج XRD می‌توان نتیجه گرفت که نفوذ زنجیرهای پلیمر در بین لایه‌های سیلیکات موجب افزایش فاصله بین صفحات می‌شود و در حضور PP-g-MA این نفوذ بیشتر می‌شود و نانوکامپوزیت بیشتر دارای ساختار ورقه ورقه می‌شود.

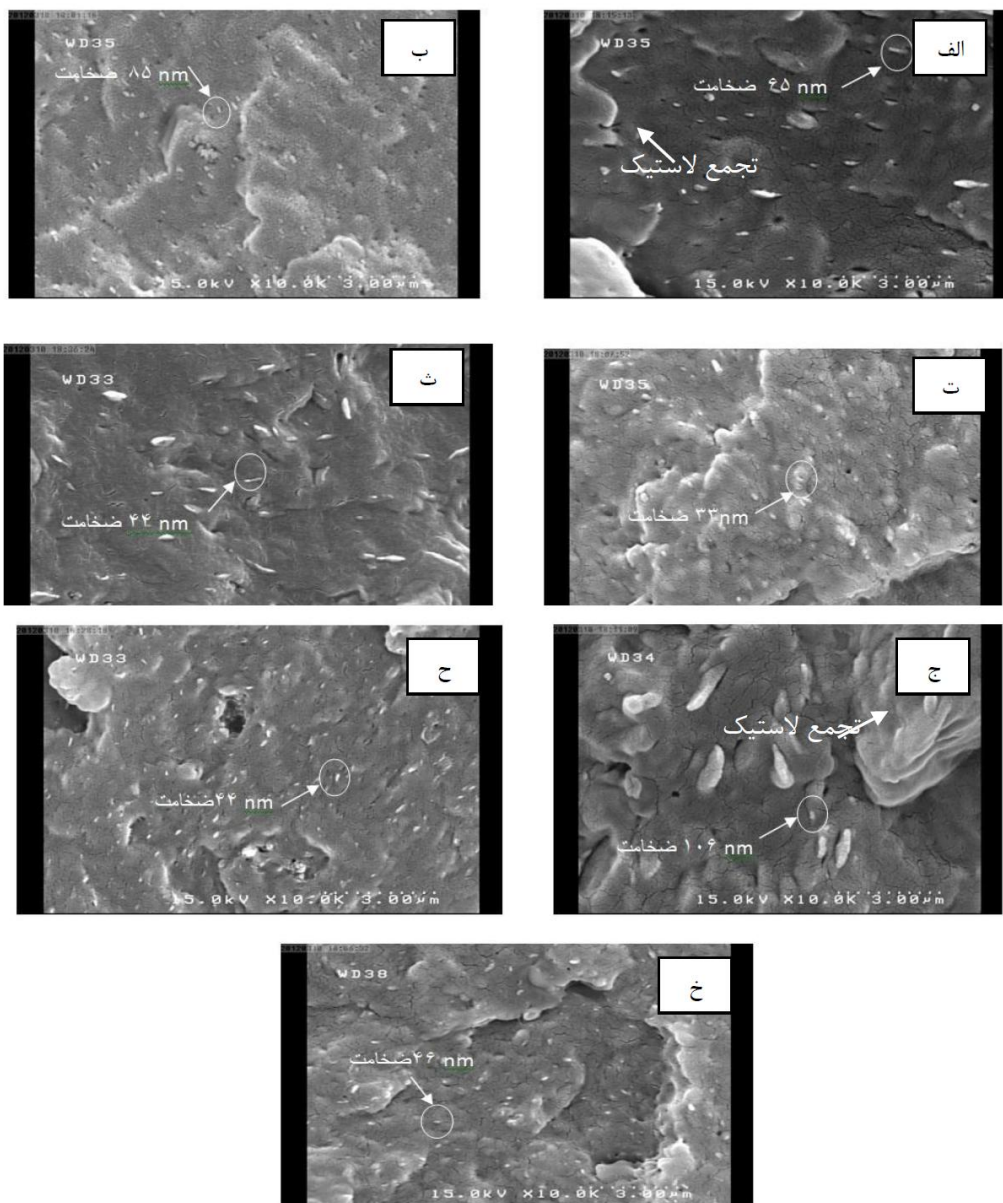


شکل ۸- XRD ، شامل کلوزیت ۱۵Å و کامپوزیت پلی‌پروپیلن با ۷٪ خاک رس و پلی‌پروپیلن با ۳/۵٪ خاک رس و ۱۰٪ PP-g-MA

۳-۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)

تصاویر FESEM گرفته شده از سطح شکست نمونه‌ها پس از شکست در نیتروژن مایع در زیر بررسی شده است. مطالعه ساختار فازی کامپوزیت‌های حاصل در تحلیل خواص مکانیکی آن‌ها مفید خواهد بود.

در شکل (۹) (الف)، (ب) و (ت) به ترتیب، ترکیب نانوکامپوزیت‌ها دارای ۳/۵٪ وزنی نانوذرات خاک رس و بدون PP-g-MA و ۵٪ وزنی PP-g-MA و ۱۰٪ وزنی PP-g-MA و لاستیک ضایعاتی می‌باشد. مشاهده می‌شود که با حضور PP-g-MA ذرات پراکندگی بهتر و ریزتری دارند که این در بهبود خواص مکانیکی کششی و استحکام ضربه موثر می‌باشد. در ترکیبات شامل PP-g-MA لاستیک به صورت ذرات جداگانه از زمینه مشاهده نمی‌شود و بلکه به طور کامل با پلی‌پروپیلن زمینه اتصال یافته و زمینه یکنواختی را ایجاد کرده است. در تصاویر (۹) (الف)، (ث)، (ج)، به دلیل عدم استفاده از PP-g-MA لاستیک کاملاً به زمینه اتصال نیافته است (لاستیک‌ها با پیکان سفید مشخص شده‌اند). این امر موجب کاهش خواص مکانیکی می‌شود. در شکل (۹) (ح) و (خ) مشاهده می‌شود که با حضور PP-g-MA ذرات پراکندگی مطلوبی داشته که این امر در ایجاد خواص مکانیکی بهتر موثر می‌باشد. در مورد نانوذرات خاک رس حضور PP-g-MA موجب پراکندگی بهتر ذرات شده و از کلوخه شدن نانوذرات جلوگیری شده است. نیز مشاهده می‌شود که با افزایش میزان PP-g-MA تا ۱۰٪ وزنی ابعاد نانوذرات کوچکتر و پراکندگی مطلوبتر خواهد بود.



شکل ۹- تصاویر FESEM گرفته شده از سطوح شکسته شده با نیتروژن مایع با ترکیب درصد:

الف) 40% PP + 65.5% WGRT + 3.5% Clay.

ب) 66.75% PP + 25.75% WGRT + 3.5% Clay + 5% PP-g-MA.

ت) 40% PP + 46.5% WGRT + 3.5% Clay + 10% PP-g-MA.

ث) 40% PP + 55% WGRT + 5% Clay + 5% PP-g-MA.

ج) 40% PP + 53% WGRT + 7% Clay.

ح) 40% PP + 48% WGRT + 7% Clay + 5% PP-g-MA.

خ) 40% PP + 43% WGRT + 7% Clay + 10% PP-g-MA.

نتیجه گیری

در این تحقیق نانو کامپوزیت سه تایی پروپیلن / لاستیک ضایعاتی / نانو خاک رس با روش اختلاط مذاب تهیه شده و سپس چقرمگی و استحکام آن با استفاده از آزمون های مکانیکی (تست کشش و ضربه) مورد بررسی قرار گرفته است. با شرایط آزمایش و بررسی های آماری می توان نتایج زیر را بدست آورد:

۱- با کمترین تعداد آزمایش می توان به درصد بهینه مواد کامپوزیت Clay/PP-g-MA/WGRT/PP دست یافت.

۲- خواص مکانیکی نانوکامپوزیت با افزایش میزان WGRT کاهش شدیدی دارد که به علت چسبندگی ضعیف بین PP و WGRT است.

۳- با افزودن نانو ذرات خاک رس خواص مکانیکی ماده مینا افزایش می یابد. البته پراکندگی یکنواخت در زمینه اهمیت فراوان دارد زیرا که اگر زمینه شامل ذرات جمع شده باشد، منطقه تمرکز تنش در نزدیکی تجمع ها زیاد خواهد شد و در نتیجه آغاز ترک راحت تر و شکست تردتر می شود. همچنین افزایش بلورینگی و افزایش اندازه کرویت، مدول یا نگ را افزایش می دهد.

۴- PP-g-MA موجب افزایش چسبندگی بین لاستیک و پلی پروپیلن و از طرفی موجب پراکندگی بهتر و یکنواخت نانوذرات خاک رس در زمینه می شود که نتیجه آن، بهبود خواص مکانیکی از قبیل استحکام کششی و استحکام ضربه است.

۵- ماکزیمم استحکام کششی با ترکیب درصد $PP83.006\%+10\%PP-g-MA+7\%clay$ بدست می آید که مقدار آن $513/20 MPa$ است. لذا استحکام کششی ماده حاصل نسبت به ماده مینا $55/7$ درصد افزایش می یابد.

۶- ماکزیمم استحکام ضربه با ترکیب درصد $PP40\%+60\%WGRT$ به مقدار $58/08 J/M$ می رسد. لذا استحکام ضربه ماده حاصل نسبت به ماده مینا $35/7$ درصد افزایش می یابد.

مراجع

- [1] Zhen, X., and Qiuju, W., "Study of Microcellular injection-molded Polypropylene/Waste Ground Rubber Tire Powder Blend", *Materials and Design*, Vol. 31, pp. 589–593, (2010).
- [2] Ismail, H., and Misra, R. D. K., "The Compatibilizing Effect of Epoxy Resin (EP) on Polypropylene (PP)/Recycled Acrylonitrile Butadiene Rubber (NBRr) Blends", *Polymer Testing*, Vol. 28, pp. 363–370, (2008).
- [3] Dong, Y., Bhattacharyya, D., and Hunter, P. J., "Experimental Characterization and Object-oriented Finite Element Modelling of Organoclay Nanocomposites", *Composites Science and Technology*, Vol. 68, pp. 2864–2875, (2007).
- [4] Yuan, Q., and Misra, R.D.K., "Impact Fracture Behavior of Clay Reinforced Polypropylene Nano Composites", *Polymer*, Vol. 47, pp. 4421–4433, (2006).

- [5] Kim, D. H., Fasulo, P. D., Rodgers, W. R., and Paul, D. R., "Structure and Properties of Polypropylene-based Nanocomposites: Effect of PP-g-MA to Organoclay Ratio", *Polymer*, Vol. 48, pp. 5308-5323, (2007).
- [6] Zhang, S. L., Zhang, Z. X., Xin, Z. X., Pal, K., and Kim, J. K., "Prediction of Mechanical Properties of Polypropylene/Waste Ground Rubber Tire Powder Treated by Bitumen Composites via Uniform Design and Artificial Neural Networks", *Materials and Design*, Vol. 31, pp. 1900–1905, (2010).
- [7] Chiu, F. C., Yen, H.Z., and Chen, C.C., "Phase Morphology and Physical Properties of PP/HDPE/Organoclay (Nano) Composites with and without a Maleated EPDM as a Compatibilizer", *Polymer Testing*, Vol. 29, pp. 706–716, (2010).
- [8] Phadke, A. A., and De, S. K., "Effect of Cryoground on Melt Flow and Mechanical Properties of Polypropylene", *Polym. Eng. Sci*, Vol. 26, No. 15, pp. 1079–1087, (1986).
- [9] Tantayanon, S., and Juikham, S., "Enhanced Toughening of Poly (Propylene) with Reclaimed-Tire Rubber", *J. Appl. Polym. Sci*. Vol. 91, No. 1, pp. 510–515, (2004).
- [10] Lee, S.H., Belasubramanian, M., and Kim, J. K., "Dynamic reaction Inside Corotating Twin Extruder, I. Truck Tire Model Material/Polypropylene Blends", *J. Appl. Polym. Sci*, Vol. 106, No. 5, pp. 3193–3208, (2007).
- [11] Fayte, R., Jerome, R. and Teyssié, P. H., "Characterization and Control of Interface Sine Multisified Incompatible Polymer Blends", *J. Polym. Eng. Sci.*, Vol. 27, No. 5, pp. 328–334, (1987).
- [12] Horák, Z., Fort, F., Hlavatá, D., Lednický, F. and Vecerka, V., "Compatibilization of High Impact Polystyrene/Polypropylene Blends", *Polymer*, Vol. 37, No. 1, pp. 65–73, (1996).
- [13] Ismail, H., Nasaruddin, M. N., and Rozman, H. D., "The Effect of Multifunctional Additive in White Rice Husk Ash Filled Natural Rubber Compounds", *Eur. Polym. J.*, Vol. 35, No. 8, 1429–1437, (1999).
- [14] Siriwardena, S., Ismail, H., Ishiaku, U. S., and Perera, M. C. S., "Mechanical and Morphological Properties of White Rice Husk Ash Filled Polypropylene/Ethylene–Propylene–Diene Terpolymer thermoplastic Elastomer Composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 85, No. 2, pp. 438–453, (2002).
- [15] DaCosta, H.M., Ramos, V. D., DaSilva, W. S., and Sirqueira, A. S., "Analysis and Optimization of Polypropylene(PP)/Ethylene–Propylene–Diene Monomer (EPDM)/Scrap Rubber Tire(SRT) Mixtures using RSM Methodology", *Polymer Testing*, Vol. 29, pp. 572–578, (2010).
- [16] DaCosta, H.M., Ramos, V. D., and Rocha, M. C. G., "Analysis of Thermal Properties and Impact Strength of PP/SRT, PP/EPDM and PP/SRT/ EPDM Mixtures in Single Screw Extruder", *Polym. Test.*, Vol. 25, No. 4, pp. 498–503, (2006).
- [17] Oliphant, K., and Baker, W.E., "The Use of Cryogenically Ground Rubber Tires as a Filler in Polyolefin Blends", *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 33, No. 3, pp. 166–174, (1993).

- [18] Karger-Kocsis, J., Kalló, A., and Kuleznev, V. N., "Phase Structure of Impact-modified Polypropylene Blends", *Polymer*, Vol. 25, No. 2, pp. 279–286, (1984).
- [19] Zhang, B.Z., Uhlmann, D. R., and VanderSande, J. B., "Rubber-Toughening in Polypropylene", *J. Appl. Polym. Sci*, Vol. 30, No. 6, pp. 2485–2504, (1985).
- [20] DaCosta, H. M., and Ramos, V.D., "Analysis of Thermal Properties and Rheological Behavior of LLDPE/EPDM and LLDPE/EPDM/SRT Mixtures", *Polym. Test*, Vol. 27, No. 1, pp. 27–34, (2008).

Abstract

Polypropylene (PP) is a thermoplastic semi-crystalline plastic which is used widely in industries. One of the weaknesses of this material is its low impact resistance. In this research, to enhance the impact resistance and modulus of the PP, waste rubber tire and clay particles (Cloisite 15A) is added to PP. The ternary nano-composite PP/waste rubber tire/nano clay is prepared using melt mixing and its strength and toughness behavior with mechanical tests is also studied. Also experimental design method is used to find the optimum amount of material to reach the maximum tensile and impact strength. To study the material structure XRD analysis and FESEM pictures are used. It was shown that by choosing the proper amount of the fillers the tensile strength of the material and its impact strength could be improved up to 55.7 and 35.7 percent, respectively.