

key words

Polypropylene/
graphene nanoplatelets
nanocomposite fiber

Compatibilizer

Dispersion

Crystallinity

Orientation

An Investigation on Microstructure, Morphology, and Tensile Properties of Polypropylene/Graphene Nanoplatelets Nanocomposite Fiber in the Presence of Compatibilizer

Rouhollah Semnani Rahbar^a, Bahareh Kalantari^b, Mohammad
Reza Mohaddes Mojtahedi^b

^a Department of Textile and Leather, Chemistry and Petrochemistry
Research Center, Standard Research Institute (SRI), Karaj, P. O. Box
139-31745, Iran

^b Department of Textile Engineering, Amirkabir University of
Technology, Tehran, Iran

Abstract

Research Subject: In recent years, the use of graphene nanoplatelets (GnPs) in polymer nanocomposites has attracted considerable attention. Dispersion state of GnPs in the polymer matrix has a great importance which can affect microstructure and final properties of nanocomposite. Therefore, in the present work, the effect of compatibilizer on the dispersion state of GnPs and also on internal structure, orientation, and tensile properties of polypropylene (PP)/GnPs nanocomposite fibers was investigated.

Research Approach: PP/GnPs nanocomposite fibers containing %0.1 and %0.5 GnPs with and without maleic anhydride-grafted polypropylene (PP-g-MA) were melt spun. Dispersion state and location of GnPs in the nanocomposite fibers were investigated by transmission electron microscopy (TEM) and small angle X-ray scattering (SAXS). Fiber orientation and crystallinity were studied by polarized Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC), respectively. Moreover, fracture behaviour of PP/GnPs nanocomposite fibers was investigated by cross-sectional scanning electron microscopy (SEM) images of tensile fractured samples. Using Halpin-Tsai model, experimental tensile moduli of fibers were compared with the predicted values.

Main Results: TEM images showed that in the compatibilized PP/MA/GnPs nanocomposite fibers, GnPs aggregates decreased and their size also reduced, suggesting that GnPs dispersion was improved. An increase in L_p of the compatibilized sample recorded from SAXS analysis indicated that the more GnPs were located in the intrafibrillar region. Based on polarized FTIR and DSC results, the orientation and crystallinity of PP/G0.5 nanocomposite fiber were found to significantly increase after inclusion of PP-g-MA. Moreover, reinforcing effect of GnPs in PP/MA/GnPs nanocomposite fibers could be explained by better GnPs dispersion and changes in the internal structure of fiber. Furthermore, the tensile fracture behavior of PP/GnPs nanocomposite fiber changed from ductile to brittle in the presence of PP-g-MA.

*To whom correspondence should be addressed:
Semnani@standard.ac.ir

بررسی ریزساختار، ریخت‌شناسی و خواص کششی الیاف نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن / نانوصفحات گرافن در حضور سازگار کننده

روح اله سمناهی رهبر^{۱*}، بهاره کلانتری^۲، محمدرضا محدث مجتهدی^۲

^{۱*} - گروه پژوهشی نساجی و چرم، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران
^۲ - دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

پژوهش‌های کاربردی
مهندسی شیمی - پلیمر

چکیده

در سال‌های اخیر، استفاده از نانوصفحات گرافن (GnPs) در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری بسیار مورد توجه قرار گرفته است. چگونگی پخش GnPs در زمینه پلیمری از اهمیت به‌سزایی برخوردار است؛ به‌نحوی که می‌تواند بر ریزساختار و خواص نهایی نانوکامپوزیت تأثیرگذار باشد. بر این اساس، در این پژوهش تأثیر استفاده از سازگار کننده بر نحوه پخش GnPs و نیز شکل‌گیری ساختار داخلی، آرایش‌یافتگی و خواص کششی الیاف نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن (PP) حاوی GnPs مورد بررسی قرار می‌گیرد.

الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs حاوی ۱٪ و ۵٪ GnPs با و بدون سازگار کننده پلی‌پروپیلن پیوندشده با مالئیک انیدرید (PP-g-MA) به روش ذوب‌ریسی تهیه شدند. نحوه پخش GnPs و مکان قرارگیری آنها در درون الیاف با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و پراکندگی پرتوی ایکس کوچک‌زاویه (SAXS) بررسی شدند. همچنین آرایش‌یافتگی و بلورینگی الیاف به ترتیب با استفاده از طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) قطبیده و گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، به کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویایی (SEM) به دست آمده از سطح مقطع عرضی الیاف، چگونگی شکست طی آزمون کشش بررسی شد. با استفاده از مدل Halpin-Tsai نتایج آزمایشگاهی مدول کششی الیاف با مقادیر نظری پیش‌بینی شده مقایسه شدند.

تصاویر TEM نشان داد که در الیاف نانوکامپوزیت حاوی سازگار کننده، میزان تجمع‌ات GnPs کاهش یافته، اندازه تجمع‌ات کوچک‌تر شده و پخش آنها بهبود یافته است. افزایش طول ناحیه آریخت و بلوری (L_p) به دست آمده از آزمون SAXS نشان داد که در الیاف نانوکامپوزیت حاوی سازگار کننده، بخش اعظم GnPs در ناحیه درون لیفچه‌ای قرار گرفته‌اند. براساس نتایج به دست آمده از آزمون FTIR قطبیده و DSC، آرایش‌یافتگی و بلورینگی الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs در حضور سازگار کننده به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت. همچنین اثر تقویت‌کنندگی GnPs در الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs با پخش بهتر GnPs و تغییر ساختار داخلی الیاف قابل تشریح بود. علاوه بر این، حضور سازگار کننده در ساختار الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs، موجب تغییر رفتار شکست کششی الیاف از حالت انعطاف‌پذیر به حالت شکننده شد.

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای
سال چهارم، شماره ۱، نسخه ۱
بهار ۱۳۹۹، صفحه ۳۰-۱۳

کلمات کلیدی

الیاف نانوکامپوزیت پلی پروپیلن / نانوصفحات گرافن

سازگار کننده

پخش، بلورینگی

آرایش‌یافتگی

*عهدہ دار مکاتبات:

semnani@standard.ac.ir

مقدمه:

نانوکامپوزیت‌های پلیمری یکی از دسته‌های جدید مواد هستند که کاربردهای مختلفی در بسیاری از صنایع پیدا کرده‌اند [۶-۱۱]. در واقع با استفاده از انواع مختلفی از نانوذرات می‌توان به خواص ویژه ناموجود در پلیمر دست یافت و یا اینکه برخی از ویژگی‌ها را براساس کاربردهای خاص تغییر داد و تنظیم نمود. به‌ویژه، نانوکامپوزیت‌های حاوی افزودنی‌های کربنی بسیار مورد توجه هستند و قابلیت استفاده در کاربردهایی همچون حفاظت در برابر امواج الکترومغناطیسی، حذف آلودگی‌ها، مهندسی بافت و ابزارهای الکترونیکی پوشیدنی را دارند [۹-۱۷].

از میان نانومواد کربنی، نانوصفحات گرافن (GnPs) را می‌توان دسته نسبتاً جدیدی از افزودنی‌ها دانست که از چندین لایه و یا صفحات گرافن قرار گرفته روی هم تشکیل شده‌اند و از خواص الکتریکی، گرمایی و مکانیکی قابل توجهی برخوردارند [۱۰، ۱۱]. امکان تولید GnPs در مقیاس انبوه و تجاری میسر است که این امر موجب کاهش قیمت آن شده است. در بسیاری از موارد، امکان استفاده از GnPs به‌جای نانولوله‌های کربنی وجود دارد که این موضوع هم از لحاظ قیمت تمام شده و هم از جنبه بهبود خواص نهایی حائز اهمیت است [۱۴-۱۲]. استفاده از نانوکامپوزیت‌های حاوی GnPs به دلایل ذکر شده از اهمیت بالایی برخوردار است. یکی از پلیمرهای مورد استفاده در تهیه این نوع نانوکامپوزیت‌ها، پلی‌پروپیلن (PP) است که با توجه به پایین بودن قیمت این پلیمر و نیز دستیابی به خواص گوناگون، به میزان قابل ملاحظه‌ای در کاربردهای صنعتی، عمرانی و نیز تولید الیاف نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۷-۱۵]. در تحقیقات مختلفی، تهیه نانوکامپوزیت‌های PP/GnPs و نیز بررسی ساختار و ریخت‌شناسی آنها مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که GnPs می‌تواند موجب بهبود خواص مکانیکی و الکتریکی و نیز پایداری گرمایی و نوری پلیمر PP شود [۲۴-۱۸].

بررسی مطالعات پیشین نشان می‌دهد که با وجود انجام پژوهش‌های متعدد بر نانوکامپوزیت‌های PP/GnPs، تحقیقات منتشر شده چندان در مورد تولید و بررسی ویژگی‌های الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs وجود ندارد. باید اذعان نمود که فرایند تولید الیاف پیچیدگی‌های خاصی نسبت به فرایندهای تولید فیلم و یا کامپوزیت دارد. علاوه بر این، تغییرات ایجاد شده در رئولوژی پلیمر PP در حضور GnPs بر ظهور ساختار و چگونگی شکل‌گیری الیاف تأثیر می‌گذارد که در نهایت موجب بروز تغییراتی در ساختار و ویژگی‌های لیف نهایی خواهد شد. نیلسون و همکارانش [۲۵] از دو افزودنی کربنی متفاوت

شامل دوده سیاه (CB) و GnPs به‌عنوان افزودنی‌های رسانا برای تولید الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs و PP/CB استفاده کردند و دو روش متفاوت اختلاط حالت جامد و اختلاط مذاب متداول برای پخش GnPs مورد ارزیابی قرار گرفت. براساس نتایج تحقیقات آنها، کامپوزیت‌های PP/GnPs تهیه‌شده به روش اختلاط حالت جامد از قابلیت ریسندگی بهتری در مقایسه با کامپوزیت‌های تهیه‌شده از روش مذاب برخوردار بودند. همچنین بررسی تصاویر SEM نشان داد که روش اختلاط مذاب برای پخش یکنواخت ذرات GnPs در مقایسه با روش اختلاط حالت جامد بسیار مؤثرتر بوده است. در مطالعه‌ای دیگر، کلانتری و همکاران [۲۶]، الیاف چندرشته‌ای PP حاوی ۲٪ وزنی GnPs را در سرعت برداشت ۲۰۰۰ m/min تولید کردند. بررسی پخش GnPs نشان داد که تجمعات متعددی از GnPs با اندازه میکرون در سطح الیاف وجود دارد و همچنین GnPs به‌عنوان عامل هسته‌زا عمل کرده و بلورینگی PP را تسریع می‌نماید. علاوه بر این، حضور GnPs موجب افزایش پایداری گرمایی پلیمر PP شده است که این موضوع به افزایش انرژی فعال‌سازی بالاتر مورد نیاز برای تخریب در نمونه PP/GnPs نسبت داده شده است. همچنین گروه یاد شده در پژوهشی دیگر، بلورینگی در اثر جریان را برای الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs حاوی سازگارکننده مورد بررسی قرار دادند [۲۷]. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که مدول اولیه و مدول ذخیره الیاف نانوکامپوزیت حاوی سازگارکننده به مراتب بیشتر از نمونه بدون سازگارکننده است. همچنین در تحقیق دیگری، تأثیر جریان تطویلی بر شکل‌گیری و ظهور ساختار در الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs حاوی ۱٪ GnPs در سرعت‌های ذوب‌ریسی ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ m/min مورد بررسی قرار گرفت [۲۸]. نتایج این تحقیق نشان داد که در سرعت‌های بالاتر از ۱۰۰۰ m/min، نقش هسته‌زایی GnPs در حال کم‌رنگ شدن است و زنجیرهای PP خود تحت تأثیر تنش وارده از سوی غلتک برداشت، نقش اصلی را در شکل‌دهی ساختار بلوری ایفا می‌کند. همچنین میزان پارگی و کاهش استحکام در الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs در سرعت‌های بالاتر افزایش خواهد یافت. در یکی از تحقیقات اخیر، La Mantia و همکارانش [۲۹] نشان دادند که افزایش مدول و استحکام کششی در الیاف PP/GnPs در اثر آرایش‌یافتگی طی ذوب‌ریسی بیشتر از نمونه PP خالص است. همچنین آنها دریافتند اندازه GnPs در اثر جریان تطویلی کاهش می‌یابد. نظر به اهمیت توزیع یکنواخت و پخش مطلوب GnPs در بستر زمینه PP در الیاف نانوکامپوزیت به منظور اجرای فرایند ذوب‌ریسی و نیز دستیابی به خواص بهینه، در این پژوهش نحوه پخش GnPs در الیاف به کمک تصاویر میکروسکوپی الکترونی و عبوری تعیین

برای تهیه آمیزه نهایی برای ذوب ریسی، فرایند اختلاط گرانول‌های PP خالص و آمیزه PP/GnPs در اکسترودر دو مارپیچه همسانگرد مدل 25-ZSK ساخت شرکت Coperion Werner & Pfleiderer کشور آلمان انجام شد. رشته‌های اکستروده شده در آب خنک شده و سپس برای انجام فرایند ذوب‌ریسی توسط خردکن به گرانول تبدیل شدند. گرانول‌های PP خالص و گرانول‌های PP/MA نیز برای داشتن تاریخچه گرمایی یکسان با شرایط مشابه اکستروده شدند.

ذوب‌ریسی

ذوب‌ریسی الیاف تک‌رشته‌ای از PP خالص و آمیزه‌های PP/GnPs با استفاده از رشته‌سازی تک‌روزنه با قطر $1000 \mu\text{m}$ و در سرعت برداشت 100 m/min انجام گرفت. در جدول ۱ کد الیاف تولیدشده و درصد وزنی مواد تشکیل‌دهنده آنها نشان داده شده است. در کد نمونه ها، عدد نشان‌دهنده در کنار G نمایانگر درصد وزنی GnPs در الیاف نهایی است.

اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب

شاخص جریان مذاب (MFI) با استفاده از دستگاه

شده و ساختار درون‌فیبری (Intrafibrillar) به همراه آرایش‌یافتگی و بلورینگی الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs با و بدون سازگارکننده مورد بررسی قرار می‌گیرد. علاوه بر این خواص کششی و سازوکار شکست الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

تجربی

مواد

زمینه پلیمری مورد استفاده در این تحقیق، PP نوع الیاف با نام تجاری 512P محصول شرکت سایبک عربستان با وزن مولکولی ($M_w=186000 \text{ g/mol}$) و شاخص جریان مذاب $25 \text{ g}/10 \text{ min}$ بود. از پلی‌پروپیلن پیوندشده با مالئیک انیدرید، PP-g-MA، با نام تجاری Polybond® 3150 (محصول شرکت Chemtura آمریکا) به‌عنوان سازگارکننده استفاده شد. آمیزه PP/GnPs حاوی ۱۰٪ وزنی از نانوصفحات گرافن (GnPs) از شرکت Ovation Polymers آمریکا تهیه شد. GnPs مورد استفاده به‌عنوان افزودنی در آمیزه توسط شرکت XG Sciences آمریکا تولید شده و با نوع M نامگذاری

جدول ۱. کد الیاف تک‌رشته‌ای تهیه‌شده و درصد وزنی مواد تشکیل‌دهنده آنها

Table 1. Sample code and formulations of monofilament fiber

Sample code	PP (wt.%)	GnPs (wt.%)	PP-g-MA (wt.%)
PP	100	----	----
PP/MA	99	----	1
PP/G0.1	99.9	0.1	----
PP/G0.5	99.5	0.5	----
PP/MA/G0.1	98.9	0.1	1
PP/MA/G0.5	98.5	0.5	1

اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب مدل GT-7100-MI ساخت شرکت GOTECH تایوان و طبق استاندارد ASTM D1238 در دمای 230°C و تحت فشار وزنه $2/16 \text{ kg}$ اندازه‌گیری شد.

میکروسکوپ الکترونی عبوری

به منظور بررسی پخش GnPs در زمینه PP، ابتدا مقطع‌های نازکی از الیاف با ابعاد کمتر از 100 nm با استفاده از دستگاه اولترامیکروتوم تهیه شد. در ادامه از میکروسکوپ الکترونی عبوری (Zeiss TEM) مدل EM10C ساخت کشور آلمان با ولتاژ شتاب‌دهی 10 kV برای تهیه تصاویر از مقاطع تهیه‌شده استفاده شد.

تعیین خواص گرمایی

برای بررسی خواص گرمایی نمونه‌ها از دستگاه گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) مدل ۲۰۱۰ ساخت شرکت TA Instrument آمریکا استفاده شد. برای بررسی رفتار ذوب، نمونه‌هایی با وزن $5-7 \text{ mg}$ از الیاف

شده اند. طبق اظهارات تولیدکننده، نوع M حاوی نانوصفحات گرافن است که روی یکدیگر قرار گرفته اند و ضخامت و قطر آن به ترتیب $6-8 \text{ nm}$ و $5 \mu\text{m}$ است. مساحت سطحی این نانوصفحات $120-150 \text{ m}^2/\text{g}$ است. صفحه پایه GnPs صفحه گرافنی خنثی با کربن‌های دارای هیبریداسیون sp^2 است ولی گروه‌های عاملی متفاوتی از قبیل گروه‌های کربونیل، کربوکسیل و غیره در لبه‌های GnPs وجود دارند که می‌توانند با زمینه پلیمری و سازگارکننده، پیوند هیدروژنی برقرار نمایند. طبق اظهارات تولیدکننده، کربن‌های موجود در لبه صفحات طی فرایند تولید نانوصفحات از گرافیت، با عناصر موجود در اتمسفر واکنش داده و این گروه‌های عاملی تولید می‌شوند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه آمیزه برای ذوب ریسی

شاخص جریان مذاب

نتایج اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب برای گرانول های PP خالص، PP/GnPs و نیز PP/MA/GnPs تهیه‌شده برای ذوب‌ریسی در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل ملاحظه می‌شود، شاخص جریان مذاب آمیزه PP/GnPs در مقایسه با گرانول PP خالص کمتر است. شاخص جریان مذاب گرانول PP خالص از ۳۰/۴۱ به ۲۳/۰۰ در نمونه حاوی ۱٪ GnPs کاهش می‌یابد و با افزایش مقدار GnPs به ۵٪ نیز تغییر قابل ملاحظه‌ای مشاهده نمی‌شود. این نتایج با یافته‌های Duguay و همکارانش [۳۱] مطابقت دارد. به‌نظر می‌رسد GnPs از تحرک آزادانه زنجیرهای PP در حالت مذاب جلوگیری می‌کند و احتمال ایجاد ممانعت فضایی در میان بخش‌های زنجیر PP بوسیله GnPs وجود دارد. همچنین درگیری بین زنجیرهای مولکولی PP در مجاورت GnPs افزایش می‌یابد که این درگیری از حرکت آزادانه مذاب جلوگیری می‌کند و این امر موجب افزایش گرانیروی مذاب پلیمری و در نتیجه کاهش شاخص جریان مذاب می‌شود. در شکل ۱ می‌توان ملاحظه نمود که با افزودن PP-g-MA به گرانول PP/GnPs، شاخص جریان مذاب تا حدودی کاهش می‌یابد؛ به نحوی که برای نمونه حاوی ۱٪ GnPs حدود ۵٪ کاهش و برای نمونه حاوی ۵٪ GnPs حدود ۱۱٪ کاهش در حضور PP-g-MA رخ داده است. به‌نظر می‌رسد این موضوع به اثرات متقابل میان گروه‌های PP-g-MA و گروه‌های قطبی GnPs مربوط باشد که موجب تغییر گرانیروی در نمونه‌های حاوی سازگارکننده می‌شود.

نحوه پخش و قرارگیری GnPs در الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs

آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بر روی الیاف نانوکامپوزیت PP/G0.5 و PP/MA/G0.5 انجام گرفت. تصاویر به‌دست آمده از این آزمون در شکل ۲ نشان داده شده است. نواحی روشن در تصاویر TEM نشان دهنده فاز زمینه و نواحی تیره تر نشان دهنده GnPs هستند. بررسی تصاویر TEM نشان می‌دهد که درجات متفاوتی از نحوه پخش و نیز میزان تجمعات GnPs در دو نمونه یاد شده وجود دارد. با توجه به تعداد لایه‌های GnPs مورد استفاده، تجمعات کوچکی را می‌توان در کل زمینه پلیمر مشاهده نمود که در حقیقت به‌صورت دسته‌های کوچکی از تجمعات هستند. تجمعات GnPs که متشکل از لایه‌های متعدد گرافن قرار گرفته روی هم هستند به‌ویژه در نمونه بدون سازگارکننده قابل رؤیت بوده (شکل ۲a) در حالی که میزان این تجمعات در نمونه حاوی سازگارکننده به مراتب کمتر است و همچنین اندازه کوچکتری دارند (شکل ۲c). علاوه بر این، در شکل ۲c ملاحظه

ریزشده در محدوده دمای محیط تا دمای ۲۰۰ °C با سرعت ۱۰ min/°C تحت جریان نیتروژن حرارت داده شدند. درصد تبلور نمونه ها (X_c) بر اساس رابطه (۱) محاسبه شد.

$$X_c = \frac{1}{1 - \text{wt. \%}} \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه، ΔH_m ، آنتالپی ذوب الیاف، ΔH_m° ، آنتالپی ذوب نمونه پلی پروپیلن ۱۰۰٪ بلوری برابر با مقدار J/g ۲۰۹ [۳۰] و wt.٪ معرف درصد وزنی GnPs است.

پراکندگی پرتوی ایکس کوچک‌زاویه

الگوهای پراکندگی پرتوی ایکس کوچک‌زاویه (SAXS) با استفاده از دستگاه PANalytical و با طول موج ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) در ولتاژ ۴۵ kV و جریان ۴۰ mA بدست آمدند و شدت بردار پراکندگی S از رابطه (۲) در زوایای مختلف محاسبه شد که در آن θ ، زاویه پراکندگی و λ طول موج پرتوی ایکس است. تصحیحات لازم برای منحنی شدت نیز انجام شد.

$$S = 2 \sin \theta / \lambda \quad (2)$$

تعیین آرایش مولکولی

آرایش مولکولی الیاف با استفاده از طیف‌سنج عبوری مادون قرمز مجهز به قطبیده (Polarizer) بررسی شد. بدین منظور از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل ۶۷۰ Nexus ساخت شرکت آمریکایی Nicolet مجهز به قطبیده ZnSe چرخان استفاده شد. طیف‌گیری در محدوده ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} و با قدرت تفکیک 4 cm^{-1} صورت گرفت. طیف الیاف نسبت به قله مشخصه PP در 2722 cm^{-1} [۳۰] یکسان‌سازی شد تا از خطای ناشی از ضخامت نمونه جلوگیری شود.

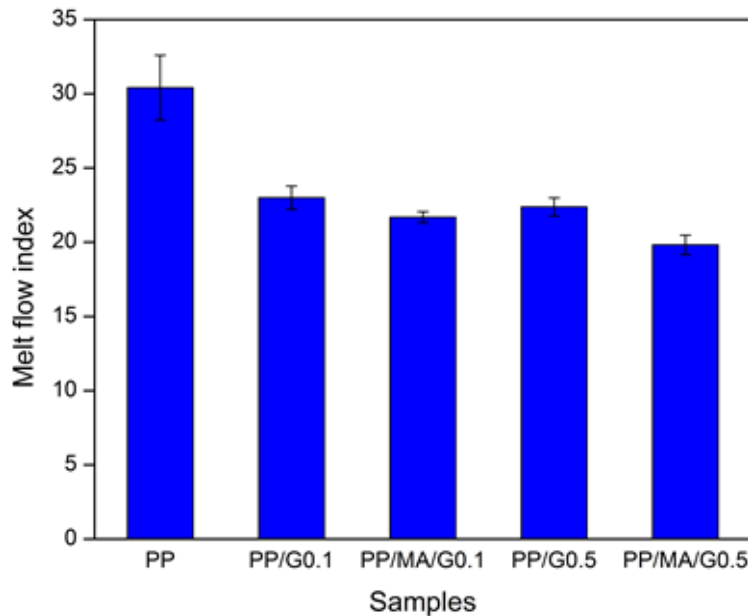
میکروسکوپ الکترونی روبشی

برای مطالعه سطح طولی و سطح مقطع عرضی الیاف از میکروسکوپ‌های الکترونی پویشی گسیل میدانی (FESEM) Hitachi S4160 ساخت کشور ژاپن (تحت ولتاژ شتاب‌دهی ۲۰ kV) و SIGMA VP, Ziess (تحت ولتاژ شتاب‌دهی ۱۵ و ۱۰ kV) کشور آلمان (تحت ولتاژ شتاب‌دهی ۱۵ و ۱۰ kV) استفاده شد. کلیه نمونه‌ها قبل از مشاهده با ذرات طلا پوشش داده شدند.

اندازه‌گیری خواص کششی

خواص کششی الیاف تولیدشده با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری خواص کششی مدل EMT-3050 ساخت شرکت فناوری نوین الیما (ایران) که براساس سامانه نرخ ثابت ازدیاد طول کار می‌کند، اندازه‌گیری شد. سرعت حرکت فک‌ها و طول اولیه نمونه‌ها به‌ترتیب ۲۰۰ mm/min و ۲ cm بود. نتایج گزارش‌شده میانگین حداقل ۱۰ مرتبه اندازه‌گیری است.

نتایج و بحث



شکل ۱. شاخص جریان مذاب گرانول های PP و PP/GnPs با و بدون سازگارکننده
Figure 1. Melt flow index of PP and PP/GnPs granules with and without compatibilizer

الیاف نانوکامپوزیت PP/G0.5، تحرک زنجیرهای مولکولی به دلیل حضور تجمعات GnPs محدود شده و از پیوستن آنها به فاز بلوری ممانعت به عمل می آید. ولی افزودن سازگارکننده PP-g-MA، بلورینگی الیاف PP/G0.5 را از ۳۹/۶۲٪ به ۵۰/۰۵٪ در الیاف نانوکامپوزیت PP/MA/G0.5 افزایش داده است که به ترتیب ۲۰٪ و ۲۶٪ بالاتر از الیاف PP خالص و الیاف نانوکامپوزیت PP/G0.5 است. بالاتر بودن بلورینگی در الیاف نانوکامپوزیت PP/MA/G0.5 می تواند ناشی از پخش مناسب GnPs در زمینه PP و قابلیت هسته زایی PP-g-MA باشد که منجر به تشکیل نواحی بلوری شده است.

پراکندگی پرتوی ایکس کوچک زاویه

برای تحلیل داده‌های به دست آمده از پراکندگی پرتوی ایکس کوچک زاویه از برنامه SAXSDAT استفاده شد [۳۲]. در ابتدا از موقعیت قله بیشینه پراکندگی در منحنی $I(S).S^2$ در برابر S برای محاسبه طول ناحیه آریخت (Amorphous) و بلوری (L_B) (به کمک رابطه براگ (۳)) استفاده شد:

$$L_B = \frac{1}{S_{max}} \quad (3)$$

منحنی $I(S).S^2$ در برابر S همان شدت تصحیح شده لورنز برای پراکندگی پرتوی ایکس کوچک زاویه است. همچنین با استفاده از تابع همبستگی تک بعدی خطی $K(r)$ ، پارامترهای ریخت‌شناختی چیدمان لاملایی در الیاف PP خالص و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs به دست آمده اند:

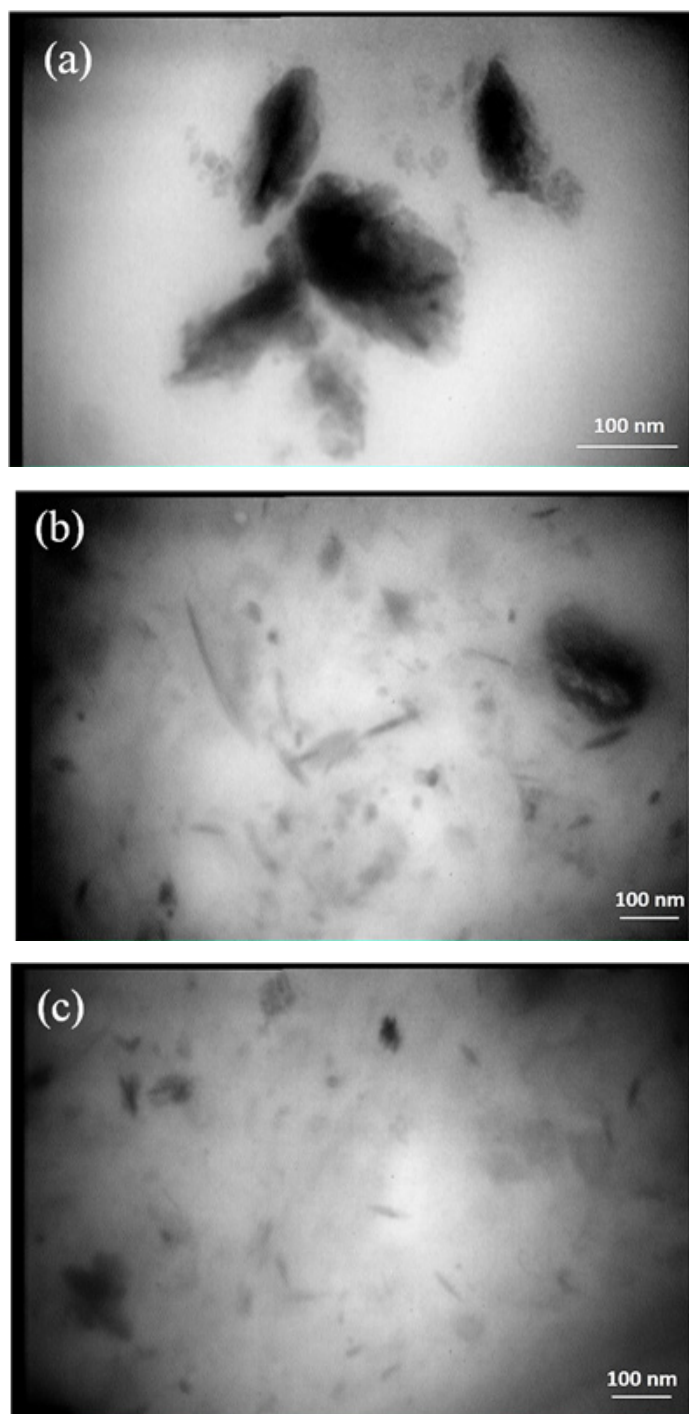
$$K(r) = \int_0^\infty 4\pi s^2 I(s) \cos(2\pi sr) ds$$

می شود که در مقایسه با شکل 2b، افزون بر کاهش میزان تجمعات، پخش نانوصفحات نیز بهبود یافته است. اگرچه جدایی کامل نانوصفحات گرافن از هم در الیاف PP/MA/G0.5 مشاهده نمی شود ولی حضور سازگارکننده در پخش بهتر آنها تأثیرگذار بوده است. به نظر می رسد حضور سازگارکننده موجب شده است که اثرات متقابل بین سطحی میان PP و GnPs افزایش یافته و بدین ترتیب از چسبیدن GnPs به یکدیگر جلوگیری کرده است.

باید توجه داشت که طی فرایند تهیه آمیزه و نیز ذوب ریزی، احتمال بهم چسبیدن GnPs وجود دارد ولی در عین حال تنش برشی اعمالی می تواند موجب شکست تجمعات و کاهش تعداد لایه‌های GnPs شود. بنابراین تلاش برای جلوگیری از بروز تجمعات مجدد GnPs از هم جدا شده در اثر تنش برشی، با PP-g-MA تا حدودی میسر شد که این امر از طریق افزایش برهم کنش بین PP و GnPs صورت گرفت.

تحلیل گرمایی

ویژگی های گرمایی الیاف PP خالص و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs به کمک گرماسنج پویایی تفاضلی (DSC) مورد بررسی قرار گرفته که در جدول ۲ ارائه شده است. مقایسه دمای ذوب نمونه ها نشان می دهد که تغییر چشمگیری در دمای ذوب الیاف PP در حضور GnPs و نیز در ترکیب با سازگارکننده PP-g-MA ایجاد نشده است. همچنین جدول ۲ بیانگر این مطلب است که در حضور GnPs، تغییر قابل توجهی در میزان تبلور الیاف PP رخ نداده است. به نظر می رسد که بر خلاف اثر هسته زایی GnPs در



شکل ۲. تصاویر TEM از نحوه پخش و میزان تجمعات GnPs در الیاف نانوکامپوزیت PP/G0.5 (a,b) و PP/MA/G0.5 (c)
 Figure 2. TEM images of GnPs dispersion state and aggregates in PP/G0.5 (a,b) and PP/MA/G0.5 nanocomposite fibers (c)

برونیایی به مقادیر $S=0$ و $S=\infty$ انجام شد. برونیایی برای $S=\infty$ با استفاده از مدل پاراد-رولاند انجام گرفت. در ادامه برونیایی برای $S=0$ با فرض پروفایل خطی $I(S).S^2$ در برابر S^2 انجام شد. پارامتر L_p با استفاده از منحنی تابع همبستگی به دست می‌آید و در ادامه ضخامت متوسط لاملای بلوری (l_c) و ضخامت لایه آریخت (l_a) محاسبه می‌شود. پارامتر l_c از رابطه $l_c = \frac{L_p}{\Delta}$ به دست می‌آید که

(۴)

که در آن $I(S)$ ، شدت پراکندگی پس از حذف زمینه و Δ فاصله در فضای واقعی است. پیش از محاسبه توابع همبستگی، منحنی‌ها با استفاده از توابع Spline صاف شدند. به دلیل آنکه داده‌های به دست آمده از SAXS در محدوده باریکی گرفته شدند،

جدول ۲. داده‌های گرمایی بدست‌آمده از گرماسنج پویشی تفاضلی برای الیاف PP خالص و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs با و بدون سازگارکننده
Table 2. Thermal analysis data obtained from DSC for neat PP fiber and PP/GnPs nanocomposite fibers with and without compatibilizer

Sample code	Melting enthalpy (J/g)	Crystallinity (%)	Melting temperature (°C)
PP	88.96	41.88	163.82
PP/G0.1	82.41	42.6	164.79
PP/G0.5	89.04	39.62	165
PP/MA	91.13	42.6	164.86
PP/MA/G0.1	104.1	43.64	164.53
PP/MA/G0.5		50.05	164.81

یافته است. نتایج مشابهی بوسیله محققان دیگر در مورد نانوکامپوزیت PP/clay گزارش شده است [۳۳]. ولی مجدداً در اثر حضور سازگارکننده، L_p به همراه l_c افزایش می‌یابد. افزایش L_p نشان می‌دهد که بخش اعظم GnPs بیشتر از آنکه در ناحیه بین‌لیفچه‌ای باشند، در ناحیه درون‌لیفچه‌ای قرار گرفته‌اند. در خصوص عدم تغییر مقادیر l_c در الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs می‌توان عنوان نمود که هسته‌گذاری به‌وسیله GnPs آغاز می‌شود و شبکه‌ای از GnPs شکل می‌گیرد که می‌تواند تا حدودی از نفوذ زنجیر به لاملای در حال رشد ممانعت نماید. همچنین به‌دلیل بالاتر بودن هدایت گرمایی GnPs، پلیمر مذاب سریعتر سرد می‌شود و این موضوع نیز از رشد لاملا ممانعت می‌کند. ولی در حضور سازگارکننده، به دلیل پخش بهتر GnPs و نیز اثر هسته‌زایی مضاعف سازگارکننده، بلورهای

در آن ϕ_v کسر حجمی بلورینگی به‌دست‌آمده از روش گرماسنج پویشی تفاضلی است. منحنی $I(S)$ در برابر S برای الیاف PP خالص و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs در شکل ۳ نشان داده شده است. در جدول ۳ مؤلفه‌های ساختاری الیاف PP خالص و الیاف PP/GnPs که از پراکندگی پرتوی ایکس کوچک‌زاویه به‌دست آمده، نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۳ ملاحظه می‌شود، منحنی تمام نمونه‌ها دارای قله پهن پراکندگی است که مربوط به توالی نواحی آریخت و بلوری در ساختار لاملایی الیاف PP است. این مؤلفه فاصله بین ساختارها با چگالی الکترونی مشابه را نشان می‌دهد. مقادیر مؤلفه‌های ساختاری ارائه‌شده در جدول ۳ نشان می‌دهد که با افزودن ۵٪ GnPs، L_B افزایش می‌یابد که اثر آن در حضور سازگارکننده بیشتر است. نتایج مربوط به بلورینگی نمونه‌ها (جدول

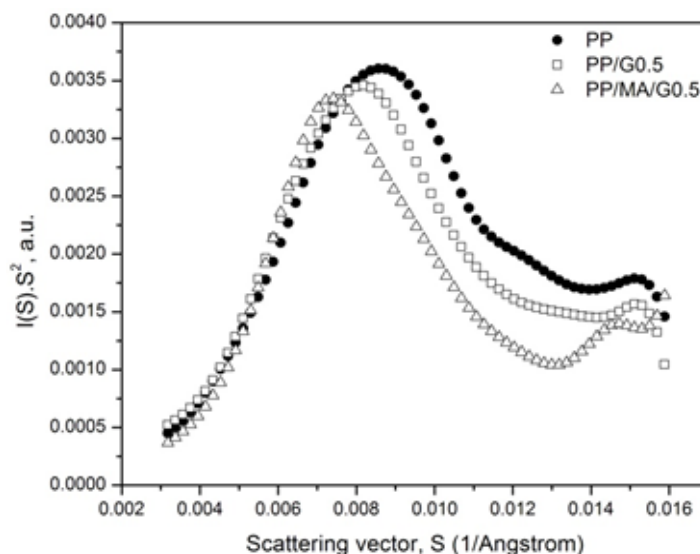
جدول ۳. مؤلفه‌های ساختاری به‌دست‌آمده از توابع همبستگی و منحنی اصلاح شده با تابع لورنز برای الیاف PP خالص و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs

Table 3. Structural parameters obtained from correlation functions and Lorentz-corrected curves for neat PP fiber and PP/GnPs nanocomposite fibers with and without compatibilizer

Sample code	ϕ_v (%)	L_B (Å)	L_p (Å)	l_a (Å)	l_c (Å)
PP	39.0	116.2	106.0	64.7	41.3
PP/G0.5	37.0	123.0	112.0	70.5	41.4
PP/MA/G0.5	47.3	136.1	115.0	60.9	54.0

ضخیم‌تری شکل می‌گیرند. با توجه به داده‌های به‌دست‌آمده از پراکندگی پرتوی ایکس کوچک‌زاویه و توضیحات ارائه‌شده، طرح‌واره‌ای از ریخت‌شناسی درون‌لیفچه‌ای برای الیاف PP، PP/GnPs و PP/MA/G0.5 پیشنهاد می‌شود که در شکل ۴ نشان داده شده است. **آرایش یافتگی زنجیرهای پلیمری**
برای بررسی میزان آرایش یافتگی زنجیرهای پلیمری در الیاف، از آزمون طیف‌سنجی فرسرخ قطبیده استفاده

(۲) نشان می‌دهد که تنها در حضور سازگارکننده، بلورینگی الیاف PP/GnPs افزایش می‌یابد و از این رو افزایش L_B در الیاف PP/MA/G0.5 بیشتر به‌دلیل افزایش ضخامت ناحیه بلوری است. داده‌های به‌دست‌آمده از توابع همبستگی در جدول ۳ نشان می‌دهد که با افزودن ۵٪ GnPs به زمینه PP، مقدار L_p نیز همانند L_B افزایش می‌یابد. همچنین مقدار l_c تغییر قابل ملاحظه‌ای نکرده ولی l_a افزایش



شکل ۳. منحنی اصلاح‌شده (اصلاح‌شده با تابع لورنز) پراکندگی پرتوی ایکس کوچک‌زاویه برای الیاف PP خالص و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs با و بدون سازگارکننده

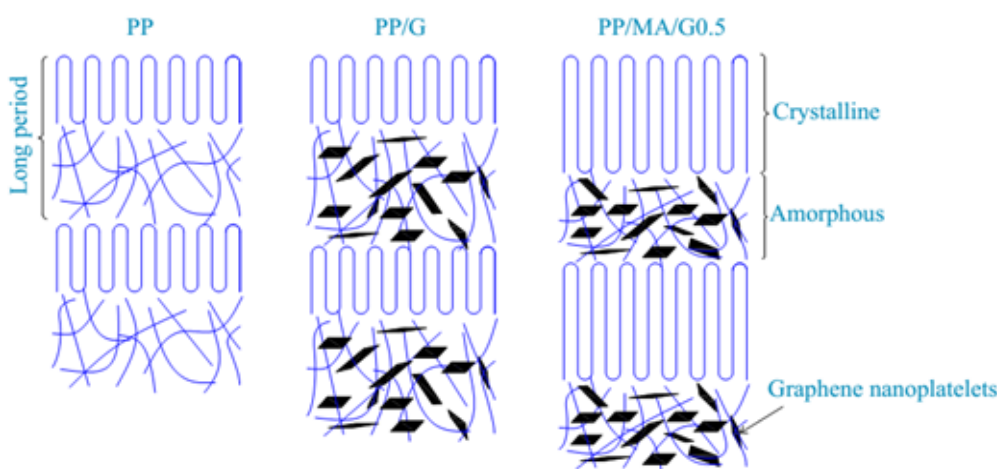
Figure 3. Lorentz-corrected small-angle X-ray scattering (SAXS) for neat PP fiber and PP/GnPs nanocomposite fibers with and without compatibilizer.

عدد موجی 998 cm^{-1} به فاز بلوری (محور c) و جذب در عدد موجی 973 cm^{-1} به فازهای بلوری و آریخت ارتباط دارد. بنابراین از جذب در عدد موجی 998 cm^{-1} برای ارزیابی آرایش‌یافتگی فاز بلوری و از جذب در عدد موجی 973 cm^{-1} برای ارزیابی آرایش‌یافتگی متوسط استفاده می‌شود [34,35]. مقادیر به‌دست‌آمده برای D در دو عدد موجی یاد شده برای الیاف PP خالص و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs در جدول ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در جدول ۴ ملاحظه می‌شود، نسبت D برای اعداد موجی 973 cm^{-1} و 998 cm^{-1} در حضور GnPs تا حدودی افزایش یافته است. بنابراین آرایش‌یافتگی در هر دو فاز آریخت و

شد. در شکل ۵ بخشی از طیف فروسرخ قطبیده برای الیاف PP خالص و PP/MA/G0.5 در دو جهت موازی و عمود بر محور لیف نشان داده شده است. برای ارزیابی آرایش مولکولی زنجیرهای پلیمری نسبت به محور لیف می‌توان مقادیر نسبت دی کروئیک (D) را تعیین نمود که از رابطه (۵) محاسبه می‌شود. در این رابطه، A، مقدار جذب در قله مشخص در جهت موازی (||) و عمود بر محور لیف (⊥) است:

$$D = \frac{A_{||}}{A_{\perp}} \quad (5)$$

مطالعات قبلی نشان می‌دهد که برای PP، جذب در



شکل ۴. طرح‌واره ریخت‌شناسی درون لیفچه‌ای الیاف PP خالص، الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs و PP/MA/G0.5
Figure 4. Scheme of intrafibrillar morphology for neat PP fiber, PP/GnPs and PP/MA/G0.5 nanocomposite fibers

به صرف انرژی بیشتری باشد و در نتیجه با افزایش نیروی وارده، احتمال آرایش‌یافتگی زنجیرهای مولکولی در جهت محور لیف و شکل‌گیری زنجیرهای پلیمری با آرایش‌یافتگی بالاتر وجود خواهد داشت. بنابراین آرایش‌یافتگی ناشی از تنش در خط ذوب‌ریسی بیشتر خواهد شد.

بلوری در حضور GnPs روند افزایشی دارد. برای الیاف PP/MA نیز نسبت D افزایش یافته است و تأثیر این افزایش در حضور سازگارکننده در نمونه PP/MA/G0.1 نیز مشاهده می‌شود. ولی روند افزایش فزاینده‌ای را می‌توان در نمونه PP/MA/G0.5 مشاهده نمود که در آن آرایش‌یافتگی فازهای بلوری و آریخت افزایش یافته است. علت این افزایش می‌تواند به بالا بودن میزان

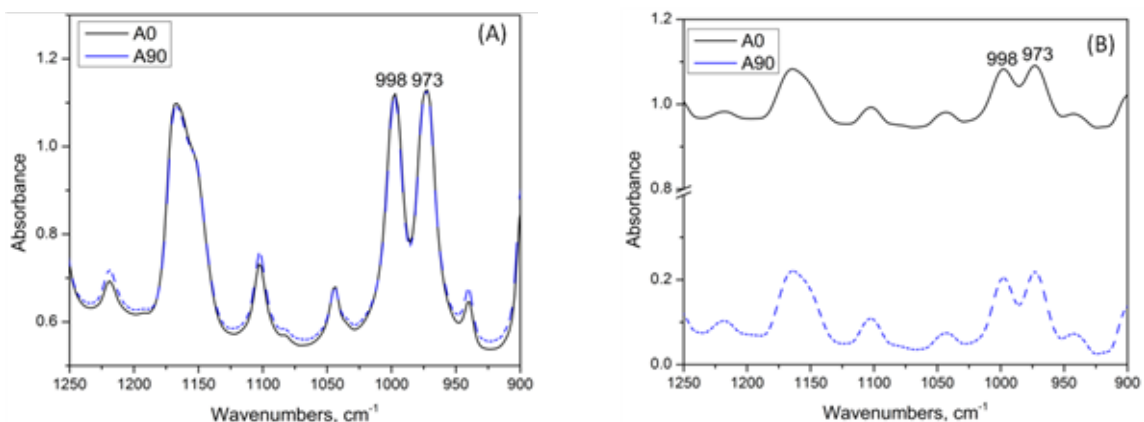
جدول ۴. مقادیر نسبت دی کروئیک (D) در دو عدد موجی 973 cm^{-1} و 998 cm^{-1} برای الیاف PP خالص و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs
Table 4. Dichroic ratio (D) of neat PP fiber and PP/GnPs nanocomposite fibers at 973 cm^{-1} and 998 cm^{-1} wavenumbers

Sample code	Wavenumber 973 cm^{-1}	Wavenumber 998 cm^{-1}
PP	1.005	1.006
PP/G0.1	1.000	1.003
PP/G0.5	1.044	1.060
PP/MA	1.031	1.026
PP/MA/G0.1	1.020	1.016
PP/MA/G0.5	5.027	5.313

خواص کششی

تغییرات استحکام کششی، مدول اولیه و ازدیاد طول تا حد پارگی الیاف PP و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs در جدول ۵ نشان داده شده است. اعداد داخل پرانتز در این جدول انحراف معیار را نشان می‌دهند. نتایج جدول ۵ نشان می‌دهد که مدول الیاف نانوکامپوزیت PP/G0.1 و PP/G0.5 در مقایسه با الیاف PP خالص، به ترتیب حدود 12% و 29% افزایش یافته است که این روند افزایشی در حضور سازگارکننده تشدید می‌شود. افزایش مدول اولیه در نمونه‌های PP/GnPs به اثر تقویت‌کنندگی GnPs مربوط است در حالی که در نمونه‌های PP/MA/GnPs، پخش بهتر GnPs در زمینه PP

بلورینگی در این نمونه مربوط باشد که به دلیل اثر هسته‌زایی توأمان سازگارکننده و GnPs حاصل شده است. براساس نتایج به‌دست‌آمده می‌توان گفت که در هنگام شکل‌گیری الیاف از حالت مذاب، GnPs از بروز آرایش‌یافتگی زنجیرهای پلیمری در راستای محور لیف ممانعت نمی‌کند. همچنین نتایج به‌دست‌آمده از شاخص جریان مذاب آمیزه PP/GnPs (شکل ۱) نشان می‌دهد که این مقدار در آمیزه PP/MA/G0.5 نسبت به سایر نمونه‌ها پایین‌تر است. کاهش شاخص جریان مذاب به منزله افزایش وزن مولکولی و گرانیروی مذاب در نمونه‌های نانوکامپوزیتی است که این موضوع موجب می‌شود برای خروج مذاب از فیلتر و رشته‌ساز نیاز



شکل ۵. طیف مادون قرمز پلاریزه الیاف PP خالص (A) و الیاف نانوکامپوزیت PP/MA/G0.5 (B) در دو جهت موازی و عمود بر محور لیف
Figure 5. Polarized FTIR spectra of neat PP fiber (A) and PP/MA/G0.5 nanocomposite fiber (B) parallel (A0) and perpendicular (A90) to the fiber axis

کششی الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs در مقایسه با الیاف PP خالص تغییر قابل ملاحظه‌ای را نشان نمی‌دهد ولی استحکام کششی الیاف نانوکامپوزیت PP/MA/G0.5 به میزان قابل ملاحظه‌ای پایین‌تر از سایر نمونه‌ها است. برای تشریح چگونگی تغییر در استحکام کششی الیاف نانوکامپوزیت، چندین عامل مدنظر قرار می‌گیرند. یکی از عوامل تأثیرگذار بر استحکام کششی الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs، نایکنواختی‌های سطحی است. تصاویر SEM سطح طولی الیاف در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، بر روی سطح الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs تجمعات قابل مشاهده‌اند ولی موجب اختلال در فرایند ذوب‌ریسی و یا کشش نمی‌شوند. به دلیل بالا بودن قطر الیاف تولیدی، اندازه تجمعات بسیار کوچکتر از قطر الیاف است و در نتیجه برخلاف الیاف ذوب‌ریسی شده در سرعت ۲۰۰۰ m/min، وجود تجمعات موجب کاهش استحکام نخواهد شد [۲۸]. ولی باید توجه داشت طی

و بهبود چسبندگی و اثرات متقابل بین‌سطحی میان PP و GnPs مزید بر علت است. نتایج مطالعات پیشین نشان می‌دهد که میزان پخش یکی از عوامل حیاتی در زمینه تقویت‌کنندگی نانومواد با ساختار ورقه‌ای است [۳۶,۳۷]. تصاویر TEM در شکل ۲ نشان می‌دهد که پخش GnPs در زمینه PP در حضور سازگارکننده بهبود یافته است. برای بررسی میزان برهم‌کنش میان GnPs و PP، از سطح مقطع الیاف نانوکامپوزیتی شکسته‌شده در نیتروژن مایع تصاویر FESEM تهیه شد که در شکل ۶ نشان داده شده است. در شکل ۶b ملاحظه می‌شود که چسبندگی خوبی بین GnPs و زمینه PP برقرار است به نحوی که یک سر صفحات از زمینه خارج شده در حالی که سر دیگر آن هنوز در زمینه قرار دارد. نتایج بیانگر این مطلب است که حضور PP-g-MA می‌تواند موجب بهبود برهم‌کنش میان PP و GnPs شود. در تصاویر c-e شکل ۶ می‌توان تجمعات متعدد و با اندازه‌های مختلف GnPs در الیاف نانوکامپوزیت PP/

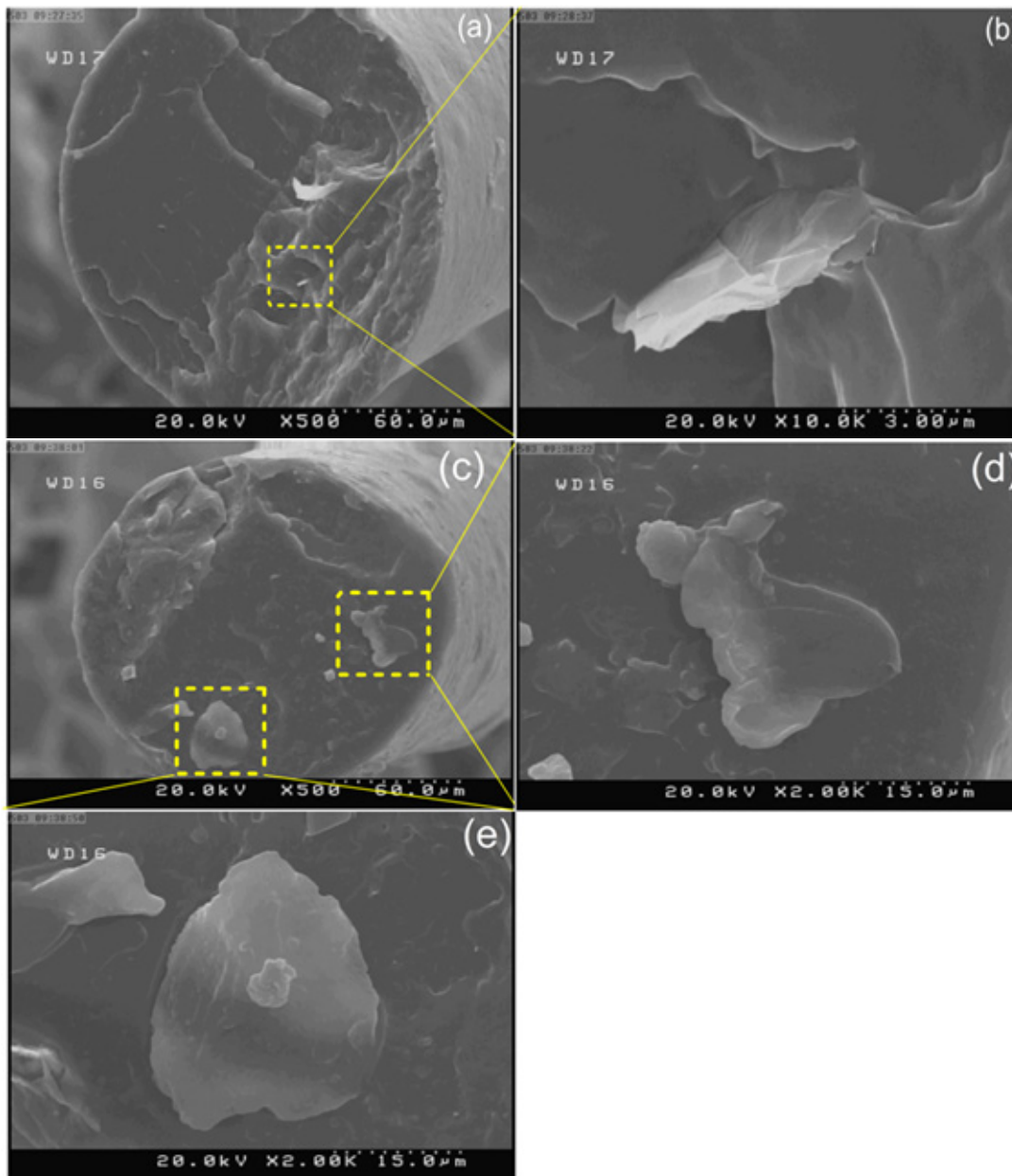
جدول ۵. چگالی خطی و خواص کششی الیاف PP و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs با و بدون سازگارکننده

Table 5. Linear density and tensile properties of neat PP fiber and PP/GnPs nanocomposite fibers with and without compatibilizer

Sample code	Linear density (dtex)	Tenacity (cN/tex)	Extension (%)	Tensile modulus (cN/tex)
PP	248.95 (1.27)	6.76 (0.10)	2109.23 (66.15)	63.03 (2.63)
PP/G0.1	249.16 (3.06)	6.88 (0.16)	2197.66 (49.83)	71.04 (1.83)
PP/G0.5	250.85 (2.34)	6.41 (0.27)	1972.33 (124.32)	81.43 (1.12)
PP/MA/G0.1	248.21 (1.73)	6.57 (0.37)	1941.17 (161.48)	86.29 (2.14)
PP/MA/G0.5	248.76 (1.75)	3.94 (0.07)	591.17 (36.18)	93.24 (2.24)

آزمون کشش، اندازه نانوصفات و یا تجمعات آنها در مقایسه با قطر الیاف افزایش خواهد یافت و این موضوع احتمال بروز نواقص و نایکنواختی‌های سطحی را افزایش داده و در نهایت موجب پارگی الیاف و عدم بهبود استحکام کششی خواهد شد. مؤلفه تأثیرگذار دیگر بر استحکام کششی الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs، وجود تجمعات GnPs و پخش و لایه لایه شدن GnPs است. وجود تجمعات موجب بروز نقاط تمرکز تنش می‌شود که در نتیجه از انتقال مؤثر نیرو جلوگیری کرده و در نهایت موجب کاهش استحکام کششی الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs خواهند شد. در مورد پخش GnPs نیز باید عنوان نمود که اگرچه پخش GnPs در زمینه PP در حضور سازگارکننده بهبود یافته است ولی باید توجه داشت که تنها پخش

G0.5 را مشاهده نمود که از زمینه PP جدا هستند. این موضوع نمایانگر چسبندگی ضعیف میان زمینه PP و GnPs در این نمونه است. علاوه بر این، نتایج به‌دست‌آمده از گرماسنجی پویایی تفاضلی (جدول ۲) نشان می‌دهد که بلورینگی الیاف حاوی GnPs تغییر قابل ملاحظه‌ای نکرده است ولی بلورینگی الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs حاوی ماده سازگارکننده افزایش یافته است. از این رو افزایش در مدول کششی الیاف PP/MA/G0.5 نه تنها به دلیل اثر تقویت‌کنندگی GnPs با مدول بالاست، بلکه بیشتر به دلیل تغییر ساختار داخلی لیف به جهت افزایش بلورینگی است که در حضور PP-g-MA و GnPs رخ داده است. همان‌طور که در جدول ۵ ملاحظه می‌شود، استحکام



شکل ۶. تصاویر FESEM به دست آمده از سطح مقطع عرضی الیاف نانوکامپوزیت PP/MA/G0.5 (a,b) و PP/G0.5 (c-e) شکسته شده در نیتروژن مایع

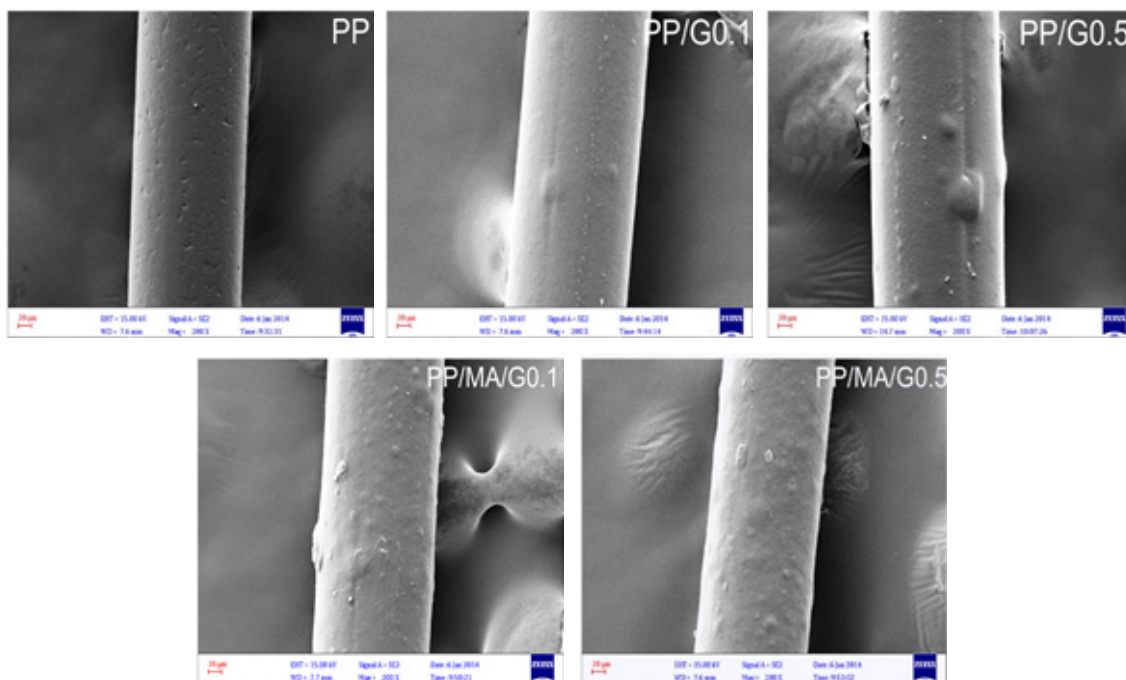
Figure 6. SEM images of cryofractured cross-section of PP/MA/G0.5 (a,b) and PP/G0.5 (c-e) nanocomposite fiber.

اند. با این وجود، مهم‌ترین عامل در کاهش استحکام کششی الیاف PP/MA/G0.5 را می‌توان افزایش بلورینگی در اثر GnPs و PP-g-MA دانست که در حضور این بلورهای شکل گرفته، سر خوردن زنجیرها بر روی یکدیگر طی آزمون کشش (کشش سرد) مشکل بوده و در نتیجه استحکام و ازدیاد طول این نمونه کاهش خواهد یافت (جدول ۵).

سازوکار شکست الیاف نانوکامپوزیت PP/MA/G0.5

برای تشریح سازوکار شکست الیاف نانوکامپوزیت، از

مطلوب GnPs در زمینه PP نمیتواند موجب افزایش استحکام کششی شود. همانند نتایج محققان دیگر در مورد نانوکامپوزیت‌های حاوی نانورس، علاوه بر موضوع پخش مناسب GnPs در زمینه PP، خم شدن نانوصفحات (تغییر ریخت) و چیدمان و آرایش یافتگی آنها نسبت به محور لیف نیز در دستیابی به نتیجه بهینه در خواص کششی تأثیرگذار بوده [۳۸،۳۹] و آرایش تصادفی نانوصفحات در بستر پلیمر، بازدهی تقویت‌کنندگی آنها را کاهش می‌دهد [۴۰]. در این تحقیق نیز شواهدی مبنی بر آرایش یافتگی نانوصفحات در یک جهت وجود نداشته و GnPs بصورت تصادفی در زمینه PP قرار گرفته



شکل ۷. تصاویر SEM سطح طولی الیاف PP خالص و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs
Figure 7. SEM images of the longitudinal surface of neat PP fiber and PP/GnPs nanocomposite fibers

در الیاف یاد شده بیش از آنکه در فصل مشترک PP و GnPs رخ دهد، در زمینه PP صورت می‌گیرد.

مدل میکرومکانیکی

در این بخش تلاش می‌شود تا نتایج آزمایشگاهی به‌دست‌آمده برای مدول اولیه با مقادیر نظری پیش‌بینی‌شده توسط مدل‌های میکرومکانیکی مقایسه شود. از میان مدل‌های کاربردی، از مدل Halpin-Tsai به نحو گسترده‌ای برای پیش‌بینی تقریبی مدول کامپوزیت‌های تقویت شده با افزودنی‌ها استفاده می‌شود [۳۷،۴۱]. برای GnPs قرار گرفته در بستر پلیمر به صورت تصادفی (E_c) و یا به شکل موازی با سطح نمونه ($E_{parallel}$) نیز از این رابطه استفاده شده [۴۲]

$$E_c = E_m \left[\frac{3}{8} \frac{1 + \xi \eta_l V_g}{1 - \eta_l V_g} + \frac{5}{8} \frac{1 + \xi \eta_t V_g}{1 - \xi \eta_t V_g} \right] \quad (6)$$

$$E_{parallel} = E_m \left[\frac{1 + \xi \eta_l V_g}{1 - \eta_l V_g} \right] \quad (7)$$

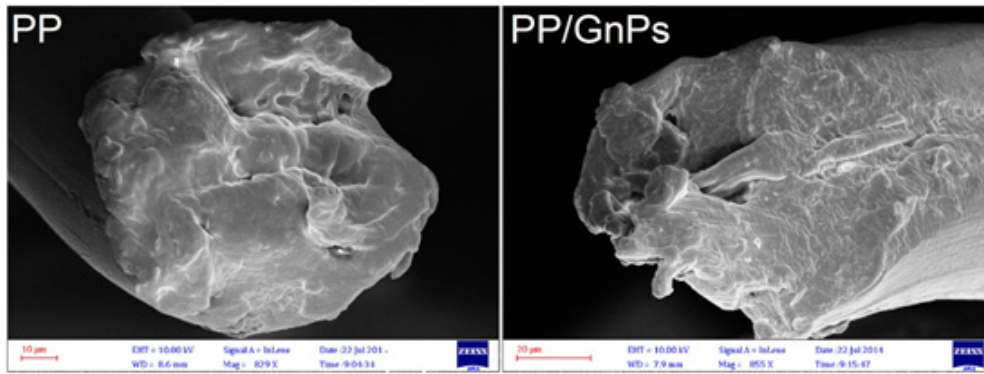
$$\eta_l = \frac{(E_g/E_m) - 1}{(E_g/E_m) + \xi} \quad (8)$$

$$\eta_t = \frac{(E_g/E_m) - 1}{(E_g/E_m) + 2} \quad (9)$$

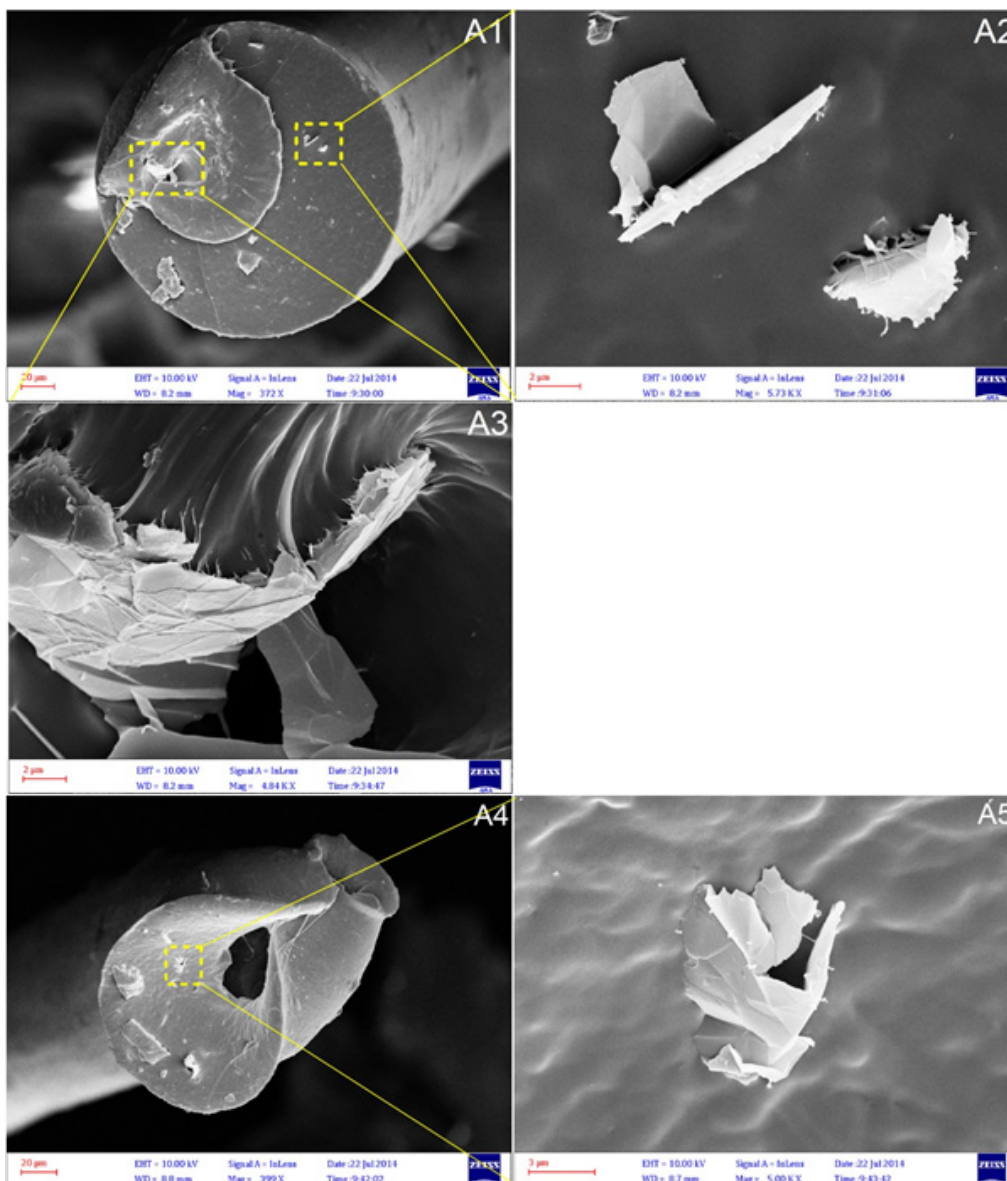
$$\xi = 2 \frac{w}{t} \quad (10)$$

سطح مقطع عرضی نمونه‌های گسیخته در آزمون کشش تصاویر SEM تهیه شد. تصاویر سطح مقطع الیاف گسیخته PP خالص و PP/G0.5 در شکل ۸ و تصاویر سطح مقطع عرضی الیاف گسیخته PP/MA/G0.5 در شکل ۹ نشان داده شده است. در شکل ۸ میتوان ملاحظه نمود که شکل سطح مقطع عرضی الیاف گسیخته PP خالص و PP/G0.5 طی آزمون کشش مشابه است و بیانگر این مطلب است که شیوه پارگی این دو لیف به یکدیگر شباهت داشته و از سازوکار متداولی در پارگی الیاف پیروی میکند. شکل سطح مقطع عرضی الیاف یاد شده نشان میدهد که آنها رفتار پلاستیک از خود نشان داده‌اند به نحوی که لبه‌های سطح مقطع آنها تیز نیست. ولی شکل سطح مقطع عرضی الیاف گسیخته PP/MA/G0.5 دارای لبه‌های تیز بوده (A1 در شکل ۹) و همانند این است که لیف رفتاری شکننده دارد. ظهور این رفتار شکننده بیشتر به جهت تغییر ساختار داخلی لیف و افزایش بلورینگی و فشردگی شبکه مولکولی در آن به دلیل حضور همزمان GnPs و PP-g-MA است.

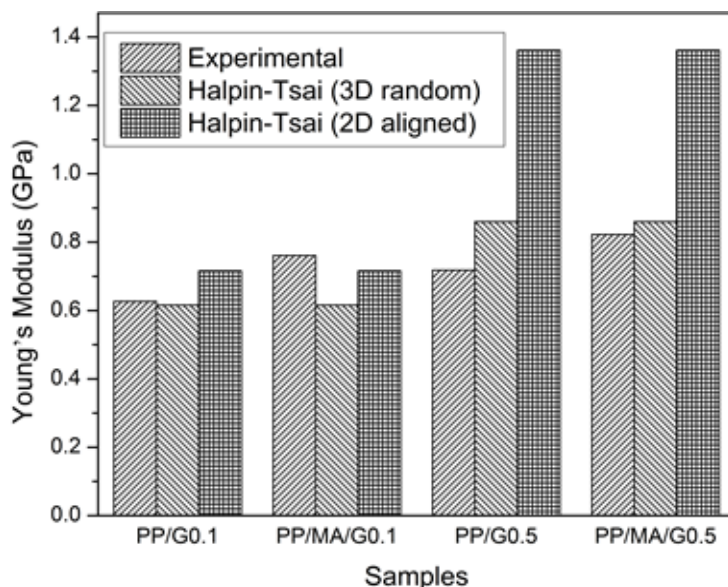
از آنجایی که GnPs ذرات بسیار صلب و سختی هستند، می‌توان گفت تقریباً بخش اعظم تغییر شکل طی آزمون کشش الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs در زمینه PP رخ می‌دهد. در سطح مقطع عرضی الیاف گسیخته نانوکامپوزیت PP/MA/G0.5 طی آزمون کشش می‌توان GnPs را ملاحظه نمود که از زمینه پلیمر خارج شده اند (A2 و A5 در شکل ۹) و در حقیقت یک سر آنها آزاد بوده و سر دیگر آنها در زمینه قرار دارد. در واقع شکست



شکل ۸. تصاویر SEM سطح مقطع عرضی الیاف گسیخته خالص PP و PP/GnPs در آزمون کشش
Figure 8. The cross-sectional SEM images of tensile fractured of neat PP fiber and PP/GnPs nanocomposite fiber



شکل ۹. تصاویر SEM سطح مقطع عرضی الیاف گسیخته نانوکامپوزیت PP/MA/G0.5 در آزمون کشش
Figure 9. The cross-sectional SEM images of tensile fractured of PP/MA/G0.5 nanocomposite fiber



شکل ۱۰. مدول تجربی و نظری به‌دست‌آمده برای الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs حاوی سازگارکننده و بدون آن
Figure 10. Experimental and theoretical modulus of PP/GnPs nanocomposite fibers with and without compatibilizer

موضوع می‌تواند بر خواص کششی الیاف PP/MA/GnPs تأثیرگذار باشد. کاهش شاخص جریان مذاب در گرانول آمیزه PP/MA/G0.5 نسبت به گرانول PP خالص موجب می‌شود که برای خروج مذاب از رشته‌ساز، انرژی و نیروی بیشتری صرف شود که این امر موجب افزایش آرایش‌یافتگی زنجیرهای مولکولی در جهت محور لیف شده است. می‌توان گفت که افزایش مدول در الیاف نانوکامپوزیت PP/MA/G0.5 ناشی از حضور افزودنی GnPs و تغییر در ساختار داخلی الیاف در حضور GnPs و سازگارکننده است. ولی به دلیل بالا بودن میزان بلورینگی در الیاف PP/MA/G0.5، سر خوردن زنجیرها بر یکدیگر طی آزمون کشش مشکل بوده و در نتیجه استحکام و ازدیاد طول این نمونه به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. تصاویر SEM به‌دست‌آمده از سطح مقطع عرضی الیاف نانوکامپوزیت PP/MA/G0.5 نشان می‌دهد که با حضور تجمعات کوچکتر و کمتر GnPs چسبندگی خوبی میان PP و GnPs وجود دارد. همچنین، تصاویر SEM ارائه‌شده از سطح مقطع عرضی الیاف گسیخته نانوکامپوزیت PP/MA/G0.5 طی آزمون کشش گویای این مطلب است که بخش اعظم تغییر شکل و شکست در الیاف یاد شده بیش از آنکه در فصل مشترک PP و GnPs رخ دهد، در زمینه PP صورت می‌گیرد. مدل میکرومکانیکی نشان می‌دهد که در حضور سازگارکننده و به دلیل بهبود چسبندگی میان PP و GnPs، امکان افزایش مدول الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs و نزدیک شدن آن به مقادیر نظری وجود دارد.

نتیجه‌گیری

در این روابط E_m و E_g ، بترتیب مدول یانگ زمینه (PP خالص) و افزودنی (GnPs) (۴۳) و V_g ، کسر حجمی GnPs است. پارامتر ξ ، به شکل هندسی افزودنی و نسبت ابعادی آن بستگی دارد. مقادیر w و t ، که پهنا و ضخامت GnPs را نشان می‌دهند، بترتیب $5 \mu\text{m}$ میکرون و 10 nm است.

در شکل ۱۰ مقادیر مدول نظری و تجربی به‌دست‌آمده برای الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs حاوی سازگارکننده و بدون آن با یکدیگر مقایسه شده است. همان‌طور که در شکل ۱۰ ملاحظه می‌شود، مقادیر تجربی به‌دست‌آمده برای الیاف نانوکامپوزیت PP/MA/G0.1 تا حدودی بیشتر از مقادیر پیش‌بینی شده به‌وسیله هر دو مدل است. در حالی که برای الیاف PP/MA/G0.5 در مقایسه با نمونه PP/G0.5، مقدار تجربی مدول به مقدار پیش‌بینی شده به وسیله مدل پخش تصادفی GnPs نزدیکتر می‌شود، همچنان اختلاف زیادی با مقدار پیش‌بینی شده با مدل چیدمان موازی GnPs دارد. این موضوع نشان می‌دهد که با تغییر ریزساختار الیاف در حضور سازگارکننده و بهبود چسبندگی میان PP و GnPs، امکان افزایش مدول و نزدیک شدن آن به مقادیر نظری وجود دارد.

نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که با استفاده از PP-g-MA در الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs و امکان برقراری پیوند هیدروژنی میان گروه‌های قطبی موجود در GnPs و گروه‌های مالئیک انیدرید، پخش GnPs در الیاف نانوکامپوزیت PP/MA/GnPs بهبود می‌یابد که بدین ترتیب ریخت پلیمر و بلورینگی آن تغییر نموده و این

مراجع

- [1] Paul D.R. and Robeson L.M., Polymer Nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, 49: 3187-3204, 2008.
- [2] Li B. and Zhong W.-H., Review on Polymer/Graphite Nanoplatelet Nanocomposites, *J. Mater. Sci.*, 46: 5595-5614, 2011.
- [3] Li Y., Zhu J., Wei S., Ryu J., Wang Q., and Sun L., Poly(propylene) Nanocomposites Containing Various Carbon Nanostructures, *Macromol. Chem. Phys.*, 212: 2429-2438, 2011.
- [4] Kim H., Abdala A.A. and Macosko C.W., Graphene/Polymer Nanocomposites, *Macromolecules*, 43: 6515-6530, 2010.
- [5] Salzano deLuna M., Wang Y., Zhai T., Verdolotti L., Buonocore G.G., and Lavorgna M., Nanocomposite Polymeric Materials with 3D Graphene-based Architectures: From Design Strategies to Tailored Properties and Potential Applications, *Prog. Polym. Sci.*, 89: 213-249, 2019.
- [6] Potts J.R., Dreyer D.R., Bielawski C.W., and Ruoff R.S., Graphene-based Polymer Nanocomposites, *Polymer*, 52: 5-25, 2011.
- [7] Zhang K., Li G.-H., Feng L.-M., Wang N., Guo J., and Sun K., Ultralow Percolation Threshold and Enhanced Electromagnetic Interference Shielding in Poly(l-lactide)/Multi-walled Carbon Nanotube Nanocomposites with Electrically Conductive Segregated Networks, *J. Mater. Chem. C*, 5: 9359-9369, 2017.
- [8] Dashairya L., Rout M. and Saha P., Reduced Graphene Oxide-Coated Cotton as An Efficient Absorbent in Oil-Water Separation, *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, 1: 135-148, 2018.
- [9] Li Y., Zhou B., Zheng G., Liu X., Li T., and Yan C., Continuously Prepared Highly Conductive and Stretchable SWNT/MWNT Synergistically Composited Electrospun Thermoplastic Polyurethane Yarns for Wearable Sensing, *J. Mater. Chem. C*, 6: 2258-2269, 2018.
- [10] Shi G., Araby S., Gibson C.T., Meng Q., Zhu S. and Ma J., Graphene Platelets and Their Polymer Composites: Fabrication, Structure, Properties, and Applications, *Adv. Func. Mater.*, 28: 1706705, 2018.
- [11] Gonçalves C., Pinto A., Machado A.V., Moreira J., Gonçalves I.C. and Magalhães F., Bio-compatible Reinforcement of Poly(Lactic acid) with Graphene Nanoplatelets, *Polym. Compos.*, 39: 308-320, 2018.
- [12] Behera K., Yadav M., Chiu F.-C., and Rhee K.Y., Graphene Nanoplatelet-Reinforced Poly(vinylidene fluoride)/High Density Polyethylene Blend-Based Nanocomposites with Enhanced Thermal and Electrical Properties, *Nanomaterials*, 9: 361, 2019.
- [13] Zaman I., Phan T.T., Kuan H.-C., Meng Q., BaoLa L.T., and Luong L., Epoxy/Graphene Platelets Nanocomposites with Two Levels of Interface Strength, *Polymer*, 52: 1603-1611, 2011.
- [14] Kim J., Cha J., Jun G.H., Yoo S.C., Ryu S. and Hong S.H., Fabrication of Graphene Nanoplatelet/Epoxy Nanocomposites for Lightweight and High-Strength Structural Applications, *Part, Part. Sys. Charac.*, 35:1700412, 2018.
- [15] Patti A., Russo P., Acierno D. and Acierno S., The Effect of Filler Functionalization on Dispersion and Thermal Conductivity of Polypropylene/Multi wall Carbon Nanotubes Composites, *Compos. Part B Eng.*, 94:350-359, 2016.
- [16] Jiang J., Liu X., Lian M., Pan Y., Chen Q., Liu H. and et al., Self-Reinforcing and Toughening Isotactic Polypropylene via Melt Sequential Injection Molding, *Polym. Test.*, 67: 183-189, 2018.
- [17] Bunsell A.R. (Ed.), *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres*, 2nd ed., Woodhead Publishing, 515-543, 2018.
- [18] Cromer B.M., Scheel S., Luinstra G.A., Coughlin E.B., and Lesser A.J., In-Situ Polymerization of Isotactic Polypropylene-Nanographite Nanocomposites, *Polymer*, 80: 275-281, 2015.
- [19] Hsu P.-C. and Tsai I.-S., Fabrication and Mechanical Properties of Low-Loading Graphene Nanosheets Encapsulated on the Surface of Graphene Nanosheets/Polypropylene Composites, *Micro Nano Lett.*, 10: 439-342, 2015.
- [20] Galindo B., Benedito A., Gimenez E., and Compañ V., Comparative Study Between the Microwave Heating Efficiency of Carbon Nanotubes Versus Multilayer Graphene in Polypropylene Nanocomposites, *Compos. Part B Eng.*, 98: 330-338, 2016.
- [21] Bafana A.P., Yan X., Wei X., Patel M., Guo Z., and Wei S., Polypropylene Nanocomposites Reinforced with Low Weight Percent Graphene Nanoplatelets, *Compos. Part B Eng.*, 109: 101-

107, 2017.

[22] Jun Y-S., Um J.G., Jiang G., Lui G., and Yu A., Ultra-Large Sized Graphene Nano-Platelets (GnPs) Incorporated Polypropylene (PP)/GnPs Composites Engineered by Melt Compounding and Its Thermal, Mechanical, and Electrical Properties, *Compos. Part B Eng.*, 133: 218-225, 2018.

[23] Ren Y., Zhang Y., Fang H., Ding T., Li J., and Bai S-L., Simultaneous Enhancement on Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene Composites Filled with Graphite Platelets and Graphene Sheets, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 112: 57-63, 2018.

[24] Mistretta M.C., Botta L., Vinci A.D., Ceraulo M., and La Mantia F.P., Photo-Oxidation of Polypropylene/Graphene Nanoplatelets Composites, *Polym. Deg. Stab.*, 160: 34-43, 2019.

[25] Nilsson E., Oxfall H., Wandelt W., Rychwal-ski R., and Hagström B., Melt Spinning of Conductive Textile Fibers with Hybridized Graphite Nanoplatelets and Carbon Black Filler, *J. Appl. Polym. Sci.*, 130: 2579-2587, 2013.

[26] Kalantari B., Mohaddes Mojtahedi M.R., Sharif F., and Semnani Rahbar R., Effect of Graphene Nanoplatelets Presence on the Morphology, Structure, and Thermal Properties of Polypropylene in Fiber Melt-Spinning Process, *Polym. Compos.*, 36: 367-375, 2015.

[27] Kalantari B., Mohaddes Mojtahedi M.R., Sharif F., and Semnani Rahbar R., Flow-Induced Crystallization of Polypropylene in the Presence of Graphene Nanoplatelets and Relevant Mechanical Properties in Nanocomposite Fibres, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 76: 203-214, 2015.

[۲۸] سمنانی رهبر، روح‌اله؛ کلانتری، بهاره؛ محدث مجتهدی، محمدرضا؛ شریف، فرهاد، تأثیر جریان تطویلی بر شکل‌گیری و ظهور ساختار در الیاف نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/نانوصفحات گرافن، *مجله نانومواد*، ۳۰(۹): ۹۱ تا ۱۰۶، (۱۳۹۶).

[29] La Mantia F.P., Ceraulo M., Mistretta M.C. and Botta L., Effect of the Elongational Flow on Morphology and Properties of Polypropylene/Graphene Nanoplatelets Nanocomposites, *Polym. Test.*, 71: 10-17, 2018.

[30] Brandrup J. and Immergut E.H., *Polymer Handbook*, 3rd ed., New York, Wiley Interscience, 2000.

[31] Duguay A.J., Kiziltas A., Nader J.W., Gardner D.J., and Dagher H.J., Impact Properties and Rheological Behavior of Exfoliated Graphite

Nanoplatelet-Filled Impact Modified Polypropylene Nanocomposites, *J. Nanopart. Res.*, 16: doi:10.1007/s11051-014-2307-4, 2014.

[32] Rabiej M. and Rabiej S., Modeling of Polymer Structure with the Use of SAXSDAT Computer Program, *Solid State Phenom.*, 203-204: 185-188, 2013.

[33] Hegde R.R., Spruiell J.E. and Bhat G.S., Investigation of the Morphology of Polypropylene - Nanoclay Nanocomposites, *Polym. Int.*, 63: 1112-1121, 2014.

[34] Tabatabaei S.H., Carreau P.J., and Ajji A., Effect of Processing on the Crystalline Orientation, Morphology, and Mechanical Properties of Polypropylene Cast Films and Microporous Membrane Formation, *Polymer*, 50: 4228-4240, 2009.

[35] Sadeghi F., Ajji A., and Carreau P.J., Analysis of Row Nucleated Lamellar Morphology of Polypropylene Obtained from the Cast Film Process: Effect of Melt Rheology and Process Conditions, *Polym. Eng. Sci.*, 47: 1170-1178, 2007.

[36] Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., and Gorga R.E., Polymer-Matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, *J. Compos. Mater.*, 40: 1511-1575, 2006.

[37] Duguay A.J., Nader J.W., Kiziltas A., Gardner D.J., and Dagher H.J., Exfoliated Graphite Nanoplatelet-Filled Impact Modified Polypropylene Nanocomposites: Influence of Particle Diameter, Filler Loading, and Coupling Agent on the Mechanical Properties, *Appl. Nanosci.*, 4: 279-291, 2014.

[38] Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., Rutledge G.C., Abes J.I., and Cohen R.E., Multiscale Micromechanical Modeling of Polymer/Clay Nanocomposites and the Effective Clay Particle, *Polymer*, 45: 487-506, 2004.

[39] Greco A., Lionetto F., and Maffezzoli A., Orientation of Graphene Nanoplatelets in Thermosetting Matrices, *IEEE T. Nanotechnol.*, 15: 877-883, 2016.

[40] Ahmad S.R., Xue C., and Young R.J., The Mechanisms of Reinforcement of Polypropylene by Graphene Nanoplatelets, *Mater. Sci. Eng. B*, 216: 2-9, 2017.

[41] Kalaitzidou K., Fukushima H., Miyagawa H. and Drzal L.T., Flexural and Tensile Moduli of Polypropylene Nanocomposites and Com-

parison of Experimental Data to Halpin-Tsai and Tandon-Weng Models, Polym. Eng. Sci.,47: 1796-1803, 2007.

[42] Liu H., Hou L., Peng W., Zhang Q. and Zhang X., Fabrication and Characterization of Polyamide 6-Functionalized Graphene Nanocomposite Fiber, J. Mater. Sci.,47: 8052-8060, 2012.

[43] Lee C., Wei X., Kysar J.W. and Hone J., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, Science, 321: 385-388, 2008.