

## Different Roles of Modified Organoclay in Deformation Mechanism Control of Polymeric Matrices

Babak Akbari<sup>1,2\*</sup> and Reza Bagheri<sup>1</sup>

1. Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology,  
P.O. Box: 11365-9466, Tehran, Iran
2. Faculty of New Sciences and Technologies, University of Tehran, Postal Code: 14395-1374,  
Tehran, Iran

Received 12 February 2013, accepted 19 November 2013

### ABSTRACT

The effect of organically modified clay on the structure and deformation mechanism of polymeric matrices was investigated. For this purpose, the role of organoclay in deformation control of polymeric matrices, with different deformation mechanisms, has been studied methodically in order to determine a relationship between the structure and deformation mechanisms. In this respect polypropylene and polystyrene composites systems were designed using montmorillonite through melt intercalation technique using a twin, co-rotating extruder with starve feeding system. Also an epoxy was employed to design a nanocomposite system prepared by in-situ polymerization technique. The structure and deformation mechanism of nanocomposites were investigated using appropriate techniques. X-Ray diffraction and transmission electron microscopy were used to explore the structure of various systems while, the reflection and transmission optical microscopy were used in order to study their corresponding deformation mechanisms. The bulk polymer was also studied for its deformation mechanism by reflection optical microscopy and the notch tip of the samples were examined by transmission optical microscopy. The results of experiments showed that organoclays acted as initiator sites for shear yielding mechanism as the dominant deformation mechanism in epoxies. It may be noted that, these particles may act as initiator sites for crazing, the dominant deformation mechanism of polystyrene, and alter the mechanism from local to massive. In polypropylene systems, which may exhibit both shear yielding and crazing organoclays can facilitate or postpone both mechanisms in different conditions, related to PP morphology and other conditions.

#### Keywords:

nanocomposite,  
epoxy,  
polypropylene,  
clay,  
deformation mechanism

(\*)To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: [babakbari@ut.ac.ir](mailto:babakbari@ut.ac.ir)

# نقش‌های مختلف خاکرس آلی اصلاح شده در کنترل سازوکار تغییر شکل ماتریس‌های پلیمری

بابک اکبری<sup>۱\*</sup>، رضا باقری<sup>۱</sup>

۱- تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد، صندوق پستی ۹۴۶۶-۱۱۳۶۵

۲- تهران، دانشگاه تهران، دانشکده علوم و فنون نوین، کد پستی ۱۳۷۴-۱۴۳۹۵

دریافت: ۹۱/۱۱/۲۴، پذیرش: ۹۲/۸/۲۸

## چکیده

در این پژوهش، اثر تقویت‌کننده نانومتری خاکرس آلی اصلاح شده در کنترل سازوکار تغییر شکل پلاستیک در ماتریس‌های پلیمری که سازوکارهای متفاوتی دارند، در شرایط بارگذاری ایستا به‌طور اسلوب‌مند بررسی شده تا ارتباط ساختار و سازوکار تغییر شکل پلاستیک در این دسته از مواد مشخص شود. نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن و پلی‌استیرن به همراه مقادیر مختلف مونت‌موریلونیت اصلاح شده به روش اختلاط مذاب با استفاده از اکسترودر دوپیچی به همراه سامانه تغذیه گرسنه و نیز ماتریس اپوکسی به روش پلیمرشدن درجا تهیه شدند. ساختار نانوکامپوزیت‌ها و سازوکار تغییر شکل پلاستیک در هر یک از این سامانه‌ها بررسی شد. برای بررسی ساختار سامانه‌ها از روش‌های پراش پرتو X و میکروسکوپی الکترونی عبوری و برای بررسی سازوکار تغییر شکل پلاستیک نانوکامپوزیت‌ها از میکروسکوپی نوری انعکاسی و عبوری استفاده شد. نتایج آزمون‌ها نشان داد، در سامانه اپوکسی (سیلان برشی سازوکار غالب است) ذرات خاکرس به عنوان مراکز ابتدایی برای ایجاد نوارهای برشی عمل می‌کنند. به عبارت دیگر، این ذرات باعث سهولت در سازوکار سیلان برشی در سامانه اپوکسی می‌شوند. این درحالی است که در سامانه پلی‌استیرن (ترک‌زایی سازوکار غالب است)، ذرات خاکرس به عنوان مراکز ابتدایی برای ایجاد ترک‌زایی عمل می‌کنند و باعث تبدیل سازوکار ترک‌زایی از موضعی به توده‌ای می‌شوند. همچنین نتایج نشان داد، در سامانه پلی‌پروپیلن (احتمال وجود هر دو نوع سازوکار است) ذرات خاکرس با توجه به شرایط و ساختاری که در زمینه دارند، می‌توانند باعث سهولت یا به تأخیرآفتادن هر دو سازوکار سیلان برشی و ترک‌زایی شوند.

## واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت،  
اپوکسی،  
پلی‌پروپیلن،  
خاکرس،  
سازوکار تغییر شکل

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

[babakbari@ut.ac.ir](mailto:babakbari@ut.ac.ir)

## مقدمه

نانوکامپوزیت‌ها گروهی از کامپوزیت‌ها هستند که حداقل یکی از ابعاد فاز تقویت‌کننده آنها در حد نانومتر است. نانوسیلیکای کروی مثالی از تقویت‌کننده با سه بعد در حد نانوست. ممکن است، دو بعد تقویت‌کننده در حد نانو باشد، مانند نانولوله‌ها یا ویسکرها (نانولوله‌های کربنی یا ویسکرها سلولوزی) یا فقط یک بعد فاز تقویت‌کننده در حد نانو باشد که شامل صفحه‌هایی با ضخامت نانومتر خواهد بود. همگام با اکثریت فعالیت‌های پژوهشی انجام شده [۱]، در پژوهش حاضر نیز نوع سوم نانوکامپوزیت‌ها بررسی شده که صفحه‌های فاز تقویت‌کننده از نوع سیلیکات لایه‌ای است. شایان ذکر است، اغلب کارهای انجام شده روی تقویت‌کننده سیلیکات لایه‌ای است، به دلیل اینکه اولاً در دسترس است و ثانیاً مطالعات شیمیایی روی آنها از زمان‌های قبل وجود داشته است. درباره سازوکار تغییرشکل پلاستیک در نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری پژوهش‌های چندانی انجام نشده است. در پژوهشی که در این زمینه انجام شده است، رفتار تغییرشکل پلاستیک دو نوع ماتریس پلی‌پروپیلن و پلی‌آمید تقویت‌شده با سیلیکات لایه‌ای مطالعه شد و منحنی‌های تنش - کرنش حقیقی و کرنش حجمی - کرنش کششی آنها به دست آمد [۲]. منحنی کرنش حجمی بر حسب کرنش کششی نانوکامپوزیت پایه پلی‌پروپیلن نشان‌دهنده رفتار انبساطی نانوکامپوزیت در مقایسه با پلیمر خالص است [۲]. همچنین، منحنی کرنش حجمی بر حسب کرنش کششی نانوکامپوزیت بر پایه نایلون نشان می‌دهد، نایلون ۶ دارای مقدار جزئی کرنش حجمی است، درحالی که نانوکامپوزیت مقدار بسیار زیادتری کرنش حجمی و کرنش انبساطی دارد [۲]. در پژوهشی دیگر، خواص کششی و سازوکار تغییرشکل پلاستیک نانوکامپوزیت بر پایه PMMA تقویت‌شده با ذرات آلومینا بررسی شده است [۳]. نتایج نشان می‌دهد، انعطاف‌پذیری زمینه با افزودن تا ۵٪ وزنی فاز تقویت‌کننده، افزایش و برای مقادیر بیشتر کاهش می‌یابد. این رفتار با تغییر در سازوکار تغییرشکل پلاستیک توضیح داده شده است [۳]. درباره رفتار تغییرشکل پلاستیک در ماتریس‌های پلیمری که سازوکار تغییرشکل مشخصی دارند، بررسی‌هایی انجام شده است. برای مثال، رفتار تغییرشکل پلاستیک در ماتریس‌های اپوکسی، پلی‌استیرن و پلی‌پروپیلن به ترتیب نشان‌دهنده سازوکار سیلان برشی، سازوکار ترک‌زایی و هر دو نوع سازوکار مورد توجه پژوهشگران بوده است [۴-۶]. پژوهشگران نانوکامپوزیت‌های اپوکسی - خاک رس را به طور گسترده در چند سال اخیر مطالعه کرده‌اند [۷-۱۰]. اثر خاک رس اصلاح‌شده بر مدول کشسانی و استحکام کششی [۸]، چقرمگی شکست [۹] و استحکام ضربه‌ای [۱۰] زمینه اپوکسی مطالعه شده است. Zilk و

همکاران [۹] پیشنهاد کردند، ایجاد ساختار خاک رس ورقه‌ای باعث افزایش چقرمگی در زمینه اپوکسی می‌شود، در حالی که شکل‌گرفتن ساختار میان‌لایه‌ای سبب افزایش سفتی ماتریس می‌شود. این بدان معنی است که به دلیل اینکه ساختار اغلب نانوکامپوزیت‌ها متشکل از مخلوطی از هر دو ساختار گفته شده است، بهبود هم‌زمان چقرمگی و سفتی دور از دسترس نیست. همچنین، رفتار کششی و ضربه‌ای نانوکامپوزیت‌ها در ارتباط با شکل‌شناسی و عوامل دیگری نظیر چسبندگی سطحی بین لایه‌های خاک رس و ماتریس است. از طرفی، اثر شکل‌شناسی و چسبندگی سطحی بر خواص مکانیکی به واسطه اثری است که آنها بر سازوکار تغییرشکل پلاستیک ماتریس پلیمری دارند. به عنوان مثال، نشان داده شده است که پراکندگی ذرات به طور قابل ملاحظه‌ای بر تغییرشکل پلاستیک و در نتیجه بر رفتار شکست سامانه اپوکسی چقرمه‌شده با لاستیک اثرگذار است [۱۱].

درباره سامانه نانوکامپوزیت‌های پلی‌استیرن - خاک رس پژوهشگران بررسی‌های گسترده‌ای انجام داده‌اند [۱۲-۱۴]. اثر خاک رس اصلاح شده روی خواص مکانیکی از جمله مدول کشسانی و خمشی، استحکام کششی و استحکام ضربه‌ای زمینه پلی‌استیرن مطالعه شده است [۱۲-۱۴]. برای مطالعه خواص مکانیکی سامانه‌های هیبریدی افزون بر خواص ذاتی اجزای تشکیل‌دهنده ترکیب، توجه به آثار متقابلی که این اجزا روی هم دارند، نیز ضروری است. بنابراین می‌توان انتظار داشت، رفتار کششی و ضربه‌ای نانوکامپوزیت‌ها در ارتباط با شکل‌شناسی و عوامل دیگری نظیر چسبندگی سطحی بین لایه‌های خاک رس و زمینه باشند.

درباره نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن - خاک رس اصلاح شده نیز بررسی‌های زیادی انجام شده است [۱۷-۱۵]. در پلیمرهای غیرقطبی نظیر پلی‌پروپیلن، برای دست‌یابی به ساختار و پراکنش مناسب خاک رس در ماتریس، اعمال تنش برشی زیاد در کنار استفاده از سازگارکننده ضروری است. تلاش‌هایی برای بهبود پراکنش خاک رس در ماتریس پلی‌پروپیلن با استفاده از اولیگومرهای عامل‌دار به عنوان سازگارکننده انجام شده است [۱۷-۱۵]. بدین منظور، لازم است که ترکیبی قطبی نظیر مالئیک انیدرید (MA) به زنجیر اصلی پلیمر غیرقطبی پیوند داده شود. این عمل پلیمر عامل‌داری را ایجاد می‌کند که افزون بر سازگاربودن با خاک رس در ماتریس انحلال‌پذیر نیز است. مقدار مؤثر بودن PP-g-MA به عنوان سازگارکننده برای سامانه نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن - خاک رس متأثر از خواص شیمیایی نظیر وزن مولکولی و درصد MA بوده که مرتبط با مقدار عامل‌داربودن سازگارکننده است [۱۵]. اثر مقدار MA بر پراکنش خاک رس در ماتریس به طور قابل ملاحظه‌ای بررسی شده است، ولی در عین حال

روش اختلاط مذاب به وسیله اکسترودر دوپیچی همسوگرد متداخل با نسبت L/D برابر ۲۰ و دارای سامانه باردهی گرسنه مدل SHJ-20 از محصولات شرکت Nanjing Giant Machinery Co. Ltd تهیه شد. برای تهیه سامانه پلی استیرن، نیم رخ دمایی ۱۹۰، ۲۰۰، ۲۱۰ و ۲۱۰°C در نواحی گرمایی اکسترودر با سرعت چرخش پیچ های rpm ۱۵۰ در نظر گرفته شد. همچنین، برای تهیه سامانه پلی پروپیلن، نیم رخ دمایی ۱۴۰، ۱۷۰، ۱۸۰ و ۱۹۰°C در مناطق گرمایی اکسترودر با سرعت چرخش پیچ های rpm ۵۰۰ در نظر گرفته شد. برای تولید سازگارکننده، فرایند پیوندزدن مالئیک انیدرید با ماتریس پلی پروپیلن (همان نوع کوپلیمر) در داخل اکسترودر انجام شد. برای این کار پیش از اکسترودر کردن مواد، ۲ phr از MA و ۰/۱ phr از DCP در داخل محلول استون حل شده و سپس با گرانول های پلی پروپیلن مخلوط شدند. پس از تبخیر استون، MA و DCP به طور یکنواخت روی گرانول های پلی پروپیلن باقی ماندند. با اکسترودر کردن این مواد در شرایط دمایی مناسب، پلی پروپیلن پیوند داده شده با مالئیک انیدرید حاصل می شود. برای پلی پروپیلن، سه سامانه تهیه شد: پلی پروپیلن - خاک رس، پلی پروپیلن - خاک رس - سازگارکننده (هم زمان در داخل اکسترودر) و پلی پروپیلن - خاک رس - سازگارکننده (سازگارکننده و خاک رس ابتدا درون مخلوط کن داخلی مخلوط شدند).

نانوکامپوزیت های مربوط به سامانه اپوکسی به روش پلیمر شدن درجا تهیه شدند. در این روش، خاک رس اصلاح شده پس از خشک شدن، با رزین اپوکسی به مدت حدود ۲۴ h در دمای ۷۰°C مخلوط شد. به مخلوط حاصل پس از گازگیری مقدار مناسب و تعادلی (۶۰:۱۰۰) عامل پخت در همان دما اضافه و به مدت ۳ min همزده شد. در ادامه نمونه ها به داخل قالب آلومینیومی منتقل و به مدت ۲۴ h در دمای محیط و سپس ۱ h در ۱۰۰°C پخته شدند. نمونه های اپوکسی حاوی ۱/۵، ۳ و ۵ wt% مونت موریلونیت تهیه شدند. نمونه اپوکسی خالص نیز بر اساس همین روش به عنوان نمونه کنترل تهیه شد.

#### تعیین مشخصه های نانوکامپوزیت

آزمون پراش پرتو X با زاویه باز (XRD) با استفاده از مولد Bruker Axs روی نمونه ها انجام شد. ولتاژ شتاب دهنده ۴۰ kV و جریان ۳۰ mA با استفاده از یک تابش ka عنصر مس اعمال شد. برای مقایسه تغییر شکل در رأس شیار نمونه ها، آزمون خمش سه نقطه با فاصله تکیه گاهی ۸۰ mm و اعمال مقدار نیروی ثابت با سرعت اعمال نیروی ثابت انجام شد. بدین منظور، لایه ای نازک از وسط نمونه ها در جهت ضخامت انتخاب و مقایسه منطقه تغییر شکل رأس شیار در آن لایه ها انجام شد. سازوکار تغییر شکل پلاستیک نمونه ها در شرایط

نتایج تا حدودی ناهماهنگ اند. مقدار زیاد MA معمولاً نفوذ زنجیرهای پلی پروپیلن را به داخل لایه های خاک رس بهبود می بخشد، هرچند که این موضوع می تواند منجر به انحلال ناپذیری سازگارکننده در ماتریس پلی پروپیلن و کاهش خواص مکانیکی کامپوزیت شود [۱۶]. در عین حال تعدادی از پژوهشگران هنوز معتقدند، مقدار زیاد MA (۲/۴٪) بهبود استحکام مکانیکی بهتری در مقایسه با مقدار کم MA (۹/۲٪) در شرایط ترکیبی یکسان ایجاد می کند [۱۷].

با مروری که بر منابع انجام شده است، مشخص شد که هیچ یک از این بررسی ها با رویکرد ارتباط ساختار و سازوکار تغییر شکل پلاستیک در ماتریس های پلیمری نبوده است. از آنجا که ساختار نانوکامپوزیت ها نقش بسزایی در ماهیت سازوکارهای تغییر شکل پلاستیک و در پی آن خواص مکانیکی پلیمرها دارد، دریافتن این ارتباط می تواند در پیش بینی و بهبود خواص این دسته از مواد بسیار راهگشا باشد. هدف از این پژوهش بررسی اسلوب مند اثر تقویت کننده نانومتر روی سازوکار تغییر شکل پلاستیک در ماتریس های پلیمری، که سازوکارهای متفاوتی دارند، در شرایط بارگذاری ایستاست. در واقع نتایج این پژوهش، نشان دهنده نقش نانو خاک رس برای کنترل سازوکارهای مختلف تغییر شکل پلاستیک در پلیمرهاست، اثری که تا به حال به وسیله پژوهشگران بررسی نشده است.

## تجربی

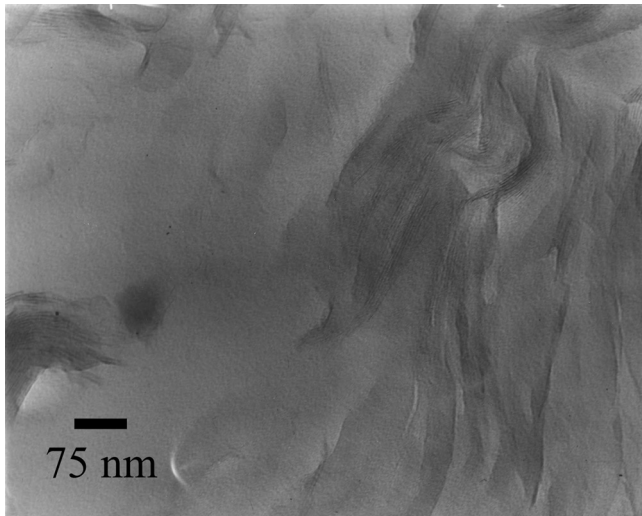
### مواد

کوپلی پروپیلن با MFI برابر ۷ g/10min (۲/۱۶ kg، ۲۳۰°C) و نام تجاری EP-C40R از محصولات شرکت پتروشیمی اراک، پلی استیرن همه منظوره با MFI (۵ kg، ۲۰۰°C) برابر ۱۱ g/10min و نام تجاری GPPS1540 از محصولات شرکت پتروشیمی تبریز و رزین اپوکسی Araldite® GY 6010 و ARADUR 43 BD استفاده شد. همچنین، مونت موریلونیت اصلاح شده (MMT) با ظرفیت تبادل کاتیونی ۱۱۰-۱۲۰ meq/100g (CEC) و نام تجاری NANOLIN DK4 از محصولات شرکت FCC به کار گرفته شد. مالئیک انیدرید (MA) به عنوان سازگارکننده و پراکسید دی کیومیل (DCP) به عنوان آغازگر از محصولات شرکت Merck تهیه شد.

### دستگاه ها و روش ها

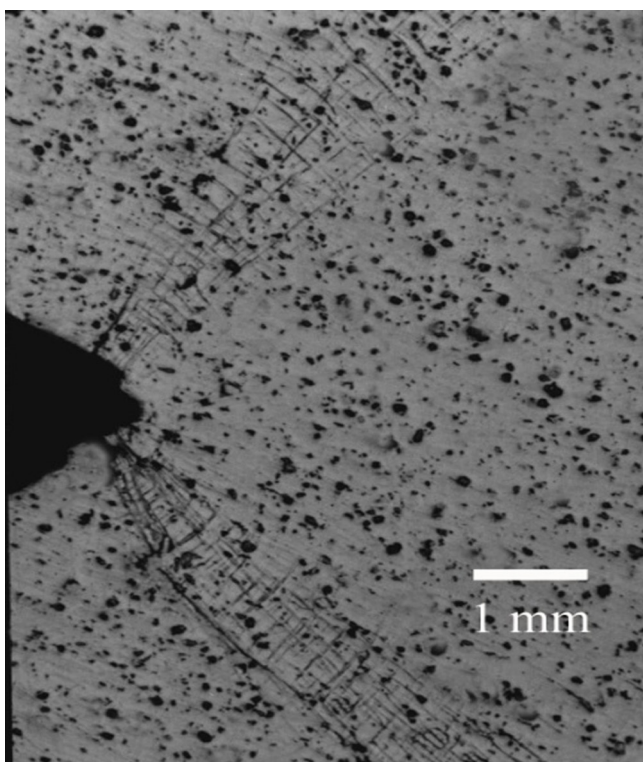
#### تهیه نانو کامپوزیت ها

نانوکامپوزیت های مربوط به سامانه های پلی استیرن و پلی پروپیلن به



شکل ۱- تصویر TEM مربوط به نمونه اپوکسی دارای ۵ wt% خاک رس.

اختلاط و پخت نیز بیشتر می شود. بنابراین، زنجیرهای بلند اپوکسی نمی تواند به راحتی در بین لایه های سیلیکات نفوذ کنند. به نظر می رسد، این دو عامل در کنار سایر عوامل، نظیر ماهیت خاک رس و عامل پخت و شرایط اختلاط، بر ساختار نانوکامپوزیت اثرگذارند.



شکل ۲- نوارهای تغییر شکل پلاستیک مشاهده شده در منطقه رأس شیار مربوط به نمونه اپوکسی دارای ۵ wt% خاک رس تحت بارگذاری فشاری.

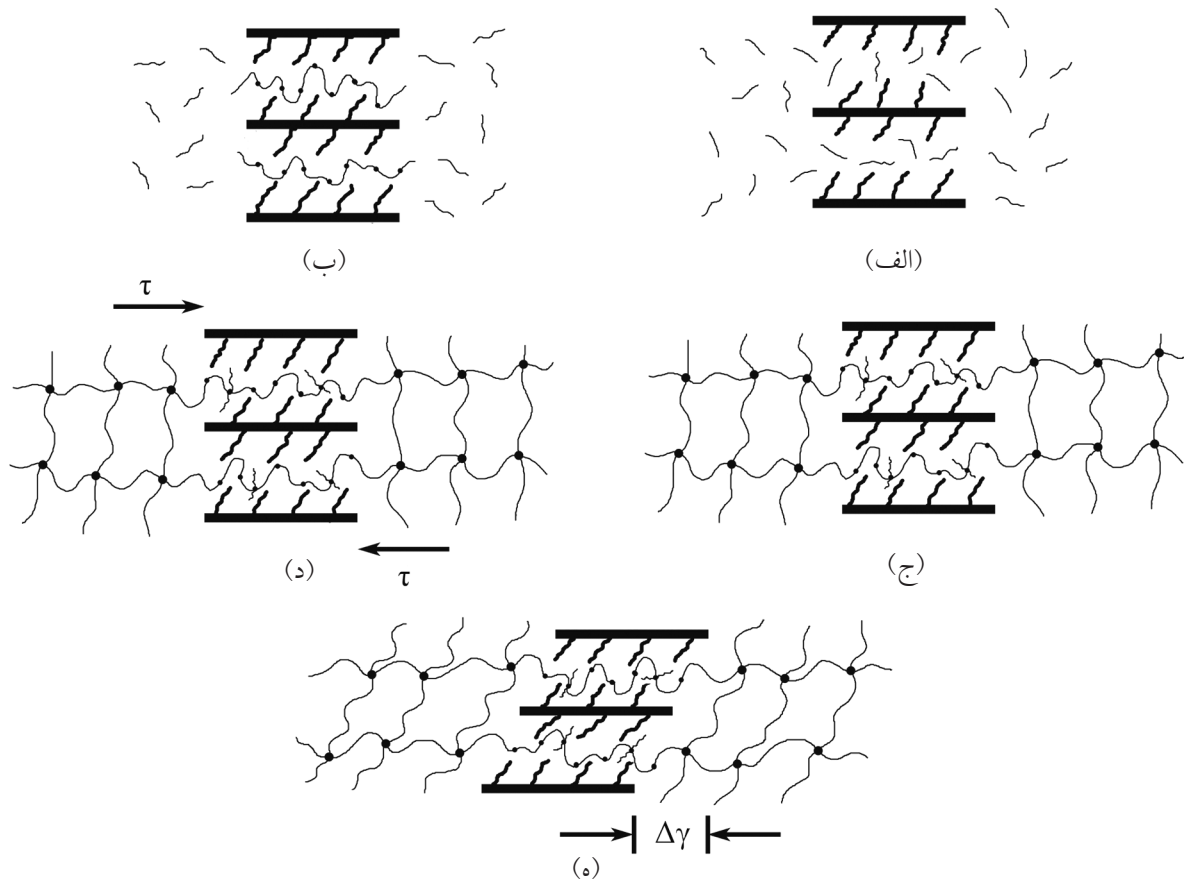
بارگذاری خمشی و کششی به وسیله میکروسکوپ نوری انعکاسی - عبوری OLYMPUS PME3 مطالعه شد. برای بررسی سازوکار تغییر شکل پلاستیک، سطوح جانبی نمونه ها پیش از بارگذاری آماده آزمون میکروسکوپی شدند. اگر سطوح جانبی به طور کامل پرداخت شوند، پس از اعمال بارگذاری، آثار سازوکار تغییر شکل پلاستیک حاصل روی این سطوح مشاهده می شود.

## نتایج و بحث

### سامانه اپوکسی

نتایج اندازه گیری های XRD مونت موریلونیت و اپوکسی حاوی درصد های مختلف خاک رس در جدول ۱ آمده است. نتایج این جدول نشان می دهد، فاصله بین لایه های (۰۰۱) خاک رس از مقدار  $34/33 \text{ \AA}$  به حدود  $44/5 \text{ \AA}$  در زمینه اپوکسی افزایش یافته است. این بدان معنی است که ساختار نانوکامپوزیت از نوع میان لایه ای است، در حالی که هنوز تشکیل مقداری ساختار ورقه ای متصور است. شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه اپوکسی حاوی خاک رس اصلاح شده را نشان می دهد. همان طور که در این شکل دیده می شود، ساختار کلی نمونه لایه لایه است و لایه های خاک رس در جهت های مختلف کنار هم قرار گرفته اند. با دقت در این تصویر می توان تعداد اندکی لایه های مجزا از هم را نیز مشاهده کرد که در ماتریس پراکنده شده اند (ساختار پراکنده). دلیل تشکیل نشدن ساختار پراکنده پس از ۲۴ h مخلوط کردن خاک رس با اپوکسی که زمان نسبتاً طولانی است، می تواند به آثار مقدار CEC خاک رس و گرانیوی اپوکسی استفاده شده مربوط باشد. مقدار CEC خاک رس استفاده شده نسبتاً زیاد است (۱۱۰-۱۲۰ meq/100g). این بدان معنی است که زنجیرهای آلکیل آمونیوم (اصلاح کننده خاک رس) فضای نسبتاً زیادی را در بین لایه های خاک رس اشغال کرده است و بنابراین فضای زیادی برای نفوذ زنجیرهای پلیمر باقی نمی ماند [۷]. از طرف دیگر، گرانیوی اپوکسی استفاده شده نسبتاً زیاد است (۱۳۰۰۰-۱۱۰۰۰ cP در  $25^{\circ}\text{C}$ ) و حین جدول ۱- نتایج اندازه گیری های XRD مربوط به سامانه های اپوکسی.

ترکیب	$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	فاصله، d ( $\text{\AA}$ )
خاک رس اصلاح شده (MMT)	۲/۵۷۸	۳۴/۲
اپوکسی - ۱/۵ wt% خاک رس	۲	۴۴/۱
اپوکسی - ۳ wt% خاک رس	۱/۹۸	۴۴/۶
اپوکسی - ۵ wt% خاک رس	۱/۹۶	۴۵



شکل ۳- طرح کلی نانوکامپوزیت: (الف) و (ب) حین اختلاط، (ج) پس از پخت و (د) و (ه) در معرض تنش برشی.

فضای بین لایه‌ها نفوذ کنند (شکل ۳- الف) و در پی آن نوعی خودپلیمرشدن این مونومرها می‌تواند در مجاورت یون‌های آلکیل آمونیوم (اصلاح‌کننده خاک‌رس) اتفاق بیفتد (شکل ۳- ب) [۱۷-۱۹]. البته تشکیل چند زنجیر مولکولی DGEBA در بین لایه‌ها محتمل است و برای ساده‌سازی فقط یکی از آنها در این طرح رسم شده است. در این پدیده، قدرت اسیدی یون‌های آلکیل آمونیوم می‌تواند به عنوان کاتالیزور برای خودپلیمرشدن مولکول‌های اپوکسی در داخل لایه‌های خاک‌رس در شرایط دمایی نسبتاً زیاد عمل کند [۱۸، ۱۹]. به عبارت دیگر، یون‌های آلکیل آمونیوم می‌توانند به مونومرهای اپوکسی حمله کنند و آنها را به شکل زنجیرهای حاوی رادیکال آزاد درآورند. بنابراین، به دلیل اشباع‌شدن زنجیرهای آلکیل آمونیوم، تمایل بین اصلاح‌کننده و مونومرهای اپوکسی می‌تواند کاهش یابد و خودپلیمرشدن اتفاق بیفتد. در این موقعیت، این نتیجه‌گیری ممکن است حاصل شود که چسبندگی سطحی بین خاک‌رس (در واقع یون‌های آلکیل آمونیوم) و پلیمر کمتر از شرایط نرمال، که در آن یون‌های اصلاح‌کننده زنجیرهای پلیمر را جذب می‌کنند، خواهد بود.

سازوکار تغییر شکل سامانه اپوکسی - مونت‌موریلونیت در شرایط نیروی فشاری در شکل ۲ نشان داده شده است. نوارهای برشی در این شکل مشاهده می‌شوند و این درحالی است که نظیر چنین طرح‌هایی هیچ‌گاه در اپوکسی خالص قابل مشاهده نیست. این طرح‌ها شبیه به نوارهای برشی در سامانه‌های اپوکسی چقرمه‌شده با لاستیک است که در آنها ذرات لاستیک به عنوان مراکز تمرکز تنش در داخل ماتریس عمل می‌کنند. با در نظر گرفتن این واقعیت که ذرات خاک‌رس دارای اثر سفت‌کنندگی در این سامانه هستند، انتظار می‌رود که تنش تسلیم را افزایش دهند، سؤالی که در اینجا باقی می‌ماند، این است که چرا این ذرات استحکام تسلیم را کاهش داده و به ایجاد سیلان برشی در زمینه کمک کرده‌اند. دلیل این پدیده به ساختار خاک‌رس، ساختار نانوکامپوزیت و مقدار چسبندگی بین لایه‌های خاک‌رس و ماتریس برمی‌گردد که در ادامه بحث می‌شود. نقش خاک‌رس اصلاح‌شده روی سهولت تغییر شکل پلاستیک به‌طور کلی در شکل ۳ نشان داده شده است.

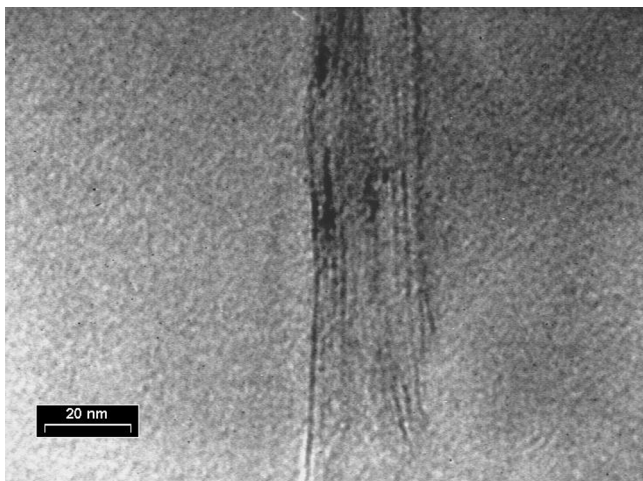
ابتدا مونومرهای DGEBA می‌توانند حین فرایند اختلاط به داخل

زیاد بودن شدت پیک مربوط به لایه های سیلیکات این نتیجه حاصل می شود که احتمالاً تعداد متوسط لایه هایی که در کنار هم در ماتریس قرار گرفته و ساختار میان لایه ای را تشکیل داده اند، زیاد است. شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه پلی استیرن حاوی ۵ wt% خاک رس را نشان می دهد. تشکیل ساختار میان لایه ای با تعداد لایه های نسبتاً زیاد در تصاویر موجود در این شکل قابل مشاهده است که این موضوع می تواند مؤید نتایج آزمون XRD باشد.

این موضوع دریافته شده است که تغییر شکل پلاستیک در زمینه پلی استیرن از راه سازوکار ترک زایی ایجاد می شود [۲۲]. همچنین در زمینه پلی استیرن خالص تحت بار اعمالی، هسته زایی و رشد ترک زاهای منفرد به تعداد محدود مشاهده می شود که در نهایت از همین نواحی شکست اتفاق می افتد [۲۲]. سازوکار تغییر شکل پلاستیک در پلی استیرن خالص و حاوی ۵ wt% مونت موریلونیت در شرایط نیروی کششی در شکل ۵ نشان داده شده است.

با دقت در این شکل می توان نتیجه گیری کرد، وجود فاز دوم (خاک رس اصلاح شده) موجب کاهش انرژی لازم برای هسته زایی ترک زها در زمینه شده است. به عبارت دیگر، در مجاورت خاک رس در زمینه پلی استیرن، سازوکار ترک زایی از حالت موضعی به حالت توده ای تبدیل شده است. این توده ای شدن سازوکار ترک زایی توأم با جذب انرژی است. هر قدر این پدیده بیشتر اتفاق بیفتد، رفتار ماده از حالت ترد بیشتر فاصله می گیرد.

شکل ۶ منحنی های تنش - کرنش نمونه های پلی استیرن خالص و تقویت شده با خاک رس را نشان می دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، رفتار کششی ماتریس پلی استیرن با اضافه شدن ۵ wt% خاک رس اصلاح شده از ترد به سمت نرم متمایل شده است. نظیر



شکل ۴- تصویر TEM مربوط به نمونه پلی استیرن دارای ۵ wt% خاک رس.

در نهایت، ساختاری شامل چند لایه سیلیکات تشکیل شده است که در کنار هم قرار گرفته و به وسیله زمینه ای غیر شبکه ای و با چسبندگی سطحی کم احاطه شده اند (شکل ۳ - ج).

وقتی که تنش برشی به این سامانه اعمال شود (شکل ۳ - د)، موادی که در بین لایه های سیلیکات واقع شده اند، به دلیل کمتر بودن چگالی پیوند عرضی آنها در مقایسه با ماتریس اپوکسی راحت تر دست خوش تغییر شکل برشی می شود.

تغییر شکل برشی که در فضای بین لایه های خاک رس ایجاد می شود، به محض اعمال نیروی بیشتر می تواند به داخل توده مواد نیز گسترش یابد (شکل ۳ - ه). اگر تغییر کرنش ( $\Delta\gamma$ ) ایجاد شده به وسیله تنش برشی به حد کرنش تسلیم ماتریس برسد، ماده در اطراف لایه ها تغییر شکل موضعی و دائمی خواهد داد.

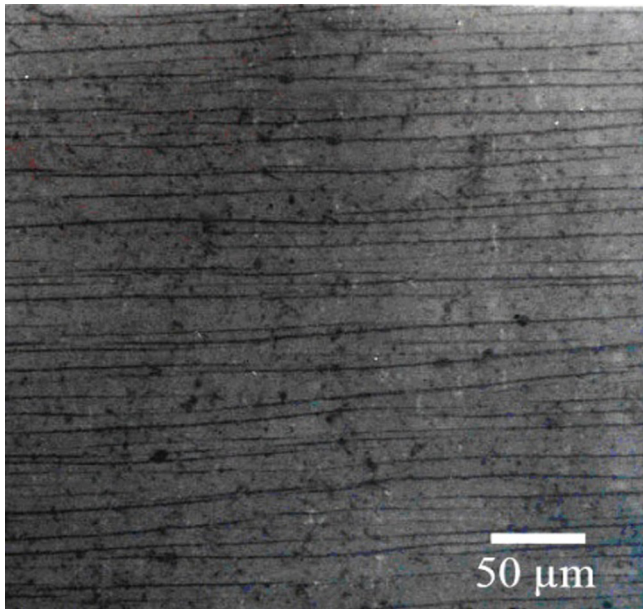
در مجموع می توان گفت، ذرات خاک رس اصلاح شده در این سامانه به عنوان مراکز ابتدایی برای نوارهای برشی عمل می کنند، یعنی افزون بر وقوع سیلان برشی توده ای، باعث کاهش استحکام مکانیکی اپوکسی نیز می شوند. این سازوکار سیلان برشی توده ای می تواند به جذب قابل توجه انرژی حین بارگذاری کمک کند. این نکته تأمل برانگیز است که افزایش چقرمگی شکست [۲۰] و استحکام ضربه ای [۲۱] رزین های اپوکسی با افزودن نانو خاک رس گزارش شده است. بر پایه نتایج مطالعه حاضر این استدلال می تواند مطرح شود، همین پدیده که در اینجا منجر به کاهش تنش تسلیم شده است، می تواند جذب انرژی تا شکست را از راه بهبود تغییر شکل پلاستیک در نانوکامپوزیت افزایش دهد.

#### سامانه پلی استیرن

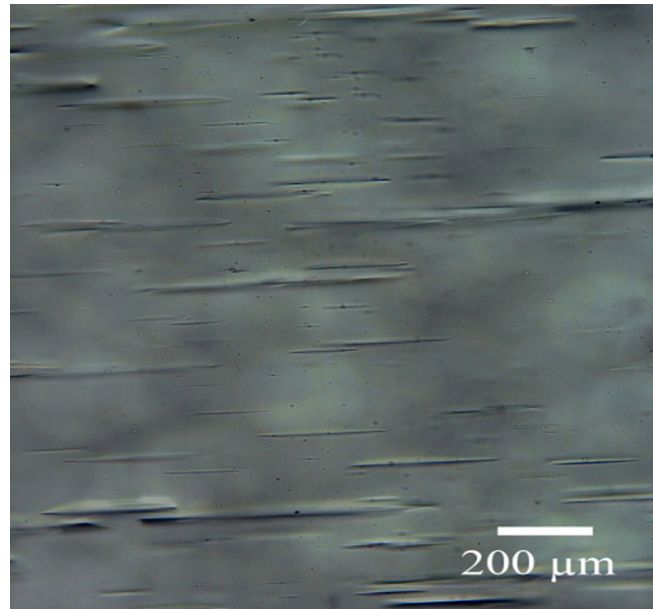
نتایج اندازه گیری های XRD مونت موریلونیت و پلی استیرن حاوی ۵ wt% خاک رس در جدول ۲ آمده است. نتایج این جدول نشان می دهد، فاصله بین لایه های (۰۰۱) خاک رس از مقدار  $34/23 \text{ \AA}$  به  $36/93 \text{ \AA}$  در ماتریس پلی استیرن افزایش یافته است. این بدان معنی است که ساختار نانوکامپوزیت از نوع میان لایه ای است و در حالی که هنوز مقداری تشکیل شدن ساختار پراکنده متصور است. از روی

جدول ۲- نتایج اندازه گیری های XRD مربوط به نمونه های سامانه پلی استیرن.

ترکیب	$2\theta$ ( $^\circ$ )	فاصله، d ( $\text{\AA}$ )
خاک رس اصلاح شده (MMT)	۲/۵۷۸	۳۴/۲
پلی استیرن - ۵ wt% خاک رس	۲/۳۹	۳۶/۹



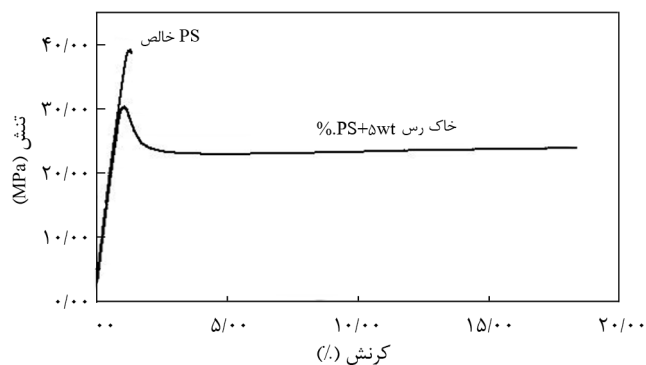
(ب)



(الف)

شکل ۵- تصاویر ایجاد سازوکار ترک‌زایی در نمونه‌ها: (الف) پلی‌استیرین خالص و (ب) پلی‌استیرین حاوی ۵ wt% خاک رس اصلاح شده.

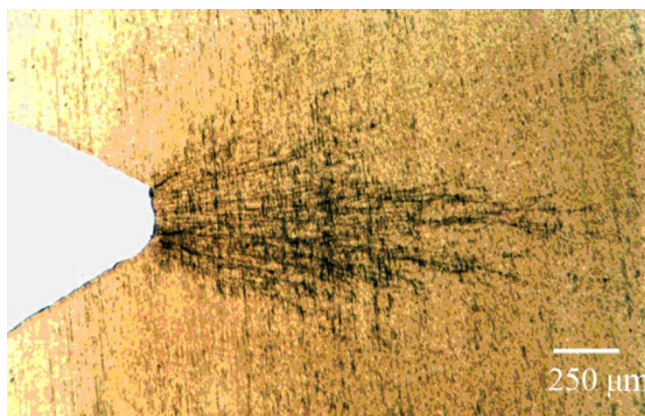
عنوان مراکز هسته‌زایی ترک‌زایا عمل کنند که به دلیل زیادبودن تعداد آنها حالت ترک‌زایی توده‌ای اتفاق می‌افتد. شکل ۷ تغییر شکل پلاستیک رأس شیار را در نمونه‌های پلی‌استیرین خالص و حاوی خاک رس نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، تغییر شکل در رأس شیار نمونه پلی‌استیرین محدود به چند ترک‌زای منفرد است که با اضافه شدن خاک رس به سمت ترک‌زایی توده‌ای متمایل شده است. نکته دیگری که در این شکل دیده می‌شود، بزرگ‌تر شدن منطقه تغییر شکل رأس شیار متناسب با اضافه شدن خاک رس است که مؤید سهولت تغییر شکل یا کاهش تنش تسلیم (که در مقالات دیگر به آن اشاره شده است) در مجاورت مونت‌موریلونیت است.



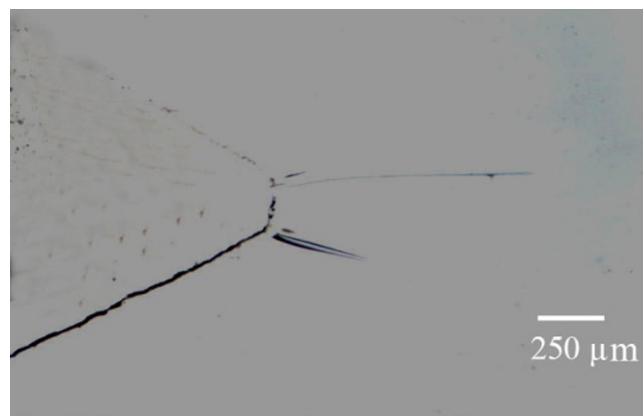
شکل ۶- منحنی‌های تنش - کرنش مربوط به نمونه‌های پلی‌استیرین خالص و پلی‌استیرین حاوی ۵ wt% مونت‌موریلونیت.

این تغییر رفتار در پلی‌استیرین و HIPS نیز قابل مشاهده است [۲۳]. در HIPS به دلیل ایجاد تمرکز تنش ناشی از ذرات ریز لاستیکی (پلی‌بوتادی‌ان) در داخل ماتریس پلی‌استیرین، پدیده ترک‌زایی توده‌ای نیز اتفاق می‌افتد و همین موضوع باعث تغییر رفتار ترد به نرم در آن می‌شود [۲۴]. موضوع دیگر اینکه به واسطه ایجاد ترک‌زایی توده‌ای در نمونه‌های HIPS، پدیده سفیدشدگی ناشی از تنش اتفاق می‌افتد که پدیده مزبور در نمونه پلی‌استیرین حاوی ۵ wt% خاک رس نیز مشاهده شد. این مطالب نشان می‌دهد، اثر خاک رس اصلاح شده بر سازوکار تغییر شکل ماتریس پلی‌استیرین شبیه فاز لاستیکی است. نکته این است که فاز لاستیکی به دلیل کم‌تر بودن مدول کشسانی در مقایسه با ماتریس پلی‌استیرین می‌تواند نقش تمرکز تنش را داشته باشد، در حالی که خاک رس فاقد این ویژگی است. دلیل اینکه ذرات خاک رس اصلاح شده می‌توانند به ایجاد سازوکار ترک‌زایی کمک کنند، احتمالاً به نوع ساختار نانوکامپوزیت مربوط است. همان‌طور که در بخش ساختار توضیح داده شد، ساختار نانوکامپوزیت تهیه شده از نوع میان‌لایه‌ای و احتمالاً با تعداد متوسط لایه‌های زیاد است که به دلیل استفاده نکردن از سازگارکننده، احتمالاً چسبندگی بین لایه‌های سیلیکات و ماتریس پلی‌استیرین چندان زیاد نیست. در چنین شرایطی، این موضوع کاملاً محتمل است که در حالت اعمال بار کششی به سامانه، جدایی بین لایه‌ها در جهت اعمال بار رخ می‌دهد. در واقع سامانه به شکل انبساطی عمل می‌کند و فضاهای خالی در بین لایه‌ها ایجاد می‌شود. این فضاهای خالی می‌توانند در ادامه بارگذاری به





(ب)



(الف)

شکل ۷- منطقه تغییر شکل در رأس شیار نمونه های: (الف) پلی استیرن خالص و (ب) پلی استیرن حاوی ۵ wt% خاک رس اصلاح شده.

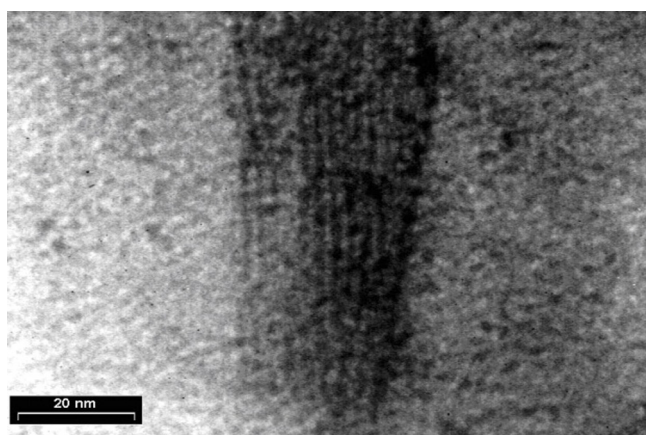
### سامانه پلی پروپیلن

همان طور که در شکل ۹ مشاهده می شود، تعداد لایه های خاک رس در هر توده مربوط به سامانه پلی پروپیلن - خاک رس بدون سازگارکننده خیلی بیشتر از تعداد لایه ها در سامانه حاوی سازگارکننده است. سازوکار تغییر شکل در رأس شیار نمونه ها در

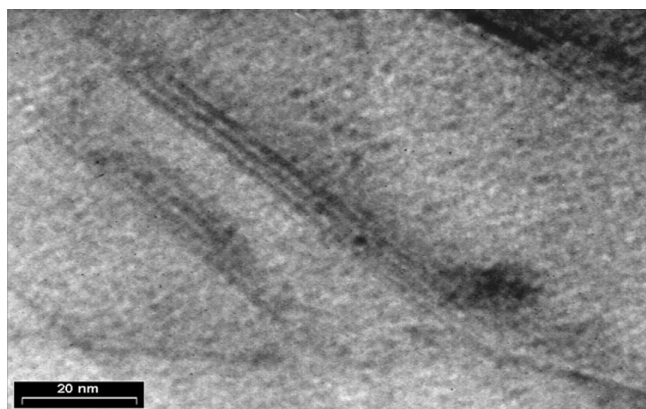
زاویه مربوط به پیک ها و نیز فاصله لایه های صفحات خاک رس این سامانه در جدول ۳ آمده است. همان طور که در نتایج این جدول مشاهده می شود، فاصله صفحه های خاک رس اصلاح شده در سه نوع نانوکامپوزیت تغییر چندانی نکرده است. اثر سازگارکننده بر مقدار پراکنش لایه ها (تعداد لایه ها در هر توده) در ماتریس نمود پیدا کرده است. به دلیل افزایش چسبندگی لایه های سیلیکات به ماتریس پلیمری در مجاورت سازگارکننده، در زمان اعمال تنش برشی زیاد به سامانه (سرعت حدوداً ۵۰۰ rpm) صفحه های بیشتری (به شکل تکی یا چندتایی) از توده کنده می شود و به داخل ماتریس می رود. در نتیجه، تعداد صفحه های موجود در توده کاهش می یابد. کاهش ارتفاع پیک حاصل (نمودار آن در اینجا آورده نشده است) در نمونه های حاوی سازگارکننده می تواند نشان دهنده همین موضوع باشد که البته این کاهش در نمونه ای که هر سه جزء آن به طور هم زمان در داخل اکسترودر ریخته شده اند، بیشتر است. در واقع، مقدار ساختار پراکنده در این نمونه در مقایسه با سایر نمونه ها بیشتر است. شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به سامانه های پلی پروپیلن - خاک رس و پلی پروپیلن - سازگارکننده - خاک رس را در شرایط اختلاط هم زمان به ترتیب نشان می دهد.

جدول ۳- نتایج آزمون XRD مربوط به سامانه کوپلی پروپیلن

ترکیب	$2\theta(^{\circ})$	فاصله، d (Å)
خاک رس اصلاح شده	۲/۵۷۸	۳۴/۲
پلی پروپیلن - خاک رس	۲/۳۶۳	۳۷/۳
پلی پروپیلن - PP-g-MA - خاک رس	۲/۴۰۸	۳۶/۶
پلی پروپیلن - [PP-g-MA - خاک رس]	۲/۴۵۳	۳۶



(الف)



(ب)

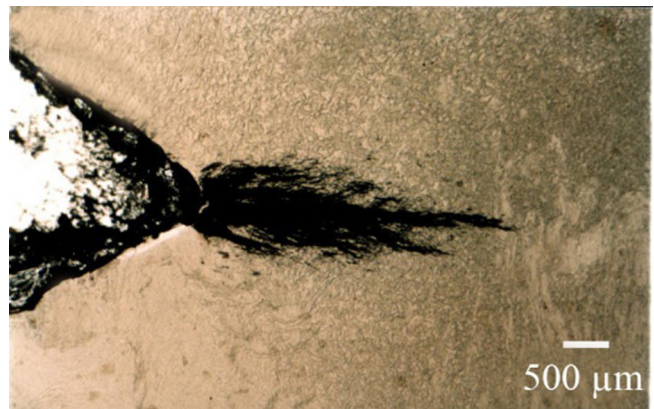
شکل ۸- تصاویر TEM مربوط به سامانه های پلی پروپیلن - خاک رس: (الف) بدون سازگارکننده و (ب) حاوی سازگارکننده (هم زمان).

جلوگیری از جداسدن لایه ها از ماتریس یا از یکدیگر شود. در واقع، جداسدن لایه های سیلیکات از ماتریس یا از یکدیگر هنگام بارگذاری می تواند منجر به هسته زایی و رشد ترکها در ماتریس شود (در بحث پلی استیرن به آن اشاره شد). از همین دیدگاه می توان نقش سازگارکننده را در ایجاد نشدن ترکهای جدید ارزیابی کرد. حال سؤال این است که به چه دلیل خاکرس اصلاح شده در مجاورت سازگارکننده سازوکار ترک زایی را در رأس شیار در مقایسه با نمونه خالص محدود می کند؟ برای پاسخ دادن به این سؤال باید مراحل تشکیل سازوکار ترک زایی در ماتریس پلیمری مورد توجه قرار گیرد. همان طور که می دانید، سازوکار ترک زایی در اثر حرکت و هم راستایی زنجیرهای مولکولی پلیمر در موضعی از ماتریس و در کنار آن تشکیل شده و رشد حفره های کوچک ایجاد می شود. از طرف دیگر، این انتظار دور از واقعیت نخواهد بود که وجود لایه های خاکرس با چسبندگی مناسب به ماتریس و نسبت منظر زیاد (تعداد لایه های نسبتاً کم در هر توده) به عنوان ممانعت کننده حرکت زنجیرهای پلیمر عمل کرده و در نتیجه سازوکار ترک زایی را محدود کند.

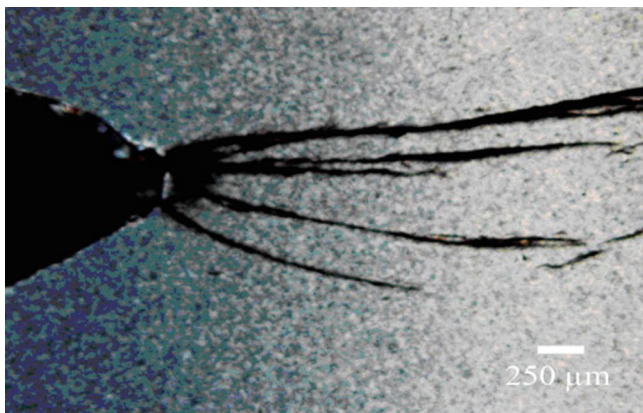
شرایط بارگذاری خمش سه نقطه ای در شکل های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است. سازوکار تغییر شکل رأس شیار کوپلی پروپیلن در بارگذاری خمشی به دلیل زیاد بودن سرعت کرنش از نوع ترک زایی است. این مطلب در پژوهش های گذشته نیز اشاره شده است [۲۵]. همان طور که در شکل ۹ مشاهده می شود، وجود خاکرس اصلاح شده، باعث افزایش سازوکار ترک زایی در رأس شیار و بزرگ تر شدن منطقه تغییر شکل رأس شیار شده است. در عین حال، این روند در نمونه های حاوی سازگارکننده مشاهده نمی شود. همان طور که در شکل ۱۰ دیده می شود، سازوکار تغییر شکل پلاستیک رأس شیار در نمونه پلی پروپیلن با افزایش مقدار خاکرس و سازگارکننده کوچک تر و موضعی تر شده است. به عبارت دیگر به نظر می رسد، وجود خاکرس اصلاح شده در مجاورت سازگارکننده نه تنها به ایجاد سازوکار ترک زایی در رأس شیار کمک نکرده بلکه به شکل مانعی بر سر راه ایجاد آن بوده است. این احتمال وجود دارد که افزایش یافتن چسبندگی بین لایه های سیلیکات و ماتریس و نیز کاهش متوسط تعداد لایه ها در هر توده به دلیل وجود سازگارکننده، باعث



(الف)

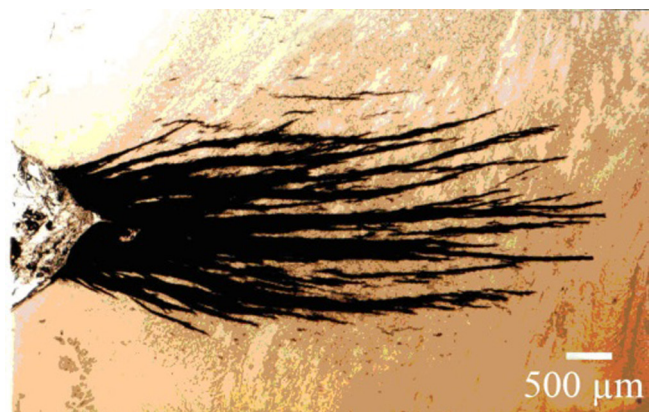


(الف)



(ب)

شکل ۱۰- منطقه رأس شیار در نمونه های: (الف) پلی پروپیلن خالص و (ب) پلی پروپیلن حاوی ۵ wt% خاکرس و سازگارکننده.



(ب)

شکل ۹- منطقه رأس شیار در نمونه های: (الف) پلی پروپیلن خالص و (ب) پلی پروپیلن حاوی ۵ wt% خاکرس.

## نتیجه گیری

خاک رس است. منطقه تغییرشکل رأس شیار با افزایش خاک رس اصلاح شده در این سامانه افزایش می یابد. در سامانه پلی پروپیلن، ذرات خاک رس بسته به شرایط و ساختاری که در ماتریس دارند می توانند باعث سهولت یا به تأخیر افتادن هر دو سازوکار سیلان برشی و ترک زایی شوند. وجود خاک رس اصلاح شده بدون سازگارکننده در شرایط بارگذاری خمشی سه نقطه ای باعث سهولت بیشتر در تشکیل سازوکار ترک زایی و بزرگ تر شدن منطقه تغییرشکل در رأس شیار نمونه پلی پروپیلن می شود. وجود سازگارکننده در همین شرایط سبب می شود که تشکیل سازوکار ترک زایی دشوارتر و منطقه تغییرشکل در رأس شیار محدودتر از پلی پروپیلن خالص شود.

در سامانه اپوکسی، ذرات خاک رس به عنوان مراکز ابتدایی برای ایجاد نوارهای برشی عمل می کنند. به عبارت دیگر، این ذرات باعث سهولت در سازوکار سیلان برشی در سامانه اپوکسی می شوند. در سامانه پلی استیرن، ذرات خاک رس به عنوان مراکز ابتدایی برای ایجاد ترک زایی عمل می کنند و باعث تبدیل سازوکار ترک زایی از موضعی به توده ای می شوند. رفتار تغییرشکل این سامانه شبیه HIPS است. عامل هسته زایی ترک زاهای اضافی در این سامانه به احتمال زیاد جدایش لایه های خاک رس و ایجاد تمرکز تنش در اطراف توده های

## مراجع

- Schmidt H., New Type of Non-Crystalline Solids between Inorganic and Organic Materials, *J. Non-Crystal. Solid*, **73**, 681-691, 1985.
- Gloaguen J.M. and Lefebvre J.M., Plastic Deformation Behavior of Thermoplastic/Clay Nanocomposites, *Polymer*, **42**, 5841-5847, 2001.
- Siegel R.W., Chang S.K., Ash B.J., Stone J., Ajayan P.M., Doremus R.W., and Schadler L.S., Mechanical Behavior of Polymer and Ceramic Matrix Nanocomposites, *Scripta Mater.*, **44**, 2061-2064, 2001.
- Wetzel B., Rosso P., Hauptert F., and Friedrich K., Epoxy Nanocomposites - Fracture and Toughening Mechanisms, *Eng. Fracture Mechanic.*, **73**, 2375-2398, 2006.
- Gao G., Zhang J., Yang H., Zhou C., and Zhang H., Deformation Mechanism of Polystyrene Toughened with Sub-Micrometer Monodisperse Rubber Particles, *Polym. Int.*, **55**, 1215-1221, 2006.
- Lezak E., Bartczak Z., and Galeski A., Plastic Deformation Behavior of  $\beta$ -Phase Isotactic Polypropylene in Plane-Strain Compression at Room Temperature, *Polymer*, **47**, 8562-8574, 2006.
- Kornmann X., Linberg H., and Berglund L.A., Synthesis of Epoxy Nanocomposites: Influence of the Nature of the Clay on Structure, *Polymer*, **42**, 1303-1310, 2001.
- Xidas P.I. and Triantafyllidis K.S., Effect of the Type of Alkylammonium Ion Clay Modifier on the Structure and Thermal/Mechanical Properties of Glassy and Rubbery Epoxy-Clay Nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, **46**, 404-417, 2010.
- Zilg C., Mulhaupt R., and Finter J., Morphology and Toughness/Stiffness Balance on Nanocomposites Based Upon Anhydride-Cured Epoxy Resins and Layered Silicates, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 661-670, 1999.
- Khan S.U., Iqbal K., Munir A., and Kim J.K., Quasi-static and Impact Fracture Behaviors of CFRPs with Nanoclay-filled Epoxy Matrix, *Composites, Part A: Appl. Sci. Manufact.*, **42**, 253-264, 2011.
- Bagheri R. and Pearson R.A., Role of Blend Morphology in Rubber-Toughened Polymers, *J. Mater. Sci.*, **31**, 3945-3954, 1996.
- Giannakas An., Giannakas Ar., and Ladavos A., Preparation and Characterization of Polystyrene/Organolaponite Nanocomposites, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **51**, 1411-1415, 2012.
- Akbari B., Talebanfard S., and Hassan A., The Effect of the Structure of Clay and Clay Modifier on Polystyrene-Clay Nanocomposite Morphology: A Review, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **49**, 1433-1444, 2010.
- Olad A. and Hayasi M., A Comparative Study of Polystyrene/Layered Silicate Nanocomposites, Synthesized by Emulsion and Bulk Polymerization Methods, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **50**, 1487-1495, 2011.
- Wang Y., Chen F.B., Li Y.C., and Wu K.C., Melt Process of

- Polypropylene/Clay Nanocomposites Modified with Maleated Polypropylene Compatibilizers, *Composites: Part B*, **35**, 111-124, 2004.
16. Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., and Okada A., Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids, *Macromolecules*, **30**, 6333-6338, 1997.
  17. Reichert P., Nitz H., Klink S., Brandsch R., Thomann R., and Mülhaupt R., Poly(propylene)/Organoclay Nanocomposite Formation: Influence of Compatibilizer Functionality and Organoclay Modification, *Macromol. Mater. Eng.*, **275**, 8-17, 2000.
  18. Lan T., Kaviratna P.D., and Pinnavaia T.J., Epoxy Self - polymerization in Smectite Clay, *J. Phys. Chem. Solid.*, **57**, 1005-1010, 1996.
  19. Chin I.J., Thurn-Albercht T., Kim H.C., Russell T.P., and Wang J., On Exfoliation of Montmorillonite in Epoxy, *Polymer*, **42**, 5947-5952, 2001.
  20. Becker O., Varley R., and Simon G., Morphology, Thermal Relaxation and Mechanical Properties of Layered Silicate Nanocomposites based upon High-Functionality Epoxy Resins, *Polymer*, **43**, 4365-4373, 2002.
  21. Ranta D., Becker O., Krishnamurthy R., Simon G.P., and Varley R.J., Nanocomposites based on a Composition of Epoxy Resin, Hyperbranched Epoxy and a Layered Silicate, *Polymer*, **44**, 7449-7457, 2003.
  22. *Advances in Polymer Science*, Kausch H.H. (Ed.), Springer, Verlag Berlin Heidelberg, Germany, **52/53**, 1-56, 1983.
  23. *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers*, Scheirs J. and Priddy D. (Eds.), John Wiley and Sons, 633-663, 2003.
  24. Hertzberg R.W., *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, John Wiley, USA, 4th ed., 211-260, 1996.
  25. Zebarjad S.M., *Investigation of the Mechanisms of Deformation Behavior and Fracture in Polypropylene and Its Compounds*, PhD Thesis, Sharif University of Technology, 2003.