

Effect of Exfoliated Graphene Nanoplatelets on Rheological, Morphological, Mechanical and Thermal Properties of Immiscible Polypropylene/Polystyrene (PP/PS) Blends

Fatemeh Abbasi, Alireza Shojaei, and Samad Moemen Bellah*

Department of Process Modeling and Control, Faculty of Engineering,
Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 9 March 2016, accepted: 4 September 2016

ABSTRACT

Polyolefin/polystyrene blends, prepared by mechanical mixing, were immiscible blends having two-phase structure with weak interface. An improvement in compatibility of PP and PS led to their enhanced blend properties and applications. The aim of this study was to investigate the effect of exfoliated graphene nanoplatelets (xGnP) on the compatibility of PP/PS (80:20) blend by their rheological and mechanical behaviors. Samples of the blends were prepared using an internal mixer through simultaneous feeding of the components into the mixing chamber. The properties of blends were evaluated by rheometry, scanning electron microscopy (SEM), thermal gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and mechanical tests. Rheological results showed that addition of xGnP, led to an increase in storage modulus and complex viscosity, especially at low frequencies, probably due to the confinement of polymer chain motions. SEM observations on the morphology of blends revealed that increasing the xGnP content obviously reduced the domain diameter of the dispersed PS phase, indicating a good compatibilizing effect for xGnP. The addition of xGnP into the PP/PS blend increased the tensile modulus and decreased the elongation-at-break, resulting from the rigidity and intrinsic mechanical characteristics of the grapheme nanoplatelets. Crystallinity of the samples also increased with higher xGnP content, which could be assigned to the nucleating effect of graphene platelets. Moreover, thermal stability of the blends were improved by increasing the xGnP level because xGnP as an efficient compatibilizing agent with high thermal conductivity provided a more uniform heat distribution profile.

Keywords:

polymer blend,
graphene nanoplatelets,
rheology,
morphology,
mechanical properties,
crystallinity

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: s.moemen@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Abbasi F., Shojaei A.R., and Moemen Bellah S., Effect of Exfoliated Graphene Nanoplatelets on Rheological, Morphological, Mechanical and Thermal Properties of Immiscible Polypropylene/Polystyrene (PP/PS) Blends, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 477-487, 2017.

اثر نانوصفحه‌های گرافن ورقه‌ای شده بر رفتار رئولوژی، شکل‌شناسی، خواص مکانیکی و گرمایی آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر پلی‌پروپیلن-پلی‌استیرن

فاطمه عباسی، علیرضا شجاعی، صمد مومن بالله*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی، گروه مدل‌سازی و کنترل فرایند،

صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۴/۱۲/۱۹، پذیرش: ۱۳۹۵/۶/۱۴

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و نهم، شماره ۵،
صفحه ۴۸۷-۴۷۷، ۱۳۹۵
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

آمیخته‌های پلی‌اولفین-پلی‌استیرن همانند اکثر آمیخته‌های پلیمری امتزاج‌ناپذیر هستند و اختلاط فیزیکی آن‌ها ساختار دوفازی با سطح مشترک ضعیف را به وجود می‌آورد. در نتیجه این آمیخته‌ها خواص مکانیکی ضعیفی دارند. هدف اصلی این پژوهش، بررسی اثر نانوصفحه‌های گرافن ورقه‌ای شده (xGnP) روی سازگاری آمیخته‌های پلی‌پروپیلن-پلی‌استیرن (۸۰/۲۰، PP/PS) بود که با ارزیابی و مطالعه رفتار رئولوژی، شکل‌شناسی، خواص مکانیکی و گرمایی انجام شد. نتایج رئومتری نشان داد، مقادیر مدول ذخیره و گرانروی مختلط آمیخته خالص با افزودن ذرات گرافن، به‌ویژه در بسامدهای کم، افزایش می‌یابد. دلیل این افزایش می‌تواند کاهش تحرک زنجیرهای نانوکامپوزیت، به علت درهم‌گیری زنجیرها با صفحه‌های گرافن باشد. بررسی ساختار فازی تمام آمیخته‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) انجام شد. ریزنگارهای SEM از نانوکامپوزیت‌ها نشان داد، افزودن گرافن به آمیخته به کاهش ابعاد قطره‌های فاز پراکنده PS و نیز توزیع و پراکندگی بهتر آن در ماتریس PP منجر شده است. نتایج حاصل از خواص مکانیکی نشان داد، در نمونه‌های دارای گرافن مدول افزایش و ازدیاد طول تا پارگی کاهش می‌یابد. این آثار، به دلیل مشخصه‌های مکانیکی ذاتی و سختی نانوصفحه‌های گرافن با مدول بسیار زیاد و نیز ممانعت زیاد ذرات گرافن در برابر تحرک و گره‌خوردگی زنجیرهای پلیمری است. نمونه‌های حاوی ذرات گرافن، در مقایسه با آمیخته خالص قابلیت تبلور بیشتری نشان می‌دهند. این رفتار به اثر هسته‌گذاری نانوصفحه‌های گرافن نسبت داده شده است. افزون بر این، پایداری گرمایی آمیخته‌ها با افزایش مقدار گرافن بهبود یافت، زیرا نانوصفحه گرافن ورقه‌ای شده به‌عنوان عامل سازگارکننده مؤثر با رسانندگی گرمایی زیاد نیم‌رخ توزیع گرمای بسیار یکنواختی را فراهم می‌کند.

واژه‌های کلیدی

آمیخته پلیمری،
نانوصفحه‌های گرافن،
رئولوژی،
شکل‌شناسی،
خواص مکانیکی،
بلورینگی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

s.moemen@ippi.ac.ir

مقدمه

پلی‌پروپیلن (PP) از کاربردی‌ترین پلیمرها در میان پلی‌اولفین‌هاست که از اهمیت و جایگاه خاصی در صنایع مختلف برخوردار است. پلی‌پروپیلن قابلیت ازدیاد طول زیادی دارد، اما استحکام و سختی آن برای کاربری در صنایع پلاستیک کافی نیست. در مقابل، پلی‌استیرن (PS) پلیمر سفت و سخت، با مدول و استحکام زیاد است که می‌تواند برای تقویت خاصیت استحکام پلی‌پروپیلن استفاده شود. هر دوی این پلیمرها به‌طور گسترده نقش مهمی در صنعت پلیمر ایفا کرده و استفاده تجاری بسیاری دارند. با وجود این PP و PS، آمیخته‌های پلیمری امتزاج‌ناپذیر و ناسازگارند و آمیخته آن‌ها به دلیل برهم‌کنش بین‌سطحی کم خواص مکانیکی ضعیف دارد [۳-۱]. به‌طور کلی، در بیشتر موارد، اختلاط مذاب دو پلیمر به تولید آمیخته ضعیف و شکننده منجر می‌شود. زیرا، در این آمیخته‌ها وجود فاز پراکنده درون ماتریس و تشکیل سطح مشترک ضعیف موجب تمرکز تنش می‌شود [۴]. آمیخته‌های پلی‌پروپیلن-پلی‌استیرن نیز همانند اکثر آمیخته‌های سایر پلیمرها امتزاج‌ناپذیرند و اختلاط فیزیکی آن‌ها ساختار دوفازی با سطح مشترک ضعیف به‌وجود می‌آورد که به علت چسبندگی بین‌سطحی کم، خواص مکانیکی ضعیفی دارند. به همین دلیل، فرایند سازگارسازی در آمیخته‌های مزبور، برای حصول خواص مطلوب مکانیکی، امری اجتناب‌ناپذیر است. بنابراین، روش‌های مؤثر بسیاری برای توسعه سازگارسازی آمیخته‌های PP/PS به‌کار گرفته شد [۵-۸]. سازگارکننده‌های مختلف از قبیل اصلاح‌کننده‌های عامل‌دار شده، کولپلیمرهای قطعه‌ای و پیوندی SB (استیرن-بوتادی‌ان)، SBS (استیرن-بوتادی‌ان-استیرن) [۹]، SEBS (استیرن-اتیلن-بوتیلن-استیرن)، PP-g-PS (پلی‌پروپیلن-g-پلی‌استیرن)، PP-g-MAH (پلی‌پروپیلن-g-مالئیک‌انیدرید) و کولپلیمرهایی که به‌طور درجا حین فرایند اختلاط، بر مبنای واکنش شیمیایی از نوع فریدل-کرافتس روی سطح مشترک تولید می‌شوند، به‌طور گسترده در آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر استفاده می‌شوند [۱۰-۱۲]. سازگارکننده‌ها در سطح مشترک بین دو پلیمر قرار می‌گیرند و موجب افزایش چسبندگی بین فازها می‌شوند. این موضوع انتقال تنش از فاز ماتریس به فاز پراکنده را آسان‌تر می‌کند و اندازه قطره‌های فاز پراکنده را کاهش می‌دهد [۱۳، ۱۴]. با افزایش مقدار چسبندگی و تقویت سطح مشترک، خواص مکانیکی آمیخته‌های پلیمری مزبور به‌طور قابل توجهی بهبود می‌یابد.

در سال‌های اخیر، پژوهشگران به استفاده از نانوذرات به‌عنوان سازگارکننده برای انواع مختلف مخلوط پلیمرهای امتزاج‌ناپذیر، علاقه‌مند شده‌اند. افزودن نانوذرات به آمیخته‌های پلیمری می‌تواند

شکل‌شناسی آمیخته را اصلاح کند، زیرا هر دو پلیمر تمایل به جذب سطحی روی سطح نانوذرات دارند. این موضوع می‌تواند به نفوذ زنجیرهای پلیمری یک فاز به درون فاز مجاور به‌کمک تحرک نانوذرات منجر شود [۱۵-۱۸]. در این مطالعات، تغییرات شکل‌شناسی آمیخته‌ها ارزیابی و نشان داده شده است که با افزودن خاک‌رس اصلاح‌شده به آمیخته ناسازگار، ابعاد قطره‌های فاز پراکنده به‌شدت کاهش می‌یابد و توزیع همگنی پدیدار می‌شود. در واقع، خاک‌رس اصلاح‌شده به‌عنوان سازگارکننده در آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر عمل می‌کند [۱۹-۲۱].

آخرین خانواده از نانوذرات که به‌عنوان مواد افزودنی برای بهبود خواص پلیمر پیشنهاد شده است، نانوذرات گرافن است. گرافن صفحه‌ای به ضخامت یک اتم و متشکل از اتم‌های کربنی است که به شکل شش‌وجهی و با پیوندهای sp² به یکدیگر متصل هستند. به علت ساختار منحصر به‌فرد و خواصی نظیر استحکام مکانیکی زیاد، رسانندگی گرمایی بسیار زیاد، رسانایی الکتریکی و قابلیت انتقال بار عالی، این ماده و مشتقات آن در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه و علاقه دانشمندان و پژوهشگران قرار گرفته است. پژوهشگران اثر نانوذرات گرافن را بر خواص آمیخته‌های مختلف و همچنین اثر سازگارکنندگی آن‌ها را روی آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر بررسی کردند. نتایج این پژوهش‌ها نشان داد، با افزودن نانوصفحه‌های گرافن یا مشتقات آن به آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر، به دلیل افزایش مقدار چسبندگی و تقویت سطح مشترک با وجود گرافن، ابعاد قطره‌های فاز پراکنده، حتی با مقادیر بسیار کم گرافن به‌شدت کاهش پیدا کرده و توزیع همگنی از ذرات فاز پراکنده پدیدار می‌شود. در واقع، نانوذرات گرافن به‌عنوان سازگارکننده عمل می‌کنند و موجب بهبود قابل توجه خواص گرمایی و مکانیکی آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر می‌شوند [۲۲-۲۵].

اثر سازگارسازی گرافن اکسید روی آمیخته امتزاج‌ناپذیر پلی‌متیل‌متاکریلات-پلی‌استیرن (PMMA/PS) را Ye و همکاران [۲۶] بررسی کردند. مطالعه این پژوهشگران نشان داد، گرافن اکسید می‌تواند به سازگاری آمیخته امتزاج‌ناپذیر مزبور منجر شود و اثر سازگارسازی وابستگی دمایی دارد. اثر سازگارکنندگی گرافن اکسید بر آمیخته مزبور در نتیجه ماهیت دو محیط‌دوست آن است که قابلیت ایجاد برهم‌کنش قوی با زنجیرهای هر دو پلیمر را دارد. همچنین نتایج خواص گرمایی نشان داد، با افزایش دمای فرایند اختلاط، اثر سازگارسازی گرافن اکسید کاهش می‌یابد. دلیل وقوع این پدیده به کاهش گرمایی اکسید گرافن موجود در پلیمرها به‌طور درجا در اثر عملیات گرمایی است که صفحه‌های گرافن اکسید به صفحه‌های آبرگیز تبدیل می‌شوند.

به‌طور هم‌زمان انجام شد. مقدار لازم از نمونه‌های به‌دست آمده، با قالب‌گیری فشاری، به ورقه‌های مناسبی برای آزمون‌های رئومتر و کشش تبدیل شدند. قالب‌گیری در دمای 200°C زیر فشار 10 MPa به مدت 10 min زیر دستگاه پرس Toyoseiki, Mini Test Press ساخت ژاپن و با نیروی فشار 150 bar انجام شد. سپس، نمونه‌ها زیر فشار قالب تا دمای محیط خنک شدند.

بررسی خواص رئولوژی

رفتار رئولوژی و خواص گرانش‌کشسان خطی مذاب تمام نمونه‌ها با رئومتر دینامیکی مدل 4308 ساخت شرکت Zwick، در دمای 190°C و با هندسه صفحه‌های موازی با قطر 25 mm و فاصله صفحه‌های 1 mm اندازه‌گیری شد. آزمون پوشش بسامد از 0.04 rad/s تا 600 rad/s برای تمام نمونه‌ها انجام شد. برای قرار گرفتن پاسخ مواد در ناحیه گرانش‌کشسان خطی در تمام آزمون‌ها از مقدار کرنش 1% استفاده شد.

شکل‌شناسی

برای ارزیابی شکل‌شناسی و توزیع اندازه ذرات فاز پراکنده در آمیخته خالص و نانوکامپوزیت‌های آن میکروسکوپ الکترونی پوششی مدل Tescan VEGA-II به‌کار گرفته شد. بدین منظور، ابتدا تمام نمونه‌ها درون نیتروژن مایع شکسته شده و به مدت 48 h درون حلال تتراهیدروفوران قرار گرفتند تا فاز پراکنده PS خارج شود. سپس، نمونه‌ها به مدت 5 h درون گرم‌خانه خلأ در دمای 60°C ، برای استخراج حلال قرار داده شدند. پس از آن، سطوح شکست آن‌ها با لایه نازکی از طلا پوشش‌دهی شد تا رسانای الکتریکی شوند. نمونه‌ها در محل‌های مدنظر درون دستگاه قرار گرفته و عملیات پوشش الکترونی آغاز شد. الکترون‌ها به سطح نمونه برخورد کرده و پس از آن بازگشت تصویری از نمونه آغاز شد و تصاویر SEM از آن در بزرگ‌نمایی $2000\times$ تهیه شد. همچنین، با استفاده از نرم‌افزار Image J، تعداد 150 حفره در هر تصویر SEM شمارش و اندازه‌گیری شد. داده‌های به‌دست آمده براساس بزرگی دسته‌بندی و فراوانی در هر دسته شمارش شد تا توزیع اندازه ذرات پلی‌استیرین به‌دست آید.

آزمون خواص مکانیکی

آزمون ارزیابی خواص مکانیکی تمام نمونه‌ها با دستگاه آزمون کشش، مدل Instron 6025، مطابق استاندارد ASTM D-638، در دمای محیط و سرعت کشش 5 mm/min انجام شد. برای هر ترکیب، مقدار متوسط گزارش شده از حداقل پنج نمونه بوده است. نمونه‌های استفاده شده در آزمون کشش دمبلی شکل بودند.

اثر سازگارکنندگی نانوصفحه‌های PP-g-rGO (پلی‌پروپیلن-g-گرافن اکسید) روی آمیخته امتزاج‌ناپذیر PP/PS را You و همکاران [27] بررسی کردند. نانوصفحه‌های PP-g-rGO از پیوند زنجیرهای PP-g-MAH روی گروه عامل‌دار آمینی نانوصفحه‌های rGO تهیه شدند. نتایج شکل‌شناسی نشان داد، با افزودن فقط $1/5\%$ وزنی نانوصفحه‌های PP-g-rGO، ابعاد قطره‌های فاز پراکنده PS کاهش یافته و استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی آمیخته با وجود گرافن افزایش می‌یابد. نتایج این پژوهشگران نشان داد، نانوصفحه‌های PP-g-rGO می‌توانند به‌عنوان سازگارکننده، خواص نهایی آمیخته PP/PS را افزایش دهند. در پژوهش حاضر، اثر سازگارکنندگی نانوصفحه‌های گرافن روی آمیخته امتزاج‌ناپذیر PP/PS با بررسی اثر آن بر خواص مکانیکی، گرمایی، رئولوژی و ریزساختار آمیخته ارزیابی شد. همچنین، اثر افزودن مقادیر مختلف گرافن بررسی شد که نقش کلیدی در برهم‌کنش بین پلی‌پروپیلن و پلی‌استیرین و تمایل به کلوخه‌شدن ایفا می‌کند.

تجربی

مواد

پلی‌پروپیلن با چگالی 0.9 g/cm^3 و شاخص جریان مذاب $25\text{ g}/10\text{ min}$ (در دمای 230°C و $2/16\text{ kg}$) استفاده شده در این مطالعه از شرکت پتروشیمی اراک با نام تجاری Z30S PP بود. از پلی‌استیرین با چگالی 1.04 g/cm^3 و شاخص جریان مذاب $11\text{ g}/10\text{ min}$ (در دمای 200°C و 5 kg) تولید شرکت پتروشیمی تبریز با نام تجاری GPPS1540 استفاده شد. نانوصفحه‌های گرافن با نام تجاری xGNP® grade C با سطح مؤثر $750\text{ m}^2/\text{g}$ ، محصول شرکت XG Sciences، به‌عنوان نانوذرات در تهیه آمیخته‌های نانوکامپوزیت به‌کار گرفته شد. همچنین، از حلال تتراهیدروفوران (THF)، برای استخراج فاز پراکنده PS نیز استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه نمونه

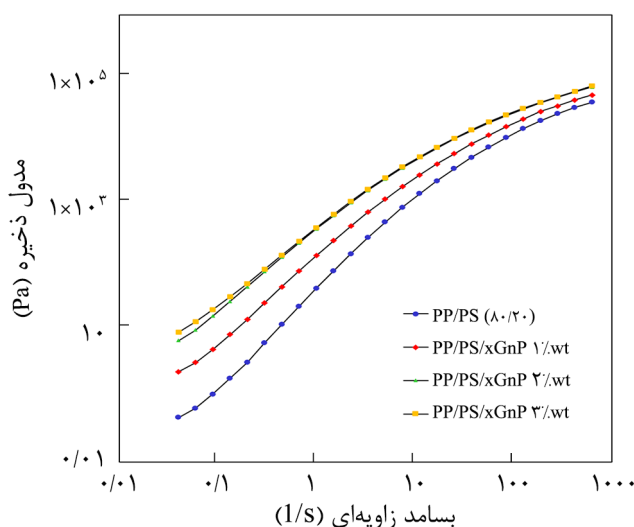
اختلاط مذاب تمام نمونه‌ها درون مخلوط‌کن داخلی ساخت شرکت Brabender در دمای 180°C با سرعت 60 rpm به مدت 10 min انجام شد. نسبت ترکیب درصد وزنی پلی‌پروپیلن به پلی‌استیرین در آمیخته‌ها 80 به 20 لحاظ شد. درصد گرافن آمیخته به کل فاز پلیمری در سه مقدار 1 ، 2 و 3% وزنی نسبت به آمیخته خالص اضافه شد. همچنین، فرایند اختلاط طی یک مرحله با خوراک‌دهی تمام اجزا

گرانروی مختلط (η^*) آمیخته خالص PP/PS و نانوکامپوزیت‌های PP/PS/xGnP را به‌عنوان تابعی از بسامد زاویه‌ای (ω) نشان می‌دهند. نتایج نشان می‌دهد، افزودن نانوصفحه‌های گرافن، به‌وضوح روی خواص رئولوژی آمیخته خالص اثر می‌گذارد. مدول ذخیره و گرانروی مختلط نانوکامپوزیت آمیخته، با افزایش مقادیر گرافن، به‌ویژه در بسامدهای کم افزایش می‌یابند. این رفتار در مدول ذخیره نشان می‌دهد، با افزودن نانوصفحه‌های گرافن به آمیخته PP/PS، مقدار سختی و استحکام مذاب افزایش می‌یابد که می‌تواند به اثر تقویت‌کنندگی گرافن نسبت داده شود، زیرا گرافن از سخت‌ترین موادی است که تاکنون شناخته شده است [۲۹].

افزون بر این، نانوصفحه‌های گرافن به دلیل مداخله در حرکت بخش‌های زنجیرهای پلیمری و درهم‌گیری با زنجیرها، می‌توانند موجب محدودکردن و کاهش تحرک زنجیرهای پلیمری شده و یک شبکه سه‌بعدی تشکیل دهند که در پی آن رفتار نسبتاً جامدگونه پدیدار می‌شود. این موضوع موجب افزایش مدول در محدوده بسامد کم پس از افزودن نانوصفحه‌های گرافن می‌شود. نتایج شکل‌های ۱ و ۲ به‌وضوح نشان می‌دهد، افزودن نانوصفحه‌های گرافن با ۳٪ وزنی به آمیخته، اثر بسیار کمی روی قابلیت کشسانی و گرانروی در مقایسه با آمیخته حاوی ۲٪ وزنی گرافن دارد. این موضوع نشان می‌دهد، آمیخته حاوی ۲٪ وزنی xGnP، برای ایفای نقش سازگارکنندگی آمیخته PP/PS کفایت می‌کند.

بررسی شکل‌شناسی

ریزننگار SEM مربوط به آمیخته خالص PP/PS و نانوکامپوزیت‌های



شکل ۱- مدول ذخیره آمیخته خالص و نانوکامپوزیت‌های آن با مقادیر مختلف نانوصفحه‌های گرافن.

تجزیه گرموزن‌سنجی (TGA)

تجزیه گرموزن‌سنجی برای بررسی پایداری گرمایی و اندازه‌گیری تغییرات وزن نمونه به‌عنوان تابعی از دما به‌کار می‌رود. در این مطالعه، دمای شروع تخریب ($T_{10\%}$)، دمای میانی تخریب ($T_{50\%}$) و دمای پایانی تخریب ($T_{90\%}$) به‌کمک آزمون TGA به‌دست می‌آید که معمولاً به دماهایی اطلاق می‌شود که در آن به ترتیب ۱۰، ۵۰ و ۹۰٪ وزنی از ماده تخریب می‌شود. وزن اولیه نمونه حدود ۵-۷ mg استفاده شد. آزمون روی نمونه‌ها با دستگاه Labsys TG ساخت شرکت SETARAM Instrumentation، از ۲۵°C تا ۶۰۰°C، سرعت گرمادهی ۲۰°C/min و در جو نیتروژن انجام شد.

گرماسنجی پوشی تفاضلی

رفتار ذوب و تبلور نمونه‌ها با گرماسنجی پوشی تفاضلی (DSC) به‌کمک دستگاه Labsys TG ساخت شرکت SETARAM Instrumentation، بررسی شد. در این مطالعه، برای اندازه‌گیری دمای ذوب (T_m)، گرمای ذوب (ΔH_m)، دمای تبلور (T_c)، گرمای تبلور (ΔH_c) و نیز محاسبه درصد بلورینگی (X_m)، از این دستگاه استفاده شد. وزن هر نمونه حدود ۵ mg بود. ابتدا نمونه‌ها از دمای ۲۵°C تا ۲۰۰°C گرمادهی شده و به مدت ۵ min در این دما نگهداری شدند تا تاریخچه گرمایی و تنش‌های آن‌ها از بین برود. سپس، برای ثبت رفتار تبلور تا دمای محیط خنک شدند و مجدداً تا دمای ۲۰۰°C، به منظور مطالعه رفتار ذوب آن‌ها گرم شدند. همه اندازه‌گیری‌ها در جو نیتروژن انجام شد. در تمام مراحل سرعت تغییرات دما ثابت و برابر با ۱۰°C/min بود. برای محاسبه درصد تبلور از معادله (۱) استفاده شد:

$$X = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{max} \times w} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، ΔH_m آنتالپی ذوب نرمال، ΔH_{max} آنتالپی ذوب پلی‌پروپیلن ۱۰۰٪ بلوری و w نیز درصد وزنی PP در مخلوط است. گرمای ذوب پلی‌پروپیلن ۱۰۰٪ بلوری برابر با ۲۰۹ J/g گزارش شده است [۲۸].

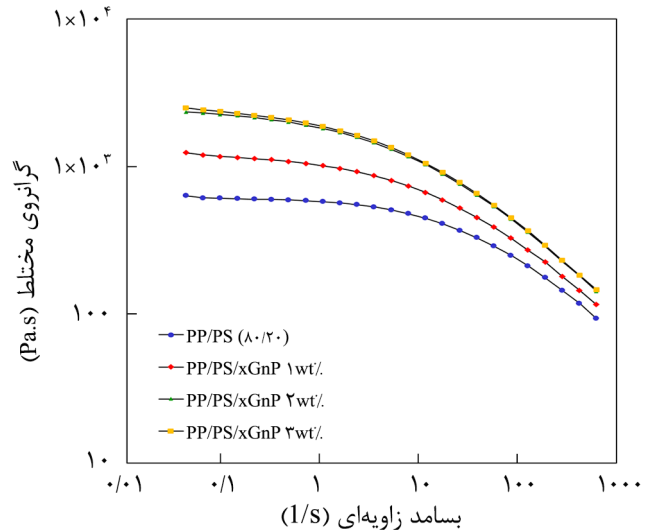
نتایج و بحث

خواص رئولوژی

برای بررسی اثر نانوصفحه‌های گرافن روی خواص رئولوژی آمیخته PP/PS، مقادیر مدول ذخیره و گرانروی مختلط نانوکامپوزیت آمیخته‌ها ارزیابی شد. شکل‌های ۱ و ۲ تغییرات مدول ذخیره (G') و

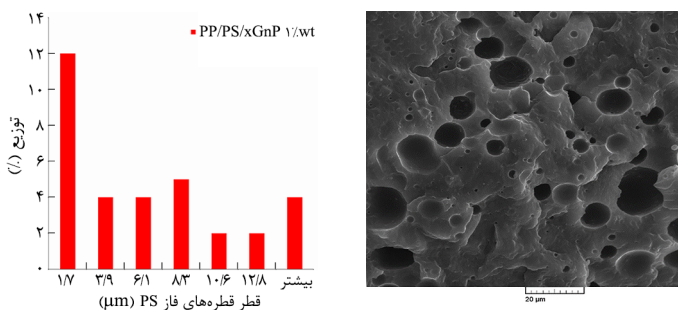
فاز پراکنده PS و توزیع نایک‌نواخت آن نشان‌دهنده چسبندگی بسیار ضعیف دوفاز در سطح مشترک آن‌هاست.

بررسی تصاویر نشان می‌دهد، با اضافه کردن xGnP به آمیخته خالص، اندازه ذرات فاز پراکنده کاهش می‌یابد و توزیع و پراکندگی قطره‌های PS در مقایسه با آمیخته خالص بهتر می‌شود. به‌ویژه هنگامی که غلظت نانوصفحه‌های گرافن در آمیخته به ۲ و ۳٪ وزنی می‌رسد که در شکل ۳-ج و ۳-د به‌وضوح قابل مشاهده است. متوسط اندازه ذرات فاز پلی‌استیرن در نمونه‌های PP/PS خالص و حاوی ۱، ۲، ۳٪ وزنی گرافن به ترتیب ۷/۹ و ۵/۱ و ۴/۷ و ۳/۸ μm است. نانوصفحه‌های گرافن می‌توانند با قرارگیری در سطح مشترک آمیخته و تقویت آن، موجب کاهش کشش بین‌سطحی و افزایش برهم‌کنش بین‌سطحی بین فازهای PP و PS شده و موجب انتقال تنش مؤثر از ماتریس به فاز پراکنده شوند که در پی آن اندازه قطره‌های فاز پراکنده و به‌هم‌پیوستگی آن‌ها کاهش می‌یابد. به‌نظر می‌رسد، نانوصفحه‌های گرافن اثر قابل توجهی روی ابعاد و توزیع فاز پراکنده PS دارند و نقش مثبتی در سازگارکنندگی آمیخته PP/PS ایفا می‌کنند. زبری بیشتر سطوح حفره‌ها در شکل‌های ۳-ج و ۳-د و وجود ذرات در این حفره‌ها را می‌توان به علت وجود گرافن در سطح مشترک دو فاز دانست که این موضوع می‌تواند تأییدی بر نتایج رئولوژی به‌دست آمده نیز باشد.

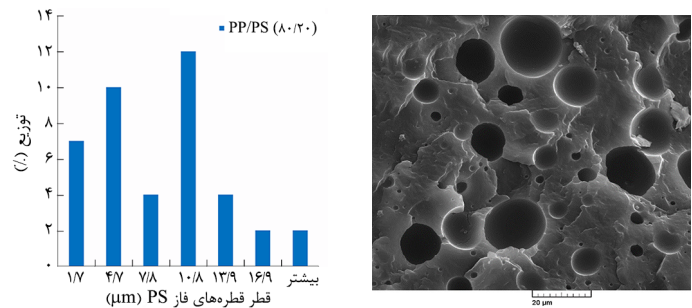


شکل ۲- گرانروی مختلط آمیخته خالص و نانوکامپوزیت‌های آن با مقادیر مختلف نانوصفحه‌های گرافن.

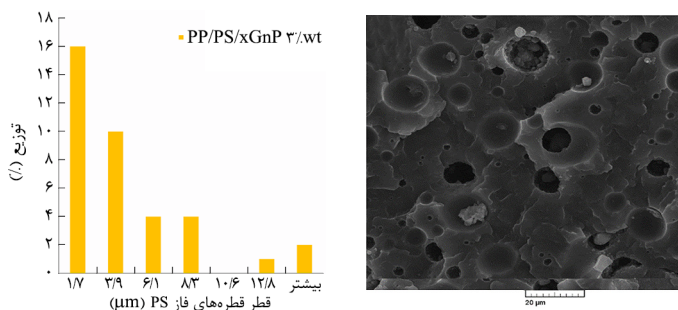
شامل نانوصفحه‌های گرافن، در شکل ۳ نشان داده شده است. در این تصاویر، حفره‌های با رنگ تیره نشان‌دهنده موقعیت ذرات فاز پراکنده PS استخراج شده با حلال THF، در ماتریس PP است. سطح شکست آمیخته سازگار نشده PP/PS نمایانگر ساختار دوفازی و شکل‌شناسی ماتریس-پراکنده در آمیخته مزبور بوده که ابعاد بزرگ



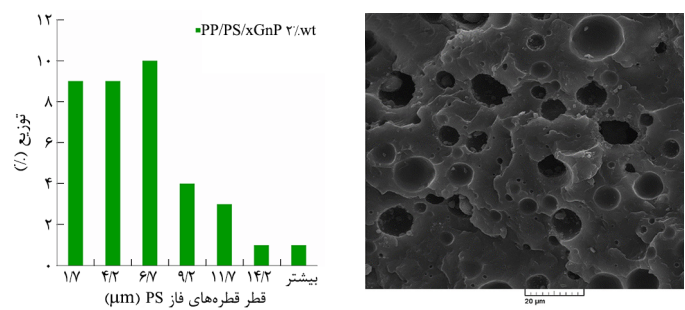
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۳- ریزنگار SEM: (الف) آمیخته خالص PP/PS، (ب) PP/PS/xGnP ۱wt%، (ج) PP/PS/xGnP ۲wt% و (د) PP/PS/xGnP ۳wt% و نمودارهای توزیع قطر قطره‌های فاز پراکنده PS.

جدول ۱- خواص مکانیکی آمیخته خالص و نانوکامپوزیت‌ها.

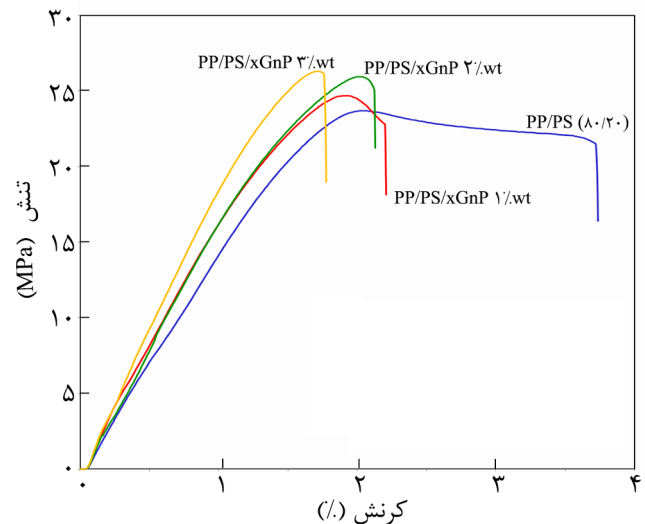
افزایش طول تا پارگی (mm/mm)	مدول (MPa)	نمونه
۳/۷	۲۳/۴۵	PP/PS
۲/۲	۲۵/۵۱	PP/PS/xGnP ۱/wt
۲/۰	۲۷/۰۶	PP/PS/xGnP ۲/wt
۱/۷	۲۷/۵۲	PP/PS/xGnP ۳/wt

پارگی شده که در نهایت موجب می‌شود، رفتار نمونه‌ها به حالت شکننده تبدیل شود. همچنین، هنگام افزودن گرافن به آمیخته‌های PP/PS، لایه‌های گرافن بین زنجیره‌های پلیمری قرار می‌گیرند و موجب لغزش زنجیرها و کاهش گره‌خوردگی زنجیرها شده و استحکام نمونه را کاهش می‌دهند. نتیجه دیگر کاهش تحرک و گره‌خوردگی زنجیرها و ممانعت از آرایش‌یافتگی زنجیره‌های پلیمری در جهت نیروی اعمال شده در مجاورت گرافن است که این موضوع نیز موجب کاهش استحکام می‌شود. افزایش سختی نمونه‌ها در نتیجه وجود نانوذرات و شکل‌گیری برخی خلل و فرج‌های بسیار کوچک اطراف نانوذرات در طول آزمون کشش که می‌توانند به‌عنوان نقاط تمرکز تنش عمل کنند، در نهایت به ایجاد پاسخ شکننده طی انجام آزمون کشش نیز منجر می‌شوند [۳۰].

تجزیه گرماوزن‌سنجی

از روش‌های بررسی پایداری گرمایی پلیمرهای حاوی گرافن، تجزیه گرماوزن‌سنجی و مشتق آن است. نتایج حاصل از دمانگاشت کاهش وزن آمیخته خالص PP/PS و نانوکامپوزیت‌های آن در **جدول ۲**، **شکل ۵** و **۶** نشان داده شده است. در جدول ۲، دماهای $T_{۱۰\%}$ ، $T_{۵۰\%}$ و $T_{۹۰\%}$ و وزن مواد باقی‌مانده در دمای ۶۰۰°C آمده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دما تخریب گرمایی نانوکامپوزیت‌های PP/PS/xGnP در مقایسه با آمیخته خالص، تا حدی به تأخیر افتاده است و هر سه نانوکامپوزیت دمای تخریب



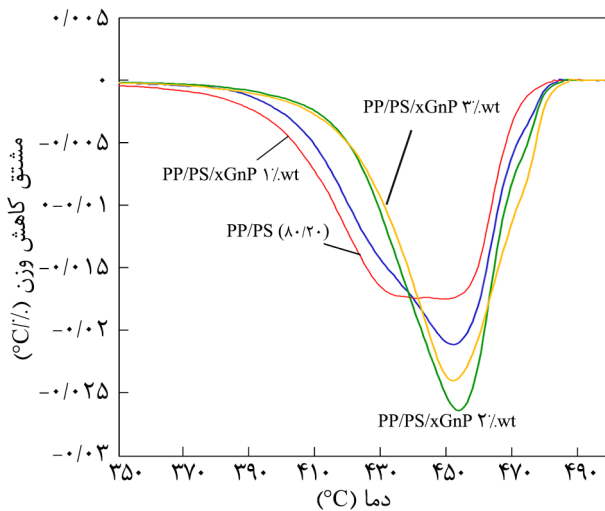
شکل ۴- نمودارهای تنش-کرنش آمیخته خالص PP/PS و نانوکامپوزیت‌های آمیخته PP/PS/xGnP با مقادیر مختلف گرافن.

خواص مکانیکی

برای بررسی اثر افزودن نانوصفحه‌های گرافن بر خواص مکانیکی آمیخته PP/PS، آزمون کشش یک‌جهتی روی تمام نمونه‌ها انجام شد که نتایج حاصل از منحنی‌های تنش-کرنش در **شکل ۴** و **جدول ۱** آمده است. همان‌طور که مشهود است، در تمام نمونه‌های حاوی گرافن، مدول و تنش تسلیم در مقایسه با آمیخته خالص PP/PS، افزایش می‌یابد که می‌تواند به دلیل سختی زیاد نانوصفحه‌های گرافن باشد. همچنین مشاهده می‌شود، افزودن نانوصفحه‌های گرافن به آمیخته پلیمری PP/PS، به‌طور قابل ملاحظه‌ای به کاهش ازدیاد طول کشش منجر شده و رفتار مکانیکی آمیخته از حالت چقرمه و انعطاف‌پذیر به حالت شکننده تبدیل شده که مقدار این تغییرات با ازدیاد مقادیر گرافن افزایش یافته است. این تغییرات در خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های آمیخته PP/PS نشان می‌دهد، نانوذرات گرافن به دلیل داشتن نسبت منظر زیاد، موجب ممانعت زیادی در برابر انعطاف‌پذیری و تحرک زنجیره‌های پلیمری می‌شوند. کاهش تحرک زنجیرها باعث کاهش قابل توجهی در مقدار ازدیاد طول تا

جدول ۲- نتایج آزمون TGA برای آمیخته خالص و نانوکامپوزیت‌ها.

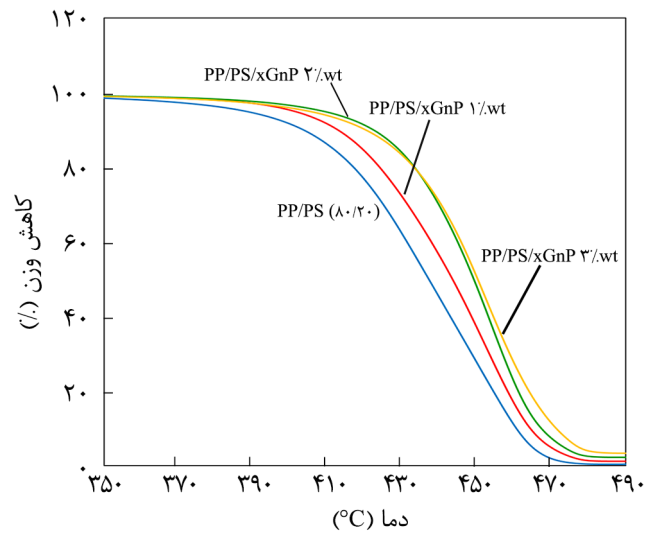
وزن ماده باقی‌مانده در دمای ۶۰۰°C (%)	$T_{۹۰\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{۵۰\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{۱۰\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	نمونه
۰/۳	۴۶۰/۰	۴۳۶/۶	۴۰۳/۳	PP/PS (۸۰/۲۰)
۱/۳	۴۶۴/۱	۴۴۳/۳	۴۱۲/۵	PP/PS/xGnP ۱/wt
۲/۳	۴۶۶/۶	۴۴۹/۱	۴۲۱/۶	PP/PS/xGnP ۲/wt
۳/۳	۴۷۰/۸	۴۵۰/۰	۴۲۰/۰	PP/PS/xGnP ۳/wt



شکل ۶- دمانگاشت DTG آمیخته خالص PP/PS و نانوکامپوزیت‌های آمیخته PP/PS/xGnP با مقادیر مختلف گرافن.

مساحت زیر پیک تبلور (ΔH_c) و درصد تبلور (X_m) در جدول ۳ و شکل‌های ۷ و ۸ آمده است. هوموپلیمر PP پلیمر نیمه‌بلوری با مقدار دامنه بلوری نسبتاً زیاد و دمای تبلور زیاد بوده، در حالی که PS ماده‌ای بی‌شکل است. همان‌طور که دمانگاشت‌های DSC نمونه‌ها در شکل ۷ و نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد، برای آمیخته خالص PP/PS هنگام سرمایش یک پیک تبلور مشاهده می‌شود که مقدار این پیک تبلور ناهم‌دما با افزودن ۱٪ وزنی نانوذرات گرافن به آمیخته خالص، افزایش می‌یابد. دلیل اصلی این پدیده، افزایش سرعت هسته‌گذاری و تبلور به‌وسیله نانوصفحه‌های گرافن است. در واقع وجود نانوذرات گرافن به هسته‌گذاری کارآمدتر و افزایش دمای تبلور در ماتریس پلی‌پروپیلن منجر می‌شود.

شکل ۸ دمانگاشت‌های مرحله گرمادهی مجدد نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با محاسبه درصد تبلور از روی منحنی ذوب در این بخش مشخص می‌شود که با اضافه کردن ۱٪ وزنی گرافن، درصد تبلور به دلیل اثر هسته‌گذاری نانوذرات گرافن، کمی افزایش می‌یابد. با وجود این همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار گرافن



شکل ۵- دمانگاشت TGA آمیخته خالص PP/PS و نانوکامپوزیت‌های آمیخته PP/PS/xGnP با مقادیر مختلف گرافن.

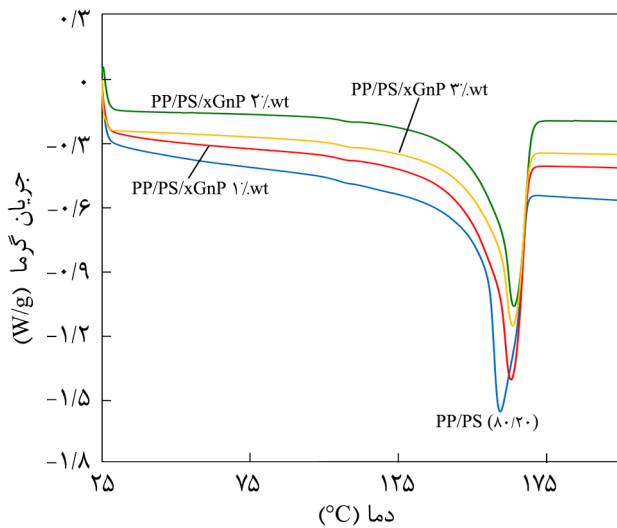
بیشتری نشان می‌دهد. همچنین پایداری گرمایی آن‌ها با افزایش مقادیر نانوصفحه‌های گرافن در دماهای بیشتر افزایش می‌یابد. نتایج در شکل‌های ۵ و ۶ نشان می‌دهند، آمیخته خالص دارای پیک تخریب پهنی است و با افزودن نانوذرات گرافن پیک تخریب تیزتر شده و به دماهای بیشتر منتقل می‌شود. این پدیده افزایش پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌ها، را می‌توان به اثر سازگارکنندگی xGnP نسبت داد. نانوصفحه‌های گرافن موجب پایداری شکل‌شناسی فازی شده و برهم‌کنش بین‌سطحی آمیخته را بهبود می‌بخشند. نتایج مربوط به نتایج حاصل از مطالعات رئولوژی و شکل‌شناسی را تأیید می‌کنند. همچنین، درصد وزنی ماده باقی‌مانده در نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با آمیخته خالص، با افزایش غلظت گرافن افزایش می‌یابد.

رفتار تبلور ناهم‌دما

مطالعه اثر نانوذرات گرافن بر خواص ذوب و تبلور ناهم‌دمای آمیخته PP/PS، با استفاده از دستگاه DSC انجام شد. نتایج DSC شامل دمای ذوب (T_m)، مساحت پیک ذوب (ΔH_m)، دمای پیک گرمای تبلور (T_c)،

جدول ۳- نتایج آزمون DSC برای آمیخته خالص و نانوکامپوزیت‌ها.

نمونه	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
PP/PS	۱۵۹/۲	۱۱۳/۱	۸۳/۰	۸۱/۲	۵۰/۱
PP/PS/xGnP ۱٪wt	۱۶۲/۹	۱۲۲/۶	۸۵/۷	۸۲/۶	۵۱/۷
PP/PS/xGnP ۲٪wt	۱۶۴/۰	۱۲۲/۸	۷۳/۷	۷۱/۸	۴۴/۵
PP/PS/xGnP ۳٪wt	۱۶۳/۵	۱۲۳/۴	۶۷/۲	۶۶/۹	۴۰/۵

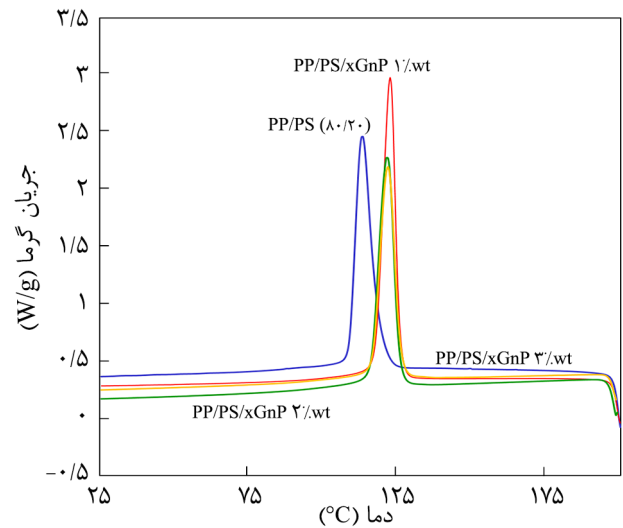


شکل ۸- دمانگاشت DSC، منحنی‌های گرمایش مجدد نمونه‌ها.

به دلیل کاهش تحرک زنجیرها و درهم‌گیری آن‌ها با صفحه‌های گرافن، باعث افزایش مدول به‌ویژه در محدوده بسامدهای کم شد. ریزنگارهای SEM از نانوکامپوزیت‌ها، کاهش ابعاد قطره‌های فاز پراکنده PS و توزیع و پراکندگی بهتر آن‌ها را در ماتریس PP در مجاورت نانوذرات گرافن نشان داد. نتایج آزمون خواص مکانیکی نشان داد، در نمونه‌های دارای گرافن مدول افزایش و ازدیاد طول تا پارگی کاهش می‌یابد. افزایش مدول به دلیل سختی زیاد نانوذرات گرافن است. همچنین، به دلیل زیاد بودن نسبت منظر نانوصفحه‌های گرافن و قرارگرفتن این صفحه‌ها بین زنجیرهای پلیمری، تحرک و گره‌خوردگی زنجیرها کاهش می‌یابد و بین آن‌ها لغزش روی می‌دهد که در پی آن انعطاف‌پذیری زنجیرها کاهش می‌یابد و رفتار نمونه‌ها از حالت چقرمه به حالت شکننده تبدیل می‌شود. پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌ها با مقادیر مختلف گرافن، نسبت به آمیخته خالص افزایش یافت. نانوکامپوزیت حاوی ۱٪ وزنی نانوغرافن، قابلیت تبلور بیشتری در مقایسه با آمیخته خالص نشان داد که این رفتار به افزایش سرعت هسته‌گذاری به‌وسیله نانوصفحه‌های گرافن نسبت داده شده است.

مراجع

1. Adonjic G., Musil V., and Smit I., Compatibilization of Polypropylene/Polystyrene Blends with Poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) Block Copolymer, *J. Polym. Sci.*, **69**, 2625-2639, 1998.
2. Macaubas P.H.P. and Demarquette N.R., Morphologies and Interfacial Tensions of Immiscible Polypropylene/Polystyrene



شکل ۷- دمانگاشت DSC، منحنی‌های سرمایش نمونه‌ها.

به ۲ و ۳٪ وزنی، مقدار دمای تبلور به مقدار جزئی افزایش یافته و مقدار درصد تبلور کاهش می‌یابد. زیرا، قرار گرفتن زنجیرهای پلیمری در مجاورت صفحه‌های گرافن و برهم‌کنش با گرافن تحرک زنجیرها را کم کرده و از جاگیری آن‌ها در ساختار بلوری ممانعت می‌کند. این موضوع می‌تواند به تجمع و کلوخه‌شدن نانوذرات گرافن در غلظت‌های بیشتر مربوط باشد. نکته دیگر در این نتایج، افزایش مقادیر ΔH_m و ΔH_c در نانوکامپوزیت با ۱٪ وزنی گرافن، در مقایسه با آمیخته خالص است که نشان‌دهنده نقش گرافن در افزایش سرعت تبلور PP است.

نتیجه‌گیری

برای بهبود سازگارسازی و خواص آمیخته امتزاج‌ناپذیر PP/PS، از نانوصفحه‌های گرافن استفاده شد. خواص رئولوژی، شکل‌شناسی، مکانیکی و گرمایی آمیخته خالص و نانوکامپوزیت‌های آن مطالعه شد. نتایج رئومتری نشان داد، اضافه‌شدن ذرات گرافن به آمیخته خالص،

Blends Modified with Triblock Copolymers, *Polymer*, **42**, 2543-2554, 2001.

3. Waldman W.R. and Paoli M.A., Photodegradation of Polypropylene/Polystyrene Blends: Styrene-Butadiene-Styrene Compatibilisation Effect, *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 273-280, 2008.

4. Zhao X., Huang Y., Kong M., Yang Q., and Li G., Retarded Stress and Morphology Relaxation of Deformed Polymer Blends in the Presence of a Triblock Copolymer, *RSC Adv.*, **4**, 59302-59309, 2014.
5. Caporaso L., Iudici N., and Oliva L., Synthesis of Well-Defined Polypropylene-graft-Polystyrene and Relationship Between Structure and the Ability to Compatibilize the Polymeric Blends, *Macromolecules*, **38**, 4894-4900, 2005.
6. Halimatudahliana A., Ismail H., and Nasir M., Morphological Studies of Uncompatibilized and Compatibilized Polystyrene/ Polypropylene Blend, *Polym. Test.*, **21**, 263-267, 2002.
7. Brostow W., Grguric T.H., Olea-Mejia O., Rek V., and Unni J., Polypropylene + Polystyrene Blends with a Compatibilizer. Part I. Morphology and Thermophysical Propertie, *e-Polymers*, 033, 2008.
8. Wang L., Tan H., Gong J., and Tang T., Relationship Between Branch Length and the Compatibilizing Effect of Polypropylene-g-polystyrene Graft Copolymer on Polypropylene/Polystyrene Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 2014.
9. Ranjbar M., Sabetzadeh M., Arefazar A., Bakhshandeh G.R., and Ranjbar A., Nanoclay Effect on the Flow and Thermal Properties of PP/SEBS-g-MA Blend, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 385-394, 2005.
10. Parameswaranpillai J., Joseph G., Chellappan R.V., Zahakariah A.K., and Hameed N., The Effect of Polypropylene-Graft-Maleic Anhydride on the Morphology and Dynamic Mechanical Properties of Polypropylene/Polystyrene Blends, *J. Polym. Res.*, **22**, 1-11, 2015.
11. Diaz M.F., Barbosa S.E., and Capiati N.J., Improvement of Mechanical Properties for PP/PS Blends by In Situ Compatibilization, *Polymer*, **46**, 6096-6101, 2005.
12. Guo Zh., Tong Li., and Fang Zh., In Situ Compatibilization of Polystyrene/Polyolefin Elastomer Blends by the Friedel-Crafts Alkylation Reaction, *Polym. Int.*, **54**, 1647-1652, 2005.
13. Abasi F., Tavakoli A., and Razavi Aghjeh M.K., Rheology, Morphology and Mechanical Properties of Reactive Compatibilized Polypropylene/Polystyrene (PP/PS) Blends via Friedel-Crafts Alkylation Reaction in the Presence of Clay, *J. Vinyl Add. Technol.*, DOI. 10.1002/vnl.21522, 2015.
14. Mohammadian S., Ghasemi I., and Oromiehie A.R., Crystallization Behavior of PA6 in ABS/PA6 Blends Prepared by In Situ Polymerization and Compatibilization Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **22**, 469-482, 2010.
15. Zhu Y., Ma H., Tong Li., and Fang Zh., Cutting Effect of Organoclay Platelets in Compatibilizing Immiscible Polypropylene/Polystyrene Blends, *J. Zhejiang University Sci. A*, **9**, 1614-1620, 2008.
16. Cho S., Hong J.S., Lee S.J., Ahn K.H., Covas J.A., and Maia J.M., Morphology and Rheology of Polypropylene/Polystyrene/ Clay Nanocomposites in Batch and Continuous Melt Mixing Processes, *Macromol. Mater. Eng.*, **296**, 341-348, 2011.
17. Salehiyan R., Yoo Y., Choi W.J., and Hyun K., Characterization of Morphologies of Compatibilized Polypropylene/Polystyrene Blends with Nanoparticles via Nonlinear Rheological Properties from FT-Rheology, *Macromolecules*, **47**, 4066-4076, 2014.
18. Haji Abdolrasouli M., Nazockdast H., Mir Mohamad Sadeghi G., and Kaschta J., Morphology Development, Melt Linear Viscoelastic Properties and Crystallinity of Polyactide/ Polyethylene/Organoclay Blend Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 132, 2015.
19. Krishnan A.K., Sunitha Gerorge T., Anjana R., Joseph N., and Geroge KE., Effect of Modified Kaolin Clays on the Mechanical Properties of Polypropylene/Polystyrene Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 1409-1415, 2013.
20. Ebadi-Dehghani H., Khonakdar H.A., Brikani M., and Jafari S.H., Experimental and Theoretical Analyses of Mechanical Properties of PP/PLA/Clay Nanocomposites, *Composites: Part B*, **69**, 133-144, 2015.
21. Entezam M., Khonakdar H.A., and Yousefi A.A., Nanoclay Localization Effect on Melt Rheological Behavior and Microstructure of PP/PET Blend, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 57-72, 2013.
22. Manafi P., Ghasemi I., Karabi M., and Manafi M., Crystallization and Morphology of Nanocomposites Based on Poly(lactic acid)/Graphene Nanoplatelets: Effect of Nanoparticles Functionalization, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 383-394, 2015.
23. Cao Y., Zhang J., Feng J., and Wu P., Compatibilization of Immiscible Polymer Blends Using Graphene Oxide Sheets, *ACS Nano.*, **5**, 5920-5927, 2011.
24. Yang J., Feng Ch., Dai J., Zhang N., Huang T., and Wang Y., Compatibilization of Immiscible Nylon 6/Poly(vinylidene fluoride) Blends Using Graphene Oxides, *Polym Int.*, **62**, 1085-1093, 2013.
25. Manafi P., Ghasemi I., Karabi M., Azizi H., and Manafi M., Crystallization and Morphology of Nanocomposites Based

- on Poly(lactic acid)/Graphene Nanoplatelets: Effect of Nanoparticles Functionalization, *Iran. J. Polym. Sci.*, **27**, 385-394, 2005.
26. Ye Sh., Cao Y., Feng J., and Wu P., Temperature-dependent Compatibilizing Effect of Graphene Oxide as a Compatibilizer for Immiscible Polymer Blends, *RSC Adv.*, **3**, 7987-7995, 2013.
27. You F., Wang D., Li X., Liu M., Dang Zh., and Hu G., Synthesis of Polypropylene-Grafted Graphene and Its Compatibilization Effect on Polypropylene/Polystyrene Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, DOI: 10.1002/app.40455, 2014.
28. An J., Jeon G., and Jeong Y., Preparation and Properties of Polypropylene Nanocomposites Reinforced with Exfoliated Graphene, *Fiber Polym.*, **13**, 507-514, 2012.
29. Milani M., Gonz'alez D., Quijada R., Basso N., Cerrada M., Azambuja D., and Galland G, *Compos. Sci. Technol.*, **84**, 1-7, 2013.
30. Ghadami A., Ehsani M., and Khonakdar H.A., Interrelationship of Thermal and Mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate)/Poly(ethylene 2,6-naphthalate)/Graphene Nanocomposites, *J. Vinyl Add. Technol.*, DOI: 10.1002/vnl.21498, 2015