

Nanoclay Effect on the Flow and Thermal Properties of PP/SEBS-*g*-MA Blend

Mostafa Ranjbar^{*1}, Maryam Sabetzadeh², Ahmad Arefazar³,
Gholam Reza Bakhshandeh⁴, and Aazam Ranjbar⁵

1. Parsian Branch, Islamic Azad University, Postal Code: 79771-65193, Parsian, Iran

2. Fasa Branch, Islamic Azad University, Postal Code: 74617-89818, Fasa, Iran

3. Polymer Engineering and Colour Technology Department, Amirkabir University of Technology,
P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

4. Department of Rubber Engineering, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical
Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

5. Motahhareh High School, Postal Code: 74816-96465, Darab, Iran

Received 16 March 2013, accepted 28 August 2013

ABSTRACT

The effect of nanoclay (Cloisite® 15A) was studied in relation to the flow behavior, mechanical and thermal properties of polypropylene/maleic anhydride-*g*-(styrene-ethylene-butylene-styrene) triblock copolymer (PP/SEBS(15%)-*g*-MA) blend. In this regard, the composites based on the blend and various amounts of nanoclay (1, 3, 5 wt%) were melt compounded using an internal mixer at the temperature of 190°C, rotor speed of 75 rpm for 12 min. The prepared samples were compression molded in a hot-press machine under the conditions of 190°C, 31 MPa pressure for 9 min to obtain the sheets in various thicknesses. The sheets were then cooled to ambient temperature with cooling water at the rate of 1.5°C.s⁻¹. X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) were used to study the structure and morphology of the samples. In addition, the mechanical and thermal properties were determined by standard methods. The results of X-ray diffraction and transmission electron photographs confirmed both exfoliated and intercalated structures in the prepared samples. There were balanced strength/toughness properties in all the prepared nanocomposites by addition of both SEBS-*g*-MA and clay simultaneously. The measurement of rheological properties showed that as the shear rate increased, the apparent viscosity of the samples decreased (shear thinning behavior). Gradual increase in incorporation of nanoclay also decreased the melt flow index (MFI) values. In addition, increases in nanoclay content had an insignificant effect on the thermal behavior and in that respect there were slight increases in degree of crystallinity, heat deflection temperature (HDT) as well as Vicat softening point by slight increase in temperature.

Keywords:

nanoclay,
polypropylene,
SEBS-*g*-MA copolymer,
flow behavior,
thermal properties

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mostafaranjbar@gmail.com

چکیده

واژه‌های کلیدی

خاک‌رس،

پلی پروپیلن،

کوپلیمر SEBS-g-MA،

رفتار جریان،

خواص گرمایی

اثر نانو خاک‌رس بر خواص جریان و گرمایی آمیخته پلی پروپیلن - کوپلیمر (استیرن - اتیلن - بوتیلن - استیرن) پیوندخورده با مالئیک انیدرید

مصطفی رنجبر^{۱*}، مریم ثابت‌زاده^۲، احمد عارف‌آذر^۳، غلامرضا بخشنده^۴، اعظم رنجبر^۵

۱- پارسیان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد پارسیان، کدپستی ۷۹۷۷۱-۶۵۱۹۳

۲- فسا، دانشگاه آزاد اسلامی واحد فسا، کدپستی ۷۴۶۱۷-۸۹۸۱۸

۳- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، صندوق پستی ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

۴- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه فرایند و مهندسی لاستیک، صندوق پستی ۱۴۹۷۵-۱۱۲

۵- داراب، هنرستان مطهره، کدپستی ۷۴۸۱۶-۹۶۴۶۵

دریافت: ۹۱/۱۲/۲۶، پذیرش: ۹۲/۶/۶

هدف از این پژوهش، بررسی اثر نانو خاک‌رس کلویزیت 15A بر رفتار جریان و خواص مکانیکی و گرمایی آمیخته پلی پروپیلن - ۱۵٪ وزنی کوپلیمر (استیرن - اتیلن - بوتیلن - استیرن) پیوندخورده با مالئیک انیدرید (SEBS-g-MA) است. بدین منظور، کامپوزیت‌هایی بر پایه این آمیخته و مقادیر مختلف خاک‌رس (۱، ۳ و ۵٪ وزنی) با استفاده از مخلوط‌کن داخلی در دمای ۱۹۰°C و سرعت چرخش ۷۵ rpm به مدت ۱۲ min به حالت مذاب تهیه شدند. سپس، نمونه‌هایی با ابعاد مورد نیاز برای آزمون‌های مختلف با استفاده از پرس گرم قالب‌گیری شدند. از آزمون‌های پراش پرتو X (XRD) و میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) برای بررسی ساختار و شکل‌شناسی نمونه‌ها استفاده شد. همچنین رفتار جریان، خواص مکانیکی و گرمایی همه نمونه‌های تهیه شده با استفاده از روش‌های استاندارد بررسی شد. نتایج آزمون‌های پراش پرتو X و میکروسکوپی الکترونی عبوری، تشکیل نانو کامپوزیت‌هایی با ساختارهای پراکنشی ورقه‌ای و بین‌لایه‌ای را تأیید می‌کند. در همه نانو کامپوزیت‌های تهیه شده، تعادل بین استحکام و چقرمگی با افزودن هم‌زمان کوپلیمر (SEBS-g-MA) و نانوذرات خاک‌رس وجود دارد. نتایج اندازه‌گیری خواص رئولوژیکی نیز نشان می‌دهد، با افزایش سرعت برش، گرانشی ظاهری همه نمونه‌ها کاهش می‌یابد (رفتار نازک‌شدن برشی). افزودن نانوذرات خاک‌رس به آمیخته و افزایش مقدار آن، شاخص جریان مذاب (MFI) نمونه‌ها را کاهش داده است. افزون بر این، وجود خاک‌رس و افزایش مقدار آن اثر کمی بر خواص گرمایی داشته و با افزایش کم دما، در درصد بلورینگی، دمای انحراف گرمایی و نیز دمای نرم‌شدگی و یکات نمونه‌ها افزایش کمی حاصل شده است.

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mostafaranjbar@gmail.com

مقدمه

در سال‌های اخیر، تهیه و شناسایی نانوکامپوزیت‌های آلی - معدنی توجه محافل علمی و صنعتی بسیاری را به خود جلب کرده است. در میان نانوکامپوزیت‌های بررسی شده، سامانه‌های پلیمر - خاکرس (سیلیکات لایه‌ای) به دلیل قابلیت آنها برای نشان دادن خواص هم‌افزایی حتی با وجود مقادیر کم خاکرس (برای مثال ۵-۳٪ وزنی)، کاربردهای صنعتی بسیار زیادی را به خود اختصاص داده‌اند [۱]. این خواص افزایش‌یافته شامل استحکام کششی - خمشی، دمای انحراف گرمایی (HDT)، پایداری گرمایی، مقاومت در برابر اشتعال و خاصیت عبورناپذیری نسبت به پلیمر خالص و کامپوزیت‌های معمولی است که می‌تواند به آثار هم‌افزایی قوی بین پلیمر و صفحه‌های سیلیکاتی در مقیاس مولکولی یا نانومتری مربوط باشد [۲،۳].

مونت‌موریلونیت (MMT) متداول‌ترین سیلیکات لایه‌ای است که در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمر - خاکرس استفاده می‌شود. به‌کارگیری این نانوکاکرس برای تولید نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلیمرهای غیرقطبی به دلیل ماهیت آبدوست آن مشکل است.

برای استفاده یک پلیمر غیرقطبی به عنوان ماتریس در تهیه این نانوکامپوزیت‌ها، اصلاح سطح مونت‌موریلونیت با مواد سطح‌فعال آلی (مانند کاتیون آلکیل آمونیوم) لازم است. در این حالت به ماده تهیه شده، مونت‌موریلونیت آلی اصلاح شده (O-MMT) گفته می‌شود. افزودن مواد سطح فعال آلی، فضای بین‌لایه‌ای مونت‌موریلونیت را افزایش می‌دهد و اثر آنتالپی مثبت را برای اختلاط ایجاد می‌کند [۱،۴].

پلی پروپیلن (PP) پلیمری گرمانرم و نیمه‌بلوری است که به دلیل فرایندپذیری آسان، در دسترس بودن و قیمت کم آن به‌طور گسترده در بسیاری از کاربردهای علمی، صنعتی و نیز کاربردهای روزانه استفاده می‌شود [۵]. با وجود این، به دلیل مقاومت به ضربه نسبتاً کم به‌ویژه در دماهای کم، کاربرد آن به عنوان ماده گرمانرم مهندسی تا اندازه‌ای محدود شده است. اختلاط PP با یک الاستومر گرمانرم (TPE) و تهیه مخلوط آنها می‌تواند روش مفیدی برای بهبود مقاومت به ضربه و کارایی پلی پروپیلن باشد، اما هم‌زمان استحکام و سفتی PP کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، افزودن نانوکاکرس می‌تواند استحکام و سفتی لازم را برآورده سازد، اما منجر به کاهش استحکام ضربه‌ای می‌شود [۶]. تعادل بین استحکام و چقرمگی PP می‌تواند با کنترل هم‌زمان مقدار الاستومر و خاکرس به‌دست آید [۷].

الاستومرهای گرمانرم انواع خاصی از پلیمرها یا مخلوط‌های پلیمری هستند که خواص اصلی الاستومرهای معمولی (مدول کم و مقاومت به ضربه عالی) و ویژگی‌های فرایندی (فرایندپذیری مطلوب) مواد گرمانرم را دارند. کوپلیمرهایی مانند استیرن - اتیلن - بوتیلن -

استیرن (SEBS)، لاستیک اتیلن - پروپیلن (EPR)، اتیلن - پروپیلن - دی‌ان مونومر (EPDM) و استیرن - ایزوپرن - استیرن (SIS) از انواع الاستومرهای گرمانرمی هستند که به‌طور متداول در ترکیب با پلی پروپیلن استفاده می‌شوند. در این میان، SEBS با داشتن خواص مکانیکی و گرمایی مناسب مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۸-۱۰]. اما، به دلیل ناسازگاری ماتریس PP-SEBS و خاکرس ممکن است، برخی خواص کاهش یابد. برای بهبود سازگاری و افزایش چسبندگی بین سطحی دو فاز، استفاده از کوپلیمر SEBS عامل‌دار شده با مالئیک انیدرید (SEBS-g-MA) ضروری به‌نظر می‌رسد [۱۱].

به تازگی پژوهش‌های بسیاری روی نانوکامپوزیت‌های پلیمر - خاکرس چقرمه شده با الاستومرهای گرمانرم انجام شده است. اما، گزارش‌های کمی درباره نانوکامپوزیت‌های پلی پروپیلن/کوپلیمر SEBS-g-MA - خاکرس وجود دارد [۷،۱۲،۱۳]. به‌نظر می‌رسد، رقابت بین استحکام و چقرمگی نانوکامپوزیت‌های پلی پروپیلن چقرمه شده با کوپلیمر SEBS-g-MA به‌وضوح بحث نشده است. در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های PP/SEBS-g-MA حاوی مقادیر مختلف نانوکاکرس، با خواص متعادل مکانیکی (استحکام - چقرمگی) تهیه شده است. اثر مقدار نانوکاکرس بر خواص جریان و گرمایی این نمونه‌ها نیز مدنظر قرار گرفته است.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از هموپلیمر پلی پروپیلن، تولید شده در شرکت پتروشیمی بندر امام با نام تجاری PY0400 استفاده شد. همچنین، کوپلیمر سه‌جزئی استیرن - اتیلن - بوتیلن - استیرن پیوندخورده با مالئیک انیدرید (SEBS-g-MA) با نام تجاری KratonTM FG1901X محصول شرکت Shell آمریکا استفاده شد.

نانوذرات سیلیکاتی استفاده شده نیز مونت‌موریلونیت آلی اصلاح شده با نام تجاری کلویزیت 15A (Cloisite[®] 15A) محصول شرکت آمریکایی Southern Clay بود. افزون بر این، برای جلوگیری از تخریب گرمایی PP حین عملیات اختلاط به مقدار بسیار کمی از پایدارکننده گرمایی با نام تجاری Irganox[®] 1010 محصول شرکت Ciba Specialty Chemicals استفاده شد.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، مخلوط‌کن داخلی برابندر نوع PL2200 برای

ریز ساختار و شکل‌شناسی نمونه‌ها

برای بررسی ریزساختار نمونه‌های تهیه شده و تعیین نحوه پراکنش نانوذرات خاک رس در ماتریس PP/SEBS-g-MA از آزمون‌های پراش پرتو X (XRD) و میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد.

برای انجام آزمون XRD، مولد پرتو X در ولتاژ شتاب‌دهنده 40 kV و جریان 40 mA تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض تابش پرتو با طول موج 0.154 nm قرار گرفتند. پرتوهای بازتابشی از نمونه‌ها در دمای محیط و در محدوده زاویه 2θ برابر 10-1° با سرعت 1°C/min جمع‌آوری و نمودار مربوط به آنها رسم شد.

برای تأیید ساختارهای نانوکامپوزیتی به‌دست آمده از میکروسکوپی الکترونی عبوری نیز استفاده شد. تصاویر میکروسکوپی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری در ولتاژ 200 kV به‌دست آمد. برای انجام آزمون میکروسکوپی، برش‌های بسیار نازک از نمونه‌ها در شرایط سرمایی تهیه شد.

اندازه‌گیری خواص مکانیکی نمونه‌ها

خواص کششی از قبیل استحکام کششی نهایی، ازدیاد طول تا پارگی و مدول یانگ نمونه‌های تهیه شده مطابق استاندارد ASTM D 638 با استفاده از دستگاه کشش‌سنج مجهز به وزنه 10 kN اندازه‌گیری شدند. نمونه‌های دمبلی‌شکل از ورقه‌های قالب‌گیری شده به روش فشاری بریده شد و با سرعت کشش 10 mm/min در دمای محیط در آزمون کشش قرار گرفتند. برای هر فرمول‌بندی، 5 نمونه زیرکشش قرار گرفت و مقادیر متوسط آنها گزارش شد.

آزمون استحکام ضربه‌ای ایزود نیز مطابق استاندارد ASTM D 256 با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری استحکام ضربه‌ای روی نمونه‌های شکاف‌دار انجام شد. برای هر ترکیب پنج اندازه‌گیری انجام و مقادیر متوسط آنها گزارش شد.

تهیه نانوکامپوزیت‌ها، پرس هیدرولیک Toyoseiki نوع MP-S برای تهیه نمونه به منظور انجام آزمون‌ها، پراش‌سنج پرتو X Phillips (XRD) نوع X-Pert و میکروسکوپ الکترونی عبوری Phillips (TEM) نوع CM200 برای بررسی ریزساختار و شکل‌شناسی نمونه‌ها استفاده شد.

دستگاه کشش‌سنج Gotech نوع Servo control برای اندازه‌گیری خواص کششی، دستگاه اندازه‌گیری استحکام ضربه‌ای ایزود Zwick's HIT نوع 5.5J، دستگاه اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب Karg نوع MeltFloW@on plus، رئومتر موینن Göttert® نوع Rheograph25 برای اندازه‌گیری گرانیروی ظاهری نمونه‌ها، گرماسنج پوششی تفاضلی Perkin Elmer (DSC) نوع Pyris1 برای بررسی رفتار گرمایی آمیخته‌ها و نیز دستگاه Atsfaar نوع HDT-Vicat Analyzer برای اندازه‌گیری دمای انحراف گرمایی (HDT) و دمای نرم‌شدگی ویکات (VSP) به‌کار گرفته شد.

روش‌ها

تهیه نانوکامپوزیت‌ها

کامپوزیت‌های مختلفی از PP، 15٪ وزنی SEBS-g-MA [13] و نیز مقادیر مختلفی از نانواکرس (1، 3 و 5٪ وزنی) با استفاده از مخلوط‌کن داخلی با حجم 300 mL در دمای 190°C و سرعت چرخش روتور 75 rpm به مدت 12 min به حالت مذاب مخلوط شدند. سپس، آمیخته‌های تهیه شده از محفظه دستگاه خارج و تا دمای محیط سرد شدند.

فرمول‌بندی نمونه‌های تهیه شده در جدول 1 آمده است. برای انجام آزمون‌های مختلف، ورقه‌هایی با ضخامت‌های مختلف مطابق استاندارد ASTM D 4703 با استفاده از دستگاه پرس داغ در دمای 190°C و فشار 31 MPa به مدت 9 min تهیه شدند. پس از آن، ورقه‌های تهیه شده با استفاده از سامانه خنک‌کننده دستگاه با سرعت 1/5°C/min تا دمای محیط سرد شدند.

جدول 1- فرمول‌بندی نمونه‌های تهیه شده.

مقدار Irganox®1010 (wt %)	مقدار Clisite®15A (wt %)	مقدار SEBS-g-MA (wt %)	مقدار PP (wt %)	کد نمونه
0/5	-	15	85	شاهد
0/5	1	15	85	1
0/5	3	15	85	2
0/5	5	15	85	3

* بر اساس 100 گرم وزن آمیخته PP + SEBS-g-MA.

بررسی خواص جریان

رفتار جریان نمونه‌های تهیه شده به وسیله دستگاه‌های MFI و رئومتر موین بررسی شد. شاخص جریان مذاب نمونه‌ها با روش استاندارد ASTM D 1238 در دمای 230°C و زیر بار $2/16 \text{ kg}$ اندازه‌گیری شد. متوسط ۶ برش برای هر نمونه در یک زمان ثابت برای محاسبه مقادیر MFI به شکل $\text{g}/10\text{min}$ استفاده شد.

اندازه‌گیری گرانیوی ظاهری نمونه‌ها نیز با استفاده از رئومتر موین انجام شد. قطعات کوچک برش خورده از هر نمونه به درون محفظه دستگاه منتقل و سپس به کمک پیستون فشرده شدند تا مذاب در خروجی دستگاه ظاهر شود. سرعت برش $(\dot{\gamma})$ و تنش برشی (τ) با استفاده از روش‌های استاندارد محاسبه شدند. برای بررسی خواص جریان نمونه‌ها، آزمون رئولوژی در دمای 190°C انجام شد که محدوده دمای فرایند را در برمی‌گیرد.

معادله قانون توانی، $\tau = k(\dot{\gamma})^n$ برای به دست آوردن داده‌های گرانیوی ذاتی بر حسب سرعت برش به کار رفته است $([\eta = k(\dot{\gamma})^{n-1}])$. پارامترهای k و n به ترتیب شاخص پایداری و توان سرعت برش در قانون توانی هستند. این معادله، رفتار بسیاری از پلیمرها را در محدوده تنش برشی و سرعت برش مناسب توجیه می‌کند.

مطالعه خواص گرمایی

رفتارهای بلورینگی و ذوب همه نمونه‌ها به وسیله گرماسنج پویشی تفاضلی بررسی شد. اندازه‌گیری‌ها در جو نیتروژن و سرعت جریان 50 mL/min انجام و کالیبره کردن دستگاه با ایندیم و نقره انجام شد. مقدار 7 mg از هر نمونه از دمای 25°C تا 230°C با سرعت گرمادهی 10°C/min گرم و به مدت 5 min نگه داشته شد تا تاریخچه گرمایی پیشین طی فرایند از بین برود. سپس، نمونه‌ها با همان سرعت تا دمای 25°C سرد و مجدداً به مدت 5 min در این دما قرار داده شدند. در نهایت، گرمایش نمونه‌ها از 25°C تا 230°C با همان سرعت انجام شد. دمانگاشت‌های بلورینگی و ذوب به ترتیب از مراحل سرمایش و گرمایش دوم به دست آمد. دمای ذوب (T_m) و دمای بلورینگی (T_c) از دمانگاشت‌های DSC معین شدند. درصد بلورینگی $(X_c\%)$ نیز با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد:

$$X_c \% = \frac{\Delta H_f(\text{PP})}{\Delta H_f^0(\text{PP})} \times \frac{1}{W_{\text{pp}}} \times 100 \quad (1)$$

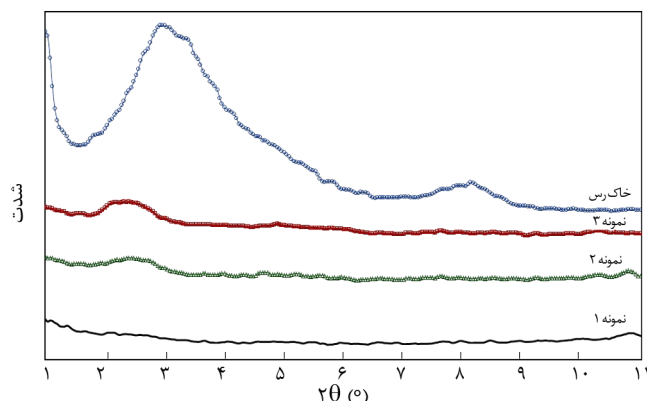
که در آن $\Delta H_f(\text{PP})$ گرمای ذوب PP در مخلوط PP/SEBS-g-MA و $\Delta H_f^0(\text{PP})$ گرمای ذوب PP، 100% بلوری و به مقدار $209/2 \text{ J/g}$ است. همچنین، W_{pp} جزء وزنی PP است.

دمای انحراف گرمایی و دمای نرم‌شدگی ویکات همه نمونه‌ها به استفاده از روش‌های استاندارد معین شد. آزمون HDT به روش خمشی سه نقطه‌ای مطابق استاندارد ASTM D 647 در سرعت گرمادهی 2°C/min و تنش 1 MPa انجام شد. در این آزمون دمایی که در آن نمونه به مقدار $0/566 \text{ mm}$ از مقدار اولیه خود منحرف می‌شود، به عنوان دمای نرم‌شدگی ویکات گزارش شد. این آزمون زیر نیروی 50 N و مطابق با استاندارد ASTM D 1525 انجام شد.

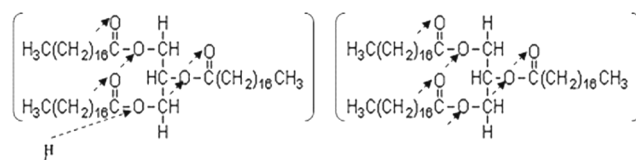
نتایج و بحث

بررسی ریز ساختار و شکل‌شناسی نمونه‌ها

شکل ۱ الگوهای پراش پرتو X (XRD) نمونه‌های تهیه شده را در مقایسه با نانو خاک کرس کلویزیت 15A نشان می‌دهد. در این شکل، پیک پراش مشخصی برای نانو خاک کرس در 2θ برابر $2/88^{\circ}$ مشاهده می‌شود که مطابق با معادله Bragg $(d = n\lambda/2\sin(\theta))$ متناسب با فاصله $3/06 \text{ nm}$ است. برای همه نمونه‌ها صرف‌نظر از مقدار خاک کرس، موقعیت این پیک به زاویه‌های کوچک‌تر انتقال یافته و بنابراین فاصله بین لایه‌های آن افزایش یافته است. این نتایج به وضوح نشان می‌دهد، زنجیرهای پلیمری به دلیل اثر سازگارکنندگی MA به درون لایه‌های خاک کرس نفوذ کرده و صفحه‌های آنها را از هم جدا کرده است. از آنجا که زنجیرهای درشت مولکول غیرقطبی PP به سختی می‌توانند درون لایه‌های خاک کرس آلی اصلاح شده نفوذ کنند، گروه عاملی قطبی MA پیوندخورده روی پیکره SEBS برای نفوذ زنجیرهای پلیمری به فضای بین‌لایه‌ای خاک کرس آلی مفید است [۱۳].



شکل ۱- الگوهای پراش پرتو X (XRD) نمونه‌های تهیه شده در مقایسه با نانو خاک کرس.



طرح ۱- گروه‌های تالوی هیدروژن دار شده در ساختار نانو خاک رس کلویزیت 15A.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM): (الف) نمونه ۱، (ب) نمونه ۲ و (ج) نمونه ۳.

باید توجه شود که اتم‌های اکسیژن در حلقه مالیک انیدرید می‌توانند به گروه‌های تالوی هیدروژن دار شده در کلویزیت 15A (طرح ۱)، به وسیله کشش الکتروستاتیکی که پیوند هیدروژنی قوی بین آنها ایجاد می‌کند، وصل شوند. این مسئله می‌تواند به فرایند لایه‌ای شدن صفحه‌های نانو خاک رس و پراکندگی آن در ماتریس پلیمری کمک کند [۱۴].

در شکل ۱ مشاهده می‌شود، شدت پیک پراش در نمونه‌ها با افزایش مقدار خاک رس افزایش یافته است. در واقع اختلاف در شدت پیک‌ها به تفکیک نانو خاک رس مربوط است، به طوری که نمونه ۱ نسبت به نمونه‌های ۲ و ۳ تفکیک ذرات بهتری نشان داده و پیک پراش آن پهن تر شده است که نشان دهنده ایجاد ساختار پراکنشی ورقه‌ای در این نمونه است. همچنین، می‌توان ساختار بین‌لایه‌ای بسیار خوب همراه با درجه نسبتاً مطلوبی از پراکنش ورقه‌ای را برای نمونه‌های ۲ و ۳ در نظر گرفت [۱۳].

برای تأیید نتایج XRD، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نیز از همه نمونه‌ها تهیه شد تا نحوه پراکندگی ذرات خاک رس در ماتریس پلیمری مشخص شود. شکل ۲- الف تصویر TEM مربوط به نمونه ۱ را نشان می‌دهد که در آن تفکیک خوبی از نانوذرات در ماتریس به دست آمده است. در شکل ۲- ب نیز تصویر TEM نمونه ۲ آمده است که ساختار بین‌لایه‌ای بسیار خوب با درجه مطلوبی از پراکنش ورقه‌ای دارد. این تصویر به خوبی با نتایج XRD مربوط مطابقت دارد.

شکل ۲- ج نیز تصویر TEM نمونه ۳ است و همان‌طور که قبلاً در الگوهای XRD مشاهده شد، ساختار بین‌لایه‌ای را نشان می‌دهد. در این شکل‌ها، بخش‌های کاملاً روشن نمایانگر وجود پلی پروپیلن به عنوان فاز پیوسته است که الکترون از آن عبور می‌کند و لکه‌های مشاهده شده نیز فاز پراکنده SEBS-g-MA است. به جز این دو ناحیه، نواحی دیگری نیز در تصویر مشخص هستند. نواحی کاملاً تیره که نشان دهنده لایه‌های تجمع یافته‌اند و نواحی سایه روشن که نمایانگر صفحه‌های سیلیکاتی از هم گسیخته‌اند. نحوه پراکندگی و توزیع نانوذرات خاک رس در ماتریس PP/SEBS-g-MA خواص کششی

جدول ۲- خواص کششی و مقاومت ضربه ایزود نمونه‌ها.

کد نمونه	استحکام کششی نهایی (MPa)*	مدول کششی (MPa)*	ازدیاد طول تا پارگی (%)*	استحکام ضربه‌ای ایزود (kJ/m ²)*
پلی پروپیلن	۲۶/۳ ± ۰/۵۵	۶۴۰ ± ۴۲/۱۵	۱۶ ± ۱/۱	۵/۳۷ ± ۱/۲۰
شاهد	۲۳/۸ ± ۰/۵۳	۵۴۴ ± ۳۱/۶۱	۴۵ ± ۳/۱۳	۱۵/۰۴ ± ۱/۵۷
نمونه ۱	۲۴/۹ ± ۰/۵۴	۵۶۰ ± ۳۲/۹۳	۴۲ ± ۲/۶۴	۱۳/۰۰ ± ۱/۴۵
نمونه ۲	۲۵/۷ ± ۰/۴۸	۵۷۲ ± ۳۴/۹۰	۳۸ ± ۱/۸۲	۱۱/۸۴ ± ۱/۳۵
نمونه ۳	۲۶/۵ ± ۰/۵۰	۵۹۶ ± ۳۵/۵۶	۳۶ ± ۱/۲۵	۱۱/۰۱ ± ۱/۳۵

* انحراف استاندارد برای حداقل پنج اندازه‌گیری.

نمونه‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد که در بخش بررسی خواص مکانیکی به آن اشاره می‌شود.

خواص مکانیکی

نتایج خواص مکانیکی (استحکام کششی نهایی، مدول کششی، ازدیاد طول تا پارگی و استحکام ضربه‌ای ایزود) نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در مقایسه با نمونه شاهد در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، افزودن ۱۵٪ وزنی SEBS-g-MA به پلی پروپیلن و تهیه آمیخته PP/SEBS-g-MA (نمونه شاهد) منجر به کاهش استحکام کششی نهایی پلی پروپیلن شده است. علت آن می‌تواند ماهیت لاستیکی SEBS-g-MA باشد که استحکام کششی و مدول کششی کمتری نسبت به پلی پروپیلن دارد. اما در مقابل نانوکامپوزیت‌ها، استحکام کششی بیشتری نسبت به نمونه شاهد نشان داده‌اند، به‌طوری که با افزایش مقدار نانوذرات استحکام کششی نهایی به‌طور پیوسته افزایش می‌یابد. افزایش مشاهده شده می‌تواند به دلیل اثر تقویت‌کنندگی صفحه‌های خاک رس با نسبت منظر زیاد باشد [۱۵، ۱۶]. دلیل دیگر، پراکنش نسبتاً خوب نانوذرات در ماتریس PP/SEBS-g-MA است که در بخش ساختار و شکل‌شناسی به آن اشاره شد.

افزایش مشاهده شده در مدول کششی نانوکامپوزیت‌ها با افزایش مقدار خاک رس نیز می‌تواند به دلیل اثر تقویت‌کنندگی و سفتی

لایه‌های سیلیکاتی، ریزساختار، نسبت منظر و مساحت سطح زیاد لایه‌های سیلیکاتی و اثر محدودکنندگی این لایه‌ها روی تحرک مولکولی زنجیرهای پلیمری به دلیل برهم‌کنش قوی بین زنجیرهای مولکولی پلیمر و سطح سیلیکات باشد [۱۷].

کاهش ازدیاد طول تا پارگی و استحکام ضربه‌ای در نانوکامپوزیت‌های پلیمری نسبت به پلیمرهای خالص متداول است [۱۸]. با وجود این، افزودن خاک رس به ماتریس پلیمری PP/SEBS-g-MA منجر به کاهش غیر چشمگیر این خواص شده است. علت کاهش مشاهده شده می‌تواند کم شدن تحرک زنجیرهای پلیمری به دلیل وجود ذرات خاک رس باشد. افزون بر این، هر لایه سیلیکاتی می‌تواند به عنوان نقاط تمرکز تنش یا شروع‌کننده شکاف و ترک در نمونه‌ها عمل کند و در نتیجه ازدیاد طول تا پارگی و استحکام ضربه‌ای را کاهش دهد [۱۹].

از داده‌های خواص مکانیکی می‌توان نتیجه گرفت، با وجود کاهش استحکام و مدول کششی در اثر وجود SEBS-g-MA در آمیخته‌های PP/SEBS-g-MA، اثر نانوذرات بر بهبود استحکام و سفتی در این آمیخته‌ها مثبت و غالب بوده و تعادلی مکانیکی در نمونه‌ها ایجاد شده است.

خواص جریان

تغییر در مقادیر MFI نمونه‌های تهیه شده بر حسب مقدار خاک رس در جدول ۳ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار

جدول ۳- شاخص جریان مذاب و مقادیر ثابت n و k معادله قانون توانی و ضریب همبستگی (R²) برای نمونه‌های تهیه شده.

کد نمونه	شاخص جریان مذاب (g/10min)	n	k (kPa)	ضریب همبستگی (R ²)
شاهد	۳/۲۸	۰/۵۷۲	۱/۴۸	۰/۹۹۵
۱	۳/۱۱	۰/۴۷۶	۷/۹	۰/۹۹۰
۲	۲/۸۹	۰/۴۵۴	۴۲/۶	۰/۹۵۵
۳	۲/۷۹	۰/۳۹۲	۷۴/۴	۰/۹۲۵

جریان مذاب دارد [۲۱]. به نظر می‌رسد، گروه‌های مالئیک انیدرید در فاز لاستیکی SEBS-g-MA به دلیل دارا بودن قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی با گروه‌های هیدروکسیل سیلیکات، به عنوان عامل افزایش دهنده تحرک پذیری زنجیرها عمل می‌کنند و گرانیروی ظاهری آنها را کاهش می‌دهند. اما، در این مورد اثر پرکنندگی ذرات خاک رس غالب است و گرانیروی ظاهری افزایش می‌یابد.

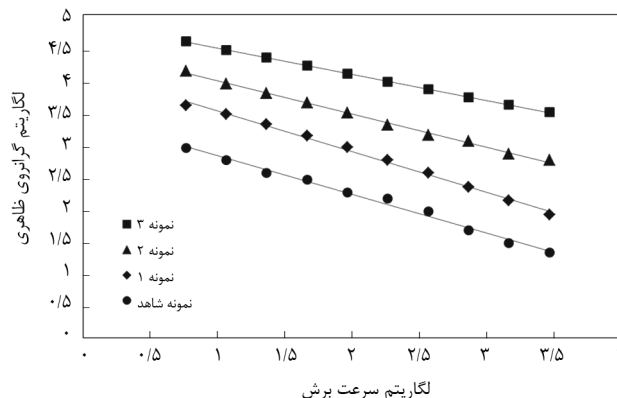
نانوکامپوزیت‌های PP/SEBS-g-MA رفتار قانون توانی نشان می‌دهند. مقادیر n و k معادله قانون توانی (از رگرسیون خطی) و نیز ضریب همبستگی (R^2) برای همه نمونه‌های تهیه شده در جدول ۳ آمده است. افزایش در مقدار خاک رس منجر به کاهش n و افزایش k نمونه‌ها شده است. افزون بر این، همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، مقادیر n برای همه نمونه‌ها کوچک‌تر از واحد است که نشان‌دهنده رفتار شبه پلاستیک آنهاست. اعتقاد بر این است که بین لایه‌ای شدن ذرات مقدار n را کاهش می‌دهد [۲۲]. همچنین، با افزایش مقدار خاک رس، مقدار k افزایش می‌یابد که به تغییرات گرانیروی مربوط است.

خواص گرمایی

مطالعه DSC

دمای ذوب (T_m)، دمای بلورینگی (T_c) و نیز درصد بلورینگی (X_c) همه نمونه‌های تهیه شده در جدول ۴ آمده است. شکل ۴ - الف و ۴ - ب به ترتیب دمانگاشت‌های سرمایش و گرمایش نمونه‌های نانوکامپوزیتی و نیز نمونه شاهد را نشان می‌دهد. در شکل ۴ و جدول ۴ مشاهده می‌شود که وجود خاک رس و افزایش مقدار آن اثر کمی بر رفتار بلورینگی و ذوب نمونه‌ها داشته است، به‌طوری که افزایش چشمگیری در T_c و X_c دیده نمی‌شود.

نتایج به‌دست آمده، فعالیت هسته‌زایی نامحسوسی از نانوذرات خاک رس را در ماتریس PP/SEBS-g-MA نشان می‌دهد. اعتقاد بر این است که این افزایش نامحسوس بلورینگی در نمونه‌ها ممکن است، تنها به دلیل اثر سفت‌کنندگی ذرات خاک رس باشد که منجر به تحرک کم بخش‌های مولکولی ماتریس پلیمری می‌شود. با وجود



شکل ۳- تغییر گرانیروی ظاهری نمونه‌ها بر حسب سرعت برش.

خاک رس، MFI نمونه‌ها کاهش می‌یابد، به‌طوری که کاهش ۵، ۱۲ و ۱۵٪ به ترتیب برای نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ رخ داده است. کاهش در مقادیر MFI همه نمونه‌ها با افزایش مقدار نانوذرات رابطه‌ای خطی دارد.

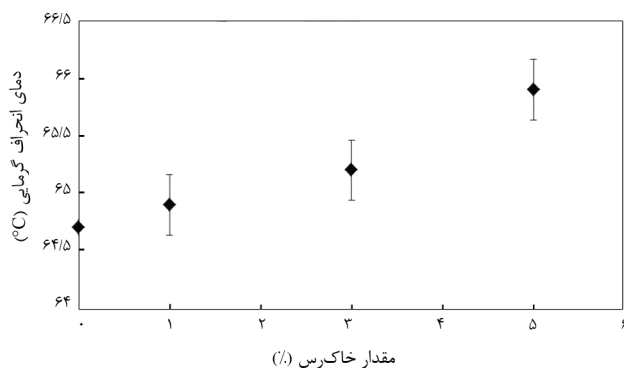
کاهش مقادیر MFI با افزایش مقدار نانو خاک رس می‌تواند به دلیل برهم‌کنش فیزیکی بین ماتریس و نانوذرات باشد. با افزایش مقدار خاک رس، این برهم‌کنش تشدید شده و باعث کاهش انعطاف‌پذیری و تحرک مولکول‌های ماتریس می‌شود. در نتیجه جریان‌پذیری نمونه‌ها محدود شده و کاهش در مقادیر MFI آنها به‌وجود می‌آید [۲۰].

برای بررسی رفتار فرایندی نمونه‌های تهیه شده، منحنی لگاریتمی گرانیروی ظاهری بر حسب سرعت برش برای همه نمونه‌ها رسم شده که در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش سرعت برش، گرانیروی ظاهری همه نمونه‌ها کاهش می‌یابد که نمایانگر رفتار شبه پلاستیک این نمونه‌هاست. افزایش در گرانیروی ظاهری در سرعت برش ثابت با افزایش مقدار خاک رس نیز مشاهده می‌شود. همچنین نمودارهای مزبور نشان می‌دهند که در محدوده سرعت برش بررسی شده، گرانیروی ظاهری نمونه شاهد کمتر از نانوکامپوزیت‌هاست.

افزایش به‌وجود آمده در گرانیروی ظاهری در سرعت برش ثابت با افزایش مقدار خاک رس می‌تواند به دلیل وجود ذرات خاک رس پراکنده شده در ماتریس پلیمری باشد که اثر سفت‌کنندگی روی

جدول ۴- دمای بلورینگی، دمای ذوب، درصد بلورینگی و دمای نرم‌شدگی ویکات نمونه‌ها.

کد نمونه	دمای بلورینگی (°C)	دمای ذوب (°C)	درصد بلورینگی (%)	دمای نرم‌شدگی ویکات (°C)
شاهد	۱۱۷/۲۱	۱۶۱/۹۸	۴۳/۰۲	۱۴۹/۸
۱	۱۱۷/۳۰	۱۶۲/۰۹	۴۳/۰۸	۱۵۱/۱
۲	۱۱۷/۴۳	۱۶۲/۲۴	۴۳/۲۰	۱۵۲/۰
۳	۱۱۷/۹۰	۱۶۲/۶۳	۴۳/۵۷	۱۵۳/۳



شکل ۵- اثر نانو خاک رس بر دمای انحراف گرمایی نمونه‌ها.

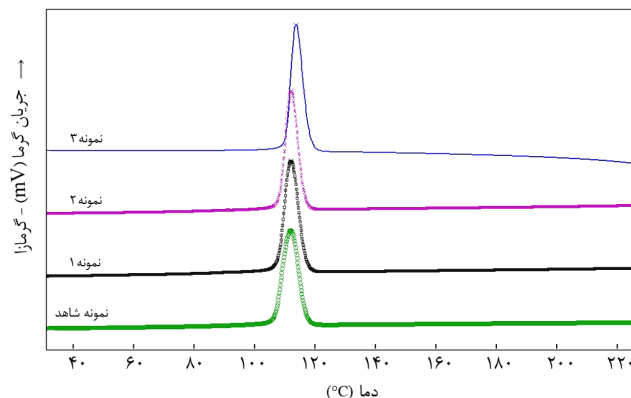
وجود خاک رس و افزایش مقدار آن، مقاومت گرمایی نمونه‌ها را افزایش داده است. علت این موضوع می‌تواند تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های مالئیک انیدرید در SEBS-g-MA و سطح نانوذرات خاک رس باشد [۲۴].

نتیجه‌گیری

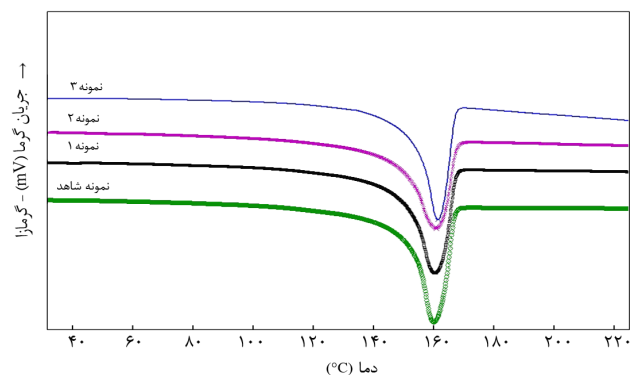
کامپوزیت‌هایی بر پایه آمیخته پلی پروپیلن/کاپلیمر (استیرن - اتیلن - بوتیلن - استیرن) پیوندخورده با مالئیک انیدرید (PP/SEBS-g-MA)، ۱۵٪ وزنی) حاوی مقادیر مختلف نانو خاک رس (۱، ۳ و ۵٪ وزنی) با استفاده از مخلوط‌کن داخلی به حالت مذاب تهیه و خواص جریان و گرمایی آنها ارزیابی شد. نتایج XRD و TEM تشکیل نانوکامپوزیت‌هایی با ساختارهای پراکنشی ورقه‌ای و بین‌لایه‌ای را نشان می‌دهد. تعادل بین استحکام و چقرمگی با کنترل هم‌زمان مقدار خاک رس و کاپلیمر (SEBS-g-MA) به‌وجود آمده است. رابطه‌ای خطی بین کاهش MFI و مقدار خاک رس در نمونه‌ها نیز مشاهده می‌شود. همچنین، گرانروی ظاهری نمونه‌ها با افزایش مقدار خاک رس و سرعت برش به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد. افزون بر این، نانوذرات خاک رس اثر کمی بر خواص گرمایی نمونه‌ها داشته، به‌طوری که افزایش کمی در دما و درصد بلورینگی، دمای انحراف گرمایی و دمای نرم‌شدگی ویکات آنها به‌وجود آمده است.

مراجع

1. Okamoto M., Recent Advances in Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: An Overview from Science to Technology,



(الف)



(ب)

شکل ۴- دمانگاشت‌های نانوکامپوزیت‌ها به همراه نمونه شاهد: (الف) سرمایش و (ب) گرمایش.

این، بین‌لایه‌ای شدن ذرات خاک رس در میان زنجیرهای پلیمری در نواحی بی‌شکل می‌تواند آرایش خوبی از زنجیرها را در این نواحی به وجود آورد و منجر به افزایش بلورینگی شود. در نتیجه، با تشکیل نواحی بلوری، دمای ذوب نیز افزایش می‌یابد [۲۳].

دمای انحراف گرمایی و دمای نرم‌شدگی ویکات

شکل ۵ تغییر در دمای انحراف گرمایی نمونه‌ها را با افزایش مقدار خاک رس نشان می‌دهد. داده‌های مربوط به دمای نرم‌شدگی ویکات نیز در جدول ۳ آمده است. مشابه با نتایج DCS، افزودن خاک رس بر رفتار گرمایی نمونه‌ها اثر گذاشته و دمای انحراف گرمایی و دمای نرم‌شدگی ویکات را افزایش داده است. این نتایج نشان می‌دهد،

Mater. Sci. Technol., **22**, 756-779, 2006.

2. Paul D.R. and Robeson L.M., Polymer Nanotechnology: Nano-

- composites, *Polymer*, **49**, 3187-3204, 2008.
3. Mittal V., Polymer Nanocomposites: Synthesis, Microstructure, and Properties, *Optimization of Polymer Nanocomposite Properties*, Wiley-VCH Verlag, 1-19, 2010.
 4. Nguyen Q.T. and Baird D.G., Preparation of Polymer-Clay Nanocomposites and Their Properties, *Adv. Polym. Technol.*, **25**, 270-285, 2006.
 5. Pasquini N. and Addeo A., *Polypropylene Handbook*, Hanser, Chicago, 2005.
 6. Denac M., Musil V., and Smith L., Polypropylene/Talc/SEBS (SEBS-g-MA) Composites. Part 2. Mechanical Properties, *Compos. A: Appl. Sci. Manufact.*, **36**, 1282-1290, 2005.
 7. Tjong S.C., Bao S.P., and Liang G.D., Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites Toughened with SEBS-g-MA: Structure-Property Relationship, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **43**, 3112-3126, 2005.
 8. González I., Eguiazabal J.I., and Nazabal J., Rubber-Toughened Polyamide 6/Clay Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 1833-1843, 2006.
 9. Wang X., Shao-long P., Jun-he Y., and Fan Y., Structure and Properties of SEBS/PP/OMMT Nanocomposites, *T. Nonferrous Met. Soc. China*, **16**, s524-s528, 2006.
 10. Zeynali M.E., Yousefi M.E., and Soltani A.A., Effects of Maleated Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM) Rubber on Dynamic-Mechanical and Rheological Properties of Polyamide 66 (PA 66) Composites, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **48**, 42-47, 2009.
 11. Xie X.L., Fung K.L., Li R.K.Y., Tjong C., and Mai Y.W., Structural and Mechanical Behavior of Polypropylene/Maleated Styrene-(ethylene-co-butylene)-Styrene/Sisal Fiber Composites Prepared by Injection Molding, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **40**, 1214-1222, 2002.
 12. Lee H.S., Fasulo P.D., Rodgers W.R., and Paul D.R., TPO Based Nanocomposites. Part 1. Morphology and Mechanical Properties, *Polymer*, **46**, 11673-11689, 2005.
 13. Bao S.P. and Tjong S.C., Impact Essential Work of Fracture of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites Toughened with SEBS-g-MA Elastomer, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact.*, **38**, 378-387, 2007.
 14. Jaafar J., Ismail A.F., and Matsuura T., Preparation and Barrier Properties of SPEEK/Cloisite 15A®/TAP Nanocomposite Membrane for DMFC Application, *J. Member. Sci.*, **345**, 119-127, 2009.
 15. Shishan W., The Structure and Properties of PA6/MMT Nanocomposites Prepared by Melt Compounding, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 2070-2074, 2004.
 16. Yu Z.Z., Yan C., Yang M., and Mai Y.W., Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Nylon 66/Montmorillonite Nanocomposites Fabricated by Melt Compounding, *Polym. Int.*, **53**, 1093-1098, 2004.
 17. Kusmono, Mohd Ishak Z.A., Chow W.S., Takeichi T., and Rochmadi, Influence of SEBS-g-MA on Morphology, Mechanical, and Thermal Properties of PA6/PP/Organoclay Nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, **44**, 1023-1039, 2008.
 18. Liao C.Z. and Tjong S.C., Effects of Carbon Nanofibers on the Fracture, Mechanical, and Thermal Properties of PP/SEBS-g-MA Blends, *Polym. Eng. Sci.*, **51**, 948-958, 2011.
 19. Kusmono, Mohd Ishak Z.A., Chow W.S., Takeichi T., and Rochmadi, Compatibilizing Effect of SEBS-g-MA on the Mechanical Properties of Different Types of OMMT Filled Polyamide 6/Polypropylene Nanocomposites, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact.*, **39**, 1802-1814, 2008.
 20. Alexandre M. and Dubois P., Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials, *Mater. Sci. Eng., R: Reports*, **28**, 1-63, 2000.
 21. Sinha Ray S. and Okamoto M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539-1641, 2003.
 22. Kalambur S. and Rizvi S.S.H., Rheological Behavior of Starch-Polycaprolactone (PCL) Nanocomposite Melts Synthesized by Reactive Extrusion, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 650-658, 2006.
 23. Xu W., Ge M., and He P., Nonisothermal Crystallization Kinetics of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **40**, 408-414, 2002.
 24. Xie S., Zhang Sh., Wang F., Liu H., and Yang M., Influence of Annealing Treatment on the Heat Distortion Temperature of Nylon6/Montmorillonite Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 1247-1253, 2005.