بررسی خواص مکانیکی الیاف پلی‌پروپیلن حاوی نانوذره اکسیدروی

زهرا کرمی[1]، مصطفی یوسفی[2]و*، صدیقه برهانی[2]

چکیده:

در این پژوهش، اثر حضور نانوذره اکسیدروی در الیاف پلی‌پروپیلن بر خواص مکانیکی این لیف بررسی شده است. پس از تهیه نمونه‌ها خواص ساختاری و مکانیکی الیاف حاصله از قبیل استحکام، مدول و ضریب شکست مضاعف آنها مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزایش میزان نانوذره ZnO منجر به افزایش استحکام و مدول اولیه الیاف بدون سازگارکننده شده است در حالی که با در مورد نمونه‌های حاوی سازگارکننده، کاهش در خواص مکانیکی (استحکام و مدول) با افزایش میزان نانوذره اکسیدروی مشاهده شد. این نتیجه می‌تواند به دلیل پایین‌تر بودن وزن ملکولی و استحکام سازگارکننده مصرفی نسبت به پلی‌پروپیلن خالص و یا بیشتر بودن میزان سازگارکننده از مقدار بهینه باشد. حضور ۰/۵ و ۱ درصد وزنی نانوذره درون الیاف پلی‌پروپیلن تأثیری بر آرایش‌یافتگی این الیاف نداشته و اختلاف ضریب شکست آنها با الیاف بدون نانوذره معنی‌دار نمی‌باشد. اما در مورد الیاف حاوی ۲ درصد وزنی نانوذره آرایش‌یافتگی مولکولی نسبت به نمونه فاقد نانوذره کاهش نشان می‌دهد که احتمالاً به دلیل تجمع نانوذرات می‌باشد.

مقدمه

امروزه پلیمرهای تقویت شده با مواد در مقیاس نانو، مورد توجه بسیاری از جوامع علمی و صنعتی قرار گرفته‌اند. از دیدگاه صنعتی آنچه باعث جلب توجه بسیاری از صنایع به این موضوع شده است بهبود چشمگیر خواص پلیمرهاست. به نظر می‌رسد این سامانه‌ها معرف مجموعه جدیدی از مواد در مقایسه با کامپوزیت‌های پلیمری متداول‌اند. بنابراین در سال‌های اخیر پژوهش‌های بسیاری در راستای شناسایی خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمری و توسعه این گروه از مواد انجام شده است [۱]. پلی‌پروپیلن یکی از پرکاربردترین پلیمرها در اشکال مختلف از جمله الیاف می‌باشد. الیاف پلی‌پروپیلن به دلایلی مثل فرایند تولید آسان، استحکام کششی بالا، قیمت ارزان‌تر، مقاومت شیمیایی بسیار عالی و مقاومت سایشی بسیار خوب برای طیف گسترده‌ای از کاربردها مورد استفاده قرار می‌گیرند. علی رغم مزایای چشمگیر، الیاف پلی‌پروپیلن دارای معایبی مانند قطبیت پایین، دمای ذوب نسبتاً پایین، عدم امکان رنگرزی با روش‌های متداول و پایین بودن مقاومت نوری و حرارتی می‌باشند [۴-۲]. این الیاف در معرض اشعه‌ی ماوراءبنفش و در حضور اکسیژن اتمسفری تخریب می‌شوند، تخریب پلیمر عملی برگشت‌ناپذیر است [۳]. تاکنون مطالعات زیادی در زمینه‌ی بهبود خواص الیاف پلی‌پروپیلن صورت گرفته است. استفاده از ذرات آلی و معدنی به عنوان پرکننده در الیاف یکی از روش‌های عملی برای بهبود خواص آنها می‌باشد [۴-۲]. از میان نانوذرات معدنی نانوذره اکسیدروی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این نانوذره علاوه بر جذب اشعه ماوراءبنفش مزایای دیگری نسبت به سایر پایدارکننده‌های نوری دارند که عبارتند از: توسط نور جذب شده تخریب نمی‌شوند، مهاجرت نمی‌کنند و در بسیاری از حالت‌ها خواص مکانیکی، الکتریکی و نوری پلیمر را بهبود می‌بخشند [۵]. بنابراین با توجه به مطالب فوق و کاربرد فراوان الیاف پلی‌پروپیلن در صنایع، هدف این پژوهش مطالعه‌ی خواص مکانیکی الیاف پلی‌پروپیلن حاوی نانوذره اکسیدروی می‌باشد.

روش تحقیق

۲-۱- مواد مصرفی

در این پژوهش، از گرانول پلی‌پروپیلن با چگالی $0/9\ g/cm^3$ شاخص جریان مذاب $16g/10min$تهیه شده از مجتمع پتروشیمی تبریز، نانوذره اکسیدروی با قطر کمتر از ۵۰ نانومتر و پلی‌پروپیلن پیوند داده شده با مالئیک‌انیدرید با شاخص جریان مذاب $64g/10min$ و درجه پیوندی ۰/۱ درصد وزنی به عنوان سازگارکننده استفاده شده است.

دستگاه‌ها و تجهیزات مورد استفاده

دستگاه‌های مورد استفاده در این پژوهش عبارت‌اند از: اکسترودر دومارپیچه همسوگرد ZSK۲۵ ساخت شرکت Pfleiderer، دستگاه ذوب ریسی الیاف مصنوعی Laboratory Melt Spiner ساخت شرکت Fourne آلمان، دستگاه اندازه‌گیری خواص مکانیکی Zwick۱۴۴۰-۶۰ ساخت کشور آلمان، میکروسکوپ نوری پلاریزه Zeiss۱۹۹۵ ساخت کشور آلمان، میکروسکوپ نوری مجهز به دوربین و نرم‌افزار Motic۲۰۰۰ ساخت کشور انگلیس.

روش‌ها

تهیه نمونه‌ها

تهیه چیپس پلی‌پروپیلن حاوی نانوذره اکسیدروی در اکسترودر دو مارپیچه همسوگرد انجام گرفت. قبل از اختلاط، نانوذره اکسیدروی و سازگارکننده به مدت ۸ ساعت در خشک‌کن با دمای $80^{\circ}C$ قرار گرفتند. نانوذره و پلیمرها ابتدا به صورت دستی و با درصدهای وزنی مشخص با هم مخلوط شدند. دمای مناطق حرارتی اکسترودر از ورودی تا خروجی به ترتیب در ۱۶۰، ۱۷۰، ۱۸۰، ۱۸۰، ۱۹۰ و $190^{\circ}C$ نگه داشته شد و سرعت اکسترودر حدود ۲۵۰rpm بود. نانوذره با درصدهای وزنی ۰، ۱ و ۲ درصد درون زمینه پلیمری اضافه شدند. نسبت سازگارکننده‌ی مصرفی به نانوذره درون پلی‌پروپیلن ۳ به ۱ می‌باشد، برای بررسی اثر سازگارکننده یک نمونه حاوی یک درصد وزنی نانوذره و بدون سازگارکننده نیز تهیه گردید. چیپس‌های تهیه شده در مرحله‌ی قبل توسط دستگاه ذوب ریسی الیاف مصنوعی به الیاف تبدیل شدند. شرایط دمایی جهت تولید الیاف ۶ فیلامنتی در دستگاه ذوب ریسی در مناطق حرارتی اول تا سوم که مربوط به اکسترودر می‌باشد ۲۱۰، ۲۳۰، $230^{\circ}C$ و در مناطق حرارتی چهارم و پنجم که مربوط به پمپ و رشته ساز می‌باشد ۲۳۵ و $240^{\circ}C$ تنظم گردید. سرعت تولید الیاف $110\ m/min$ بود. در این مرحله، از اختلاط نمونه‌های یک درصد وزنی نانوذره با گرانول پلی‌پروپیلن خالص، نمونه‌های حاوی ۰/۵ درصد وزنی نانوذره نیز تهیه گردید. اسامی اختصاری و درصدهای وزنی نانوذره اکسیدروی و سازگارکننده مصرفی برای نمونه‌های تولیدی در جدول ۱

جدول ۱- اسامی اختصاری نمونه‌های تولیدی

کد نمونه	درصد وزنی نانوذره اکسیدروی	درصد وزنی سازگارکننده
P-۰	۰	۰
P-۰,۵	۰/۵	۰
P-۱	۱	۰
P-C-۰,۵	۰/۵	۱/۵
P-C-۱	۱	۳
P-C-۲	۲	۶

جدول ۲- اثر نانوذره اکسیدروی بر ضریب شکست مضاعف الیاف پلی‌پروپیلن

کد نمونه	ضریب شکست مضاعف	CV%
P-O	۰/۰۱۲۴۴	۳/۹
P-۰.۵	۰/۰۱۱۶۶	۴/۶
P-۱	۰/۰۱۱۸۶	۳/۴
P-C-۰.۵	۰/۰۱۲۳۲	۲/۴
P-C-۱	۰/۰۱۱۴۴	۶/۸
P-C-۲	۰/۰۱۰۴۴	۵/۳

نشان داده شده است.

اندازه‌گیری خواص

جهت اندازه‌گیری خواص مکانیکی نظیر استحکام، مدول و ازدیاد طول تا حد پارگی الیاف از دستگاه استحکام‌سنج ساخت شرکت Zwick استفاده شد. این دستگاه از نوع CRE (نرخ ثابت ازدیاد طول) می‌باشد. طول اولیه و سرعت آزمایش به ترتیب ۵cm و بود. برای اندازه‌گیری میانگین خواص مکانیکی هر نمونه، ۲۰ تکرار انجام شد. جهت بررسی تأثیر نانوذره اکسیدروی بر آرایش‌یافتگی ملکولی الیاف پلی‌پروپیلن، ضریب شکست مضاعف آنها توسط میکروسکوپ نور پلاریزه اندازه‌گیری شد. از هر نمونه ۵ تکرار انجام شد. کاربرد علم آمار به منظور بررسی معنی‌دار بودن خواص و تصمیم‌گیری آسان بهترین روش جهت تجزیه و تحلیل نتایج می‌باشد. در این پروژه، جهت بررسی نتایج حاصله از نرم‌افزار SPSS و آزمون تحلیل واریانس یک راهه در سطح اطمینان ۹۵ درصد استفاده شد.

نتایج و بحث

بررسی خواص مکانیکی

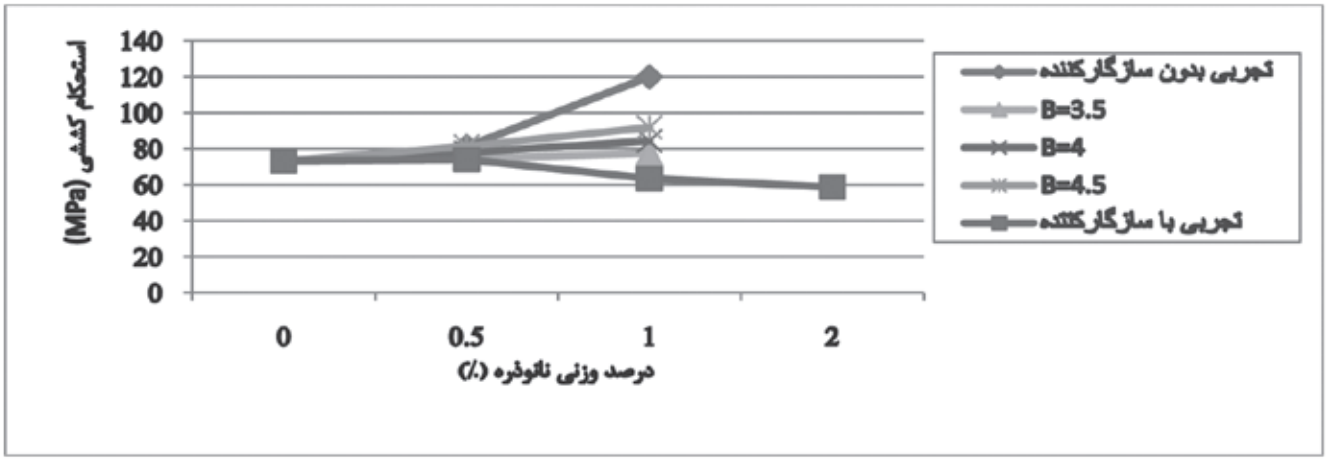
با توجه به نتایج (شکل ۱) مشاهده شد که استحکام کششی الیاف بدون سازگارکننده، با افزایش میزان نانوذره اکسیدروی افزایش پیدا کرده است. استحکام یک ماده عبارت است از حداکثر تنشی که ماده می‌تواند تحت آزمون کشش تحمل کند. برای کامپوزیت‌های ذره‌ای میکرو و نانو، استحکام به انتقال تنش مؤثر بین زمینه و ذرات بستگی دارد. عواملی مانند اندازه‌ی ذرات، چسبندگی بین سطحی ذرات و زمینه و غلظت ذرات بر استحکام نهائی کامپوزیت مؤثر است. استحکام نهائی یک کامپوزیت به شکست ضعیف‌ترین نقطه در آن وابسته است. ذرات به دو صورت بر استحکام زمینه اثر می‌گذارند. یکی از طریق اثر تضعیف‌کنندگی به دلیل تمرکز تنش و دیگری از طریق اثر تقویت‌کنندگی که به دلیل مانع شدن از گسترش و رشد ترک حاصل می‌شود. استحکام نهائی کامپوزیت به رقابت این دو عامل بستگی دارد. در صورت غلبه اثر تقویت‌کنندگی بر اثر تضعیف‌کنندگی، استحکام افزایش و در صورت غلبه اثر تضعیف‌کنندگی به اثر تقویت‌کنندگی، استحکام کاهش می‌یابد. بنابراین افزایش استحکام در اثر حضور نانوذره اکسیدروی نشان‌دهنده غلبه اثر تقویت‌کنندگی بر اثر تضعیف‌کنندگی این نانوذره است [۶]. اگرچه اکسیدروی به دلیل طبیعت معدنی، سازگاری و چسبندگی کمی با پلی‌پروپیلن دارد اما در اینجا به دلیل نانومتری بودن ابعاد و بالا بودن نسبت سطح به حجم، می‌تواند سطح زیادی را در اختیار پلیمر جهت فصل مشترک و انتقال تنش قرار دهد که سبب افزایش استحکام پلی‌پروپیلن می شود [۶]. همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده است مدول اولیه نیز روندی مشابه استحکام را نشان می‌دهد و در مورد نمونه‌های بدون سازگارکننده با افزایش میزان نانوذره اکسیدروی، مدول افزایش یافته است. مدول یانگ، سفتی (نسبت بین تنش و کرنش) ماده در ناحیه الاستیک آزمون کشش می‌باشد. مدول الاستیک یک کامپوزیت ذره‌ای پلیمری، توسط خواص الاستیک اجزای آن، نسبت افزودن ذرات و نسبت ابعادی تعیین می‌گردد. وقتی نسبت ابعادی یک باشد یعنی ذرات کروی باشند، مدول کامپوزیت به مدول اجزا، اندازه و غلظت ذرات وابسته است. چون مدول ذرات معدنی معمولاً بیشتر از مدول زمینه‌های پلیمری است، مدول کامپوزیت با اضافه کردن ذرات به زمینه افزایش پیدا می‌کند[۶]. اما در مورد نمونه‌های حاوی سازگارکننده با افزایش درصد نانوذره استحکام و مدول الیاف کاهش یافته است. که این می‌تواند به دلیل کمتر بودن استحکام و وزن ملکولی سازگارکننده مصرفی نسبت به پلی‌پروپیلن خالص باشد. دلیل دیگر کاهش خواص می‌تواند بیشتر بودن مقدار سازگارکننده از مقدار بهینه باشد. ژانگ و همکارانش متوجه شدند که عملکرد سازگارکننده‌ها به دو عامل درجه پیوندی و مقدار سازگارکننده وابسته است [۷].

آنها دریافتند که در یک مقدار ثابت سازگارکننده، افزایش درجه پیوندی سبب کاهش خواص از جمله استحکام کششی و ضربه‌ای می‌شود و در یک درجه پیوندی مشخص، افزایش مقدار سازگارکننده سبب کاهش خواص می‌شود. بنابراین این دو عامل دارای یک مقدار بهینه هستند که این مقدار بهینه به مقدار فاز دوم در کامپوزیت وابسته می‌باشد. با افزایش غلظت سازگارکننده تعداد گروه‌های عاملی روی آن افزایش می‌یابد و از آنجایی که تعداد گروه‌های عاملی موجود برای واکنش با این گروه‌ها محدود است تعدادی از آنها عمل نکرده باقی می‌مانند.

در واقع با افزایش سازگارکننده، میزان مالئیک انیدریدهای واکنش نداده در سیستم افزایش یافته و از آنجایی که مالئیک انیدریدها کوچک هستند، به دلیل تحرک زیاد، روی سطح مشترک رفته و سبب لغزنده شدن بین دو سطح می‌گردند که این عوامل سبب می‌شود که جدایش فاز اتفاق بیفتد و ماده سریع‌تر تسلیم شود. هم چنین این گروه‌ها گاهی در اثر برخورد با یکدیگر تجمع می‌کنند و ذرات بزرگی را تشکیل می‌دهند [۷]. بنابراین در این تحقیق کاهش استحکام و مدول در نمونه‌های حاوی سازگارکننده با افزایش میزان نانوذره و در نتیجه افزایش میزان سازگارکننده می‌تواند به دلیل افزایش مالئیک انیدریدهای واکنش نداده باشد.

به منظور درک بهتر تأثیر نانوذره اکسیدروی بر خواص مکانیکی الیاف پلی‌پروپیلن، نتایج تجربی بدست آمده با مدل‌های تئوری مقایسه شد. پیش‌بینی خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها بسیار دشوار است چون عوامل زیادی از قبیل اندازه ذرات، میزان چسبندگی بین زمینه و ذرات، چگونگی توزیع ذرات درون زمینه پلیمر، تمرکز تنش و غلظت ذرات بر خواص نهایی کامپوزیت اثر گذارند [۶].

اگرچه تاکنون تئوری‌های زیادی برای پیش‌بینی خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها بیان شده است، اما مدل کلی که برای همه حالت‌ها قابل قبول باشد وجود ندارد. یکی از روابط در کامپوزیت‌های ذره‌ای برای محاسبه مدول یانگ، فرمول انیشتین (Enstein) می‌باشد [۶]:



شکل ۱- مقایسه استحکام بدست آمده از آزمایشات تجربی و محاسبه شده توسط مدل‌ها

$$E_c = E_m(1+1.25V_p) \quad (۱)$$

در این رابطه E_C و E_M به ترتیب مدول یانگ کامپوزیت و زمینه و V_P کسر حجمی ذرات است. اصلاحات مختلفی برای فرمول انیشتین وجود دارد [۱]. گوس (Gouth) با انجام اصلاحی بر روی فرمول انیشتین رابطه (۲) را برای محاسبه مدول کامپوزیت‌ها ارائه کرد [۶]:

$$E_c = E_m(1+1.25V_p+14.1V_p^2) \quad (۲)$$

روابط موجود برای محاسبه استحکام کامپوزیت‌های ذره‌ای براساس میزان چسبندگی بین ذرات و زمینه به سه دسته چسبندگی ضعیف، متوسط و قوی تقسیم‌بندی می‌شوند. پوکانزکی (Pukanzky) رابطه (۳) را برای محاسبه استحکام کامپوزیت‌ها ارائه کرد:

$$\sigma_c = \left[\frac{1-V_p}{1+2.5V_p}\sigma_m\right]\exp(BV_p) \quad (۳)$$

در این رابطه در σ_c و σ_m به ترتیب استحکام کامپوزیت و زمینه، V_P کسر حجمی ذرات و B یک ثابت تجربی است که به سطح مخصوص ذرات، چگالی ذرات و انرژی چسبندگی بین سطحی وابسته است. در این رابطه اگر B بزرگتر از ۳ باشد استحکام کامپوزیت با افزایش کسر حجمی ذرات افزایش پیدا می‌کند [۶]. نتایج حاصل از استحکام و مدول بدست آمده از آزمایشات تجربی و محاسبه شده توسط مدل‌های فوق به ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. همان طور که از نمودار شکل ۱ و ۲ مشخص است استحکام و مدول نمونه‌های بدون سازگارکننده مانند مدل‌ها روند افزایشی نشان می‌دهند. نتایج تجربی استحکام در مقایسه با نتایج تئوری، با افزایش غلظت نانوذره، افزایش بیشتری را نشان می‌دهند که به دلیل نانومتری بودن ابعاد تقویت‌کننده می‌باشد. با افزایش B در مدل پوکانزکی میزان تطابق بهتری بین نتایج تجربی و تئوری استحکام حاصل می‌شود. ولی در مورد نمونه حاوی ۱ درصد وزنی اکسیدروی، اختلاف بین نتایج تجربی و تئوری بسیار زیاد است که به دلیل نانومتری بودن ابعاد اکسیدروی و لحاظ نشدن آن در فرمول می‌باشد. در مورد نتایج تجربی و تئوری مدول نمونه‌ها ملاحظه می‌شود که مدل گوس نسبت به مدل انیشتین همخوانی بهتری با نتایج تجربی دارد.

بررسی آرایش‌یافتگی ملکولی

به منظور بررسی اثر نانوذره اکسیدروی بر آرایش‌یافتگی ملکولی الیاف پلی‌پروپیلن، ضریب شکست مضاعف نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ نوری پلاریزه اندازه‌گیری شد که نتایج آن را در جدول ۲ نشان داده شده است. با توجه به جدول ۲ مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت نانوذره اکسیدروی، ضریب شکست مضاعف کاهش یافته است. اما نتایج تحلیل آماری نشان داد که این کاهش فقط در مورد نمونه‌های حاوی ۲ درصد وزنی نانوذره و ۶ درصد وزنی سازگارکننده معنادار می‌باشد و فرض وجود اختلاف در ضریب شکست مضاعف نمونه‌ها تا غلظت ۱ درصد وزنی نانوذره رد می‌شود.

دلیل کاهش ضریب شکست مضاعف نمونه حاوی ۲ درصد نانوذره نسبت به نمونه فاقد نانوذره، می‌تواند پدیده تجمع نانوذره و هم‌چنین زیاد بودن گروه‌های مالئیک انیدرید واکنش نداده درون الیاف پلی‌پروپیلن باشد که سبب کاهش میزان آرایش‌یافتگی ملکولی الیاف شده است.

نتیجه‌گیری

به طور کلی در مورد نمونه‌های بدون سازگارکننده نانوذره اکسیدروی سبب افزایش استحکام و مدول الیاف پلی‌پروپیلن می‌شوند. اما استحکام و مدول نمونه‌های حاوی سازگارکننده با افزایش غلظت نانوذره اکسیدروی و در نتیجه افزایش میزان سازگارکننده کاهش می‌یابد که احتمالاً به دلیل بیشتر بودن میزان سازگارکننده از مقدار بهینه می‌باشد.

نتایج حاصل از اندازه‌گیری ضریب شکست مضاعف نشان داد که حضور ۰/۵ و ۱ درصد وزنی نانوذره درون الیاف پلی‌پروپیلن تأثیری بر آرایش‌یافتگی این الیاف ندارد و اختلاف ضریب شکست آنها با الیاف بدون نانوذره معنی‌دار نیست. اما در مورد الیاف حاوی ۲ درصد نانوذره آرایش‌یافتگی نسبت به نمونه فاقد نانوذره کاهش یافته است که این می‌تواند به تجمع نانوذرات اکسیدروی درون الیاف پلی‌پروپیلن نسبت داده شود.

پانوشت:

۱دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

۲استادیار دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

مراجع در دفتر مجله موجود می‌باشد.