

ساخت و بررسی نانوکامپوزیت‌های هیبریدی پلی‌پروپیلن، میکا و

کلوزیت جهت ساخت بدنه‌ی شناورهای تندرو

حامد محمدی^۱، غلامرضا فروغی نعمت‌الهی^۲، امین نجفی^۳

۱- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، h.m1@aol.com

۲- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، مرکز رشد خلاقیت و نوآوری صنایع دریایی، gh.foroghi@yahoo.com

۳- دکتری کشتی‌سازی، آزمایشگاه ملی دریایی شهدای خلیج فارس

(تاریخ دریافت: ۹۶/۴/۲۸؛ تاریخ پذیرش: ۹۶/۵/۱۲)

چکیده

در این مقاله، برای ساخت بدنه‌ی کامپوزیتی شناورهای تندرو از ترکیب پلی‌پروپیلن، میکا و خاک رس کلوزیت استفاده شد. با توجه به ماهیت غیرقطبی پلی‌پروپیلن و قطبی بودن نانومواد معدنی از سازگارکننده‌ی مناسب جهت واکنش با یکدیگر استفاده شد. همچنین، به دلیل بزرگ بودن صفحات میکا و قوی بودن نیروی بین صفحات آن نیز از دی‌استون آکریل امید به عنوان اصلاح‌کننده‌ی مناسب استفاده شد. جهت بررسی عملکرد اصلاح‌کننده از تست‌های طیف‌سنجی پرتو ایکس، طیف‌سنجی تبدیل فوریه استفاده شد. برای بررسی سطح شکست نیز از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید. همچنین، برای تعیین خواص مکانیکی نانوکامپوزیت از تست‌های ضربه، کشش و خمش استفاده شد. نتایج مطالعه نشان داد یک درصد وزنی از میکای اصلاح‌شده در کنار ۰/۵ درصد وزنی نانورس کلوزیت، سازگارکننده و اصلاح‌کننده‌ی مناسب در زمینه‌ی پلیمر، می‌تواند پلی‌پروپیلن را جهت استفاده در بدنه‌ی شناورهای تندرو با استحکام بالا و قیمت مناسب مورد استفاده قرار دهد.

واژه‌های کلیدی

کامپوزیت، پلی‌پروپیلن، ترکیب هیبریدی، نانوذره، میکا، خاک رس کلوزیت، خواص مکانیکی.

Preparation and Study of Polypropylene, Mica and Closite Hybrid Nanocomposites for Body of High-Speed Crafts

Hamed Mohammadi¹, Gholamreza Foroughi Nematollahi², Amin Najafi³

1. Ph.D. Student in Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology, h.m1@aol.com

2. M.Sc. in Chemical Engineering, Center for Creativity Development and Marine Innovation

3. Ph.D. in Shipbuilding, National Marine Laboratory of the Persian Gulf

(Submitted: 2017/July/19; Accepted: 2017/Aug/3)

Abstract

In this study, polypropylene, mica and closite were used to prepare composite body of high-speed crafts (HSC). Regarding the non-polar nature of polypropylene and the polarity of the nano-materials, an appropriate conformer was used to react with each other. Due to the large size of the mica layers and the strength of the layers, diacetone acrylamide was used as a suitable modifier. X-ray spectroscopy tests (XRD) were used to investigate the correction function. Also fourier transform spectra (FTIR) were used. A scanning electron microscope (SEM) was used to check the level of defect. The impact, tensile and bending tests were also used to determine the mechanical properties of the nano-composite. The results of the study showed that 1% by weight of modified mica, along with 0.5% w/w of nano-clay, compatible with and suitable for polymer modification, can use for economic body of HSC with high-strength.

Keywords

Composite, Polypropylene, Hybrid Compound, Nanoparticle, Mica, Clay (Closite), Mechanical Properties.

امروزه، استفاده از مواد کامپوزیت به عنوان یکی از اصلی‌ترین مواد تشکیل‌دهنده در ساختار ادوات نظامی، قابل توجه بسیار قرار گرفته و در بسیاری از شناورها، از مواد کامپوزیتی بهره می‌برند [۱]. عواملی همچون عمر بالا، مقاومت در برابر شرایط بد محیطی، پایین بودن وزن و کاهش تشعشعات فرسوخ و راداری از جمله دلایل استفاده بالا از این مواد در صنایع نظامی است [۲]. حوزه‌ی صنایع دریایی نیز یکی از مهم‌ترین عرصه‌های استفاده از این مواد است و از دلایل محبوبیت مواد کامپوزیتی در این عرصه، بحث مقاومت مکانیکی بالا از جمله ضربه‌پذیری است. باید گفت در بسیاری از پهنه‌های آبی در جهان میزان نمک موجود در آب به همراه نیروی حاصله از برخورد امواج با بدنه کشتی از جمله عواملی هستند که به بدنه‌های معمول فلزی که از موادی همچون فولاد و یا آلومینیوم هستند را تحت تأثیر قرار می‌دهند که تعمیر و مرمت آنها بسیار مشکل است [۳]. مسئله‌ی مهم دیگر، شکل‌پذیری بالای این مواد است که در طراحی شناورهایی با طراحی بدنه‌های پیچیده قابل استفاده است. در عین حال، مواد کامپوزیتی در زمان تعمیر نیز بسیار بهتر عمل کرده و با هزینه‌های کمتر تحت تعمیر قرار می‌گیرند. کاهش وزن و افزایش سرعت با استفاده از توان موتور پایین‌تر نیز از دیگر نکات مثبت مورد نظر در بحث استفاده از مواد کامپوزیت در صنایع دریایی است. همچنین، سطح مقطع راداری این شناورها بسیار کاهش یافته و از آنها به عنوان شناورهایی پنهان‌کار یاد شود [۴]. در این مقاله، قصد داریم نانوکامپوزیتی با ویژگی مناسب تهیه و تولید نماییم. پلی‌پروپیلن یکی از پلیمرهای گرم‌انرم پرمصرف در تولید انواع قطعات کامپوزیتی است. با وجود مزایایی چون سهولت فرآیندپذیری (پایین بودن MFI) و استحکام کششی نسبتاً مناسب این پلیمر مقاومت کمی در برابر ضربه دارد. یکی از راهکارهای بهبود و تقویت نقاط ضعف آن استفاده از پشم شیشه یا نانوذرات معدنی نظیر میکا، رس و تالک می‌باشد. برای این منظور از میکا که دارای صفحات سیلیکاتی با استحکام بسیار بالا و اندازه بزرگ‌تری است، استفاده خواهد شد. البته، در نظر داریم که استفاده از نانوصفحات میکا به علت برهم کنش قوی بین لایه‌ها و مقاومت در برابر ورقه‌ای شدن ساختار لایه‌ای آن مشکل

می‌باشد. از این رو، می‌بایست از اصلاح‌کننده‌ی مناسب استفاده نمود. یکی از سؤالات مطرح در زمینه‌ی نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن و نانوذرات رس و یا میکا تأثیر برهم‌کنش بین اصلاح‌کننده با زمینه‌ی پلیمری بر نفوذ زنجیره‌های پلیمری به درون گالری رس یا میکا می‌باشد. انواع متفاوتی از برهم‌کنش‌ها شامل برهم‌کنش پلیمر-خاک، اصلاح‌کننده-پلیمر، سازگارکننده-اصلاح‌کننده و خاک-سازگارکننده مطرح می‌باشد. به درستی این سؤال مطرح است که چگونه و کدام یک از برهم‌کنش‌ها نقش مهم‌تری در افزایش نفوذ پلیمر به داخل گالری و فرو ریختن ساختار لایه‌ای را ایفا می‌کنند. در صورت پخش مناسب نانوذره در زمینه‌ی پلیمری با توجه به ماهیت معدنی و استحکام صفحات نانوذره، استفاده از نانوذره به جای پشم‌شیشه منجر به تولید محصولی با استحکام بالاتر می‌شود. این ذرات که دارای مدول بسیار بالایی هستند در صورت سازگاری و پراکنش مناسب می‌توانند در درصد‌های پایین (حداکثر تا ۳ درصد) خواص پلی‌پروپیلن را به مقدار قابل توجهی افزایش دهند. با توجه به ماهیت نسبتاً غیرقطبی زمینه‌ی پلیمری و ماهیت قطبی نانوذرات معدنی، پراکنش نانوذره به صورت ورقه‌ورقه‌شده در زمینه‌ی پلی‌پروپیلن یکی از چالش‌های جدی در صنایع پلیمری به شمار می‌آید. انتخاب نوع اصلاح‌کننده و سازگارکننده‌ی مناسب و شرایط فرآیندی اختلاط آمیزه از مهم‌ترین مباحث علمی و عملیاتی فرآیند آمیزه‌سازی نانوکامپوزیت‌های حاصل است. سیلیکات‌های لایه‌ای که اغلب در نانوکامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند، دارای شبکه کریستالی شامل لایه‌های دوبعدی است [۶]. میکاها دارای ساختار ورقه‌ای هستند که واحدهای اصلی آنها شامل دو ورقه تتراهدرال می‌باشد که این ورقه‌ها با رئوس تتراهدرال خود در کنار هم قرار گرفته و توسط کاتیون‌ها به صورت عرضی به هم متصل می‌شوند. بنابراین، لایه‌ها که به صورت اتصال عرضی به شدت به یکدیگر متصل شده‌اند، دارای پایه‌ی سیلیکا در هر دو طرف خود می‌باشند و بار منفی دارند. این بار منفی توسط کاتیون‌های بزرگی موازنه می‌شود [۷]. بنابراین، کاربرد همزمان هر دو نوع نانوذره‌ی سیلیکاتی اصلاح‌شده‌ی رس و میکا با ایجاد صفحات با اندازه دوتایی^۱ به نظر می‌رسد

بتواند سبب انحراف رشد تناوبی و کند شدن رشد سریع ترک در نمونه نانوکامپوزیت هیبریدی پلی‌پروپیلن / نانورس / نانومیکا شود. لذا، فعال‌سازی سطح نانوذرات میکا با استفاده از اصلاح‌کننده‌های مناسب و شناسایی ویژگی‌های سطحی و برهم‌کنش آن با زمینه‌ی پلیمری از دیگر نوآوری‌های این مقاله به شمار می‌آید.

۲- آزمایشات

۱-۲- مواد اولیه

مواد اولیه شامل پلی‌پروپیلن نوع هموپلیمر v30s محصول مجتمع پتروشیمی مارون، خاک رس از نوع خاک تجاری کلوزیت 20A محصول Southern Clay Products تگزاس آمریکا، به‌عنوان افزودنی مواد پلاستیکی برای بهبود خواص فیزیکی نظیر بهبود استحکام، سختی و مقاومت ضربه‌ای پلی‌پروپیلن، پلی‌پروپیلن گرفته‌شده با مالئیک انیدرید محصول شرکت آریا پلیمر به‌عنوان سازگارکننده، پودر میکا به‌عنوان پرکننده و تقویت‌کننده با اندازه ذرات متوسط نزدیک به ۴۵ میکرومتر محصول شرکت گیلان میکا، دی‌استون آکریل آمید جهت اصلاح میکا محصول جانسون متی انگلستان، ایرگانوکس به‌عنوان پایدارکننده حرارتی و آکسایشی از نوع B225 (ترکیبی از ایرگانوکس ۱۰۱۰ و ایرگافوس ۱۶۸، به نسبت یک به دو) ساخت شرکت Ciba آلمان، اُکسیدروی جهت سفید رنگ شدن محصول و استئاریک روی به‌عنوان ضد سایش و ضد ترک محصول شرکت رنگینه پارس ایران می‌باشد.

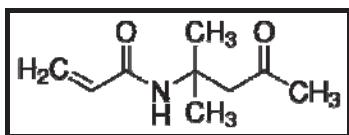
۲-۲- دستورالعمل تهیه‌ی آمیزه‌های نانوکامپوزیت

به منظور بررسی اثر عوامل مؤثر بر خواص پلی‌پروپیلن و با توجه به طراحی آزمایش‌های دستورالعمل آمیزش تهیه گردید. پلی‌پروپیلن گرفته‌شده با مالئیک انیدرید ۹ درصد وزنی، نانورس ۳ درصد وزنی، پایدارکننده ۰/۱۵ درصد وزنی، ترکیبات روی‌دار ۰/۴ درصد وزنی و میکا در درصد‌های ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۳ درصد وزنی در کنار پلی‌پروپیلن ترکیب شدند. مواد اولیه به مدت ۱۲ ساعت درون آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد جهت حذف رطوبت قرار داده شدند و پس از توزین به دستگاه اختلاط اضافه شدند. سپس، مواد با ترکیب درصد‌های معین و با شرایط زیر وارد اکسترودر دوپیچ همسوی داخلی

COPERION WERNER & PFLEIDERER مدل ZSK 25 P8, 2E WLE ساخت کشور آلمان شد. نسبت L/D در این اکسترودر ۴۰ (۱۰۰cm به ۲/۵cm) می‌باشد. بعد از خارج شدن محصول از اکسترودر مجدداً نمونه‌ها جهت حذف رطوبت ناشی از استفاده‌ی آب در حوضچه‌ی آب سرد اکسترودر، به مدت ۱۲ ساعت درون آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. پس از تهیه‌ی گرانول‌های برش‌خورده تهیه‌شده از دستگاه اکسترودر دوپیچ و خشک کردن آنها، جهت تهیه‌ی نمونه‌های مناسب برای انجام آزمون‌های مکانیکی از دستگاه قالب‌گیری تزریقی ۱۲۵ گرمی ساخت شرکت ایمن ماشین ایران استفاده شد. توزیع دمای نواحی داخلی این دستگاه به صورت ۲۵°، ۱۷۰°، ۲۰۰° و ۲۲۰° سانتی‌گراد می‌باشد. همچنین، فشار تزریقی در ۱۴۰bar تنظیم گردید.

۲-۳- اصلاح میکا

با توجه به منابع موجود و مطالعات انجام‌شده برای اصلاح میکا و اینکه بتوانیم صفحات مستحکم و بزرگ میکا را باز و زنجیره‌ی پلیمری را به داخل صفحات میکا هدایت کنیم، می‌بایست توسط یک اصلاح‌کننده یون‌هایی که باعث به هم نزدیک بودن صفحات می‌باشد را درگیر برهم‌کنشی جدید نماییم. اصلاح‌کننده‌ی مورد استفاده برای میکا، دی‌استون آکریل آمید می‌باشد. دی‌استون آکریل آمید به‌عنوان عامل اتصال عرضی و با عملکردی مشابه با گروه‌های انیدرید مالئیک به‌عنوان واسط واکنش پلیمر و خاک رس، عمل می‌کند. در شکل ۱ ساختار مولکولی آن به صورت شماتیک آمده است.

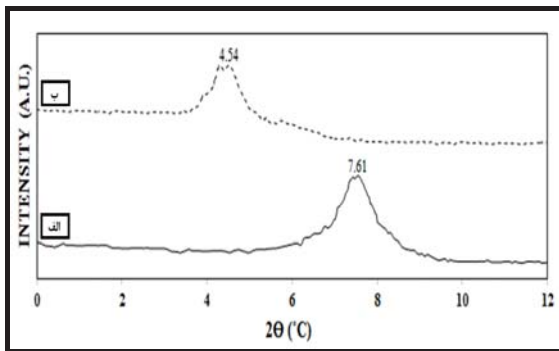


شکل (۱): ساختار مولکولی دی‌استون آکریل آمید.

ذرات معدنی میکا و خاک رس هر دو دارای صفحات سیلیکاتی می‌باشند. این دو گونه دارای ساختار ساندویچ شکل TOT هستند و ضخامت هر ورق آنها ۱nm می‌باشد. تفاوت اصلی در اندازه‌ی طول صفحات آنها می‌باشد. ورقه‌های میکا دارای طول ۳-۶ μm بوده در

حالی که طول هر ورق مونت موریلونیت تنها ۲۰۰ nm-۱۰۰ است.

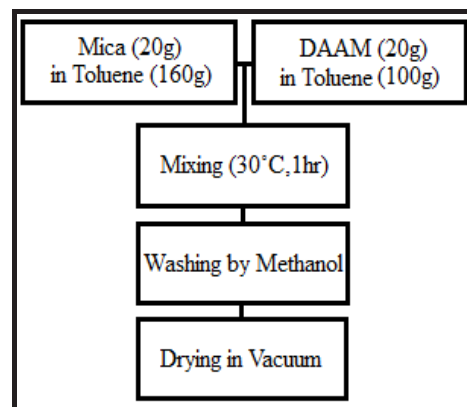
با توجه به تعریف نسبت منظر^۲ که برابر با نسبت طول به ضخامت هر ورقه می‌باشد، میکا دارای نسبت منظر بسیار بیشتری نسبت به خاک رس می‌باشد. با باز شدن ورقه‌های میکا از یکدیگر و پخش مناسب و یکنواخت می‌تواند آن را به تقویت‌کننده‌ی بسیار قوی در زمینه‌های پلیمری تبدیل کند. با این وجود، در بین لایه‌ها (صفحات) سیلیکاتی خاک رس کاتیون‌های سدیم (Na^+) و در بین لایه‌های میکا کاتیون‌های پتاسیم (K^+) وجود دارد. از این رو، استحکام ساختاری صفحات بزرگ میکا نسبت به خاک رس به مراتب بالاتر است و فروپاشی آن به صفحات مجزا به دلیل بزرگتر بودن کاتیون و قوی‌تر بودن برهم‌کنش کاتیون و صفحه سخت‌تر به نظر می‌رسد. با توجه به بررسی‌های انجام‌شده مراحل افزودن اصلاح‌کننده در شکل ۲ آورده شده است. البته، با توجه به عدم تمایل جهت انحلال مواد در دمای محیط و همزن‌های معمولی از دستگاه التراسونیک هموژنایزر جهت ترکیب مطلوب پُرکننده و اصلاح‌کننده در حلال استفاده شد.



شکل (۱): نمودار طیف‌سنجی پرتو ایکس مربوط به (الف) میکا و دی‌استون آکریل آمید، (ب) میکای خالص.

با توجه به شکل ۳ و قانون برگ^۴ می‌توان نتیجه گرفت که برای میکای خالص فاصله صفحات ۱/۱۳ نانومتر و برای ترکیب میکا و دی‌استون آکریل آمید فاصله صفحات ۱/۸۹ نانومتر افزایش می‌یابد. بنابراین، می‌توان گفت صرف نظر از چگونگی برهم‌کنش فی‌مابین میکا و اصلاح‌کننده، افزودن اصلاح‌کننده باعث افزایش مطلوب فاصله بین لایه‌های میکا شده است. حال، با توجه به این اتفاق به دنبال یافتن نوع و چگونگی برهم‌کنش خواهیم بود.

برای درک بهتر برهم‌کنش‌ها در اولین گام میکا و دی‌استون آکریل آمید را به صورت جداگانه تحت تست طیف‌سنجی تبدیل فوریه^۵ قرار داده و برای یافتن چگونگی برهم‌کنش یک بار هم ترکیب این دو را با شرایطی که قبلاً به آن اشاره شده بود تحت تست طیف‌سنجی تبدیل فوریه قرار می‌دهیم. شکل ۴ نتایج این تست را نشان می‌دهد.



شکل (۲): نحوه‌ی اصلاح میکا.

۳- نتایج

۳-۱- اصلاح میکا و خاک رس

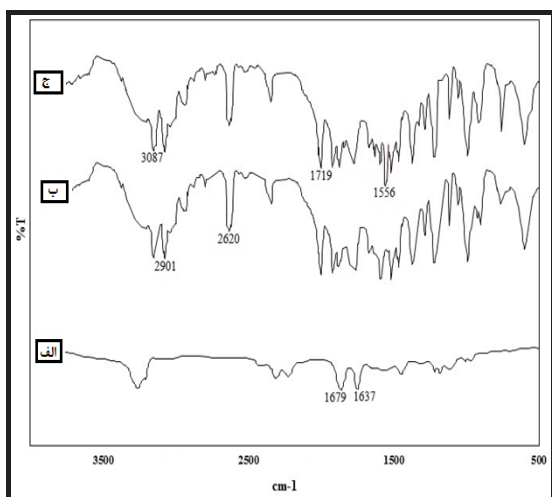
ابتدا برای بررسی عملکرد اصلاح‌کننده بر روی نمونه‌ی تهیه‌شده تست طیف‌سنجی پرتو ایکس^۳ صورت پذیرفت که نتیجه‌ی آن در شکل ۳ آورده شده است. شایان ذکر است تست ذیل در آزمایشگاه سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران انجام پذیرفته است.

4- Bragg's law
5- FTIR

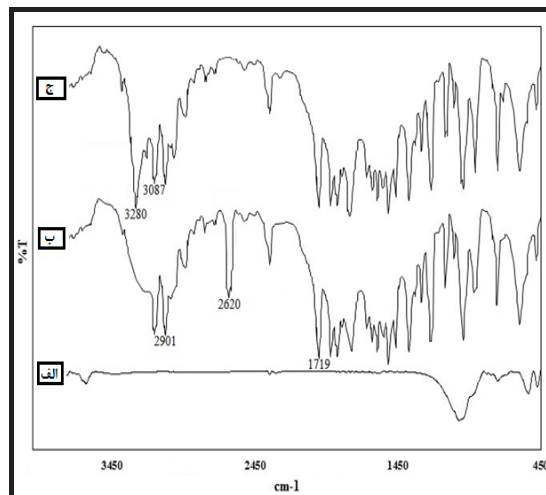
2- Aspect ratio
3- XRD

وارد گالری میکا شده‌اند؛ حال سؤال اینجاست که مولکول‌های اصلاح‌کننده چگونه به زنجیره‌های پلیمری اتصال می‌یابد. در مورد استفاده از خاک رس با توجه به مناسب نبودن طبیعت شیمیایی دو ماده و قطبی بودن صفحات خاک رس و غیر قطبی مولکول‌های پلی‌پروپیلن از طرفی و برقراری پیوند با صفحات قطبی رس از طرف دیگر از سازگارکننده‌ی پلی‌پروپیلن گرفته‌شده با مالئیک انیدرید^۷ استفاده می‌شود. با توجه به شرایط مشابه و مطالعات انجام‌شده با شرایط ذیل برای صفحات میکا نیز از این سازگارکننده استفاده می‌شود. شایان ذکر است برای ترکیب مولکول‌های اصلاح‌کننده و سازگارکننده می‌بایست از شروع‌کننده‌ی مناسب استفاده نمود. با توجه به مطالعات انجام‌شده برای آغاز واکنش دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد نیاز است که در شکل ۶ نتایج آزمایش آورده شده است.

با توجه به نمودار پیوند دوگانه‌ی کربن-کربن مولکول‌های اصلاح‌کننده (دی‌استون آکریل آمید) در حضور شروع‌کننده‌ی AIBN شکسته‌شده و پیک آن در cm^{-1} ۱۵۵۶ حذف و از طرف دیگر حلقه‌ی انیدرید مولکول سازگارکننده گسسته شده و با ظرفیت آزادشده‌ی ناشی از شکست پیوند دوگانه واکنش می‌دهد. مولکول‌های سازگارکننده نیز از یک سر خود به اصلاح‌کننده‌ی میکا متصل شده و از سر دیگر آماده ورود زنجیره‌های پلیمر به داخل گالری میکا جهت اتصال به آن می‌باشد.

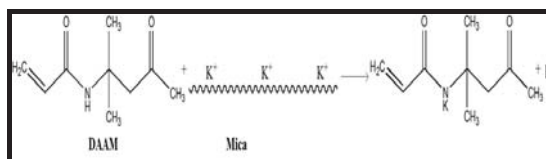


شکل (۴): نمودار تست طیف‌سنجی تبدیل فوریه در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد مربوط به: الف) پلی‌پروپیلن



شکل (۲): نمودار تست طیف‌سنجی تبدیل فوریه مربوط به الف) میکای خالص، ب) میکا و دی‌استون آکریل آمید، ج) دی‌استون آکریل آمید.

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، در گراف مربوط به دی‌استون آکریل آمید در cm^{-1} ۳۲۸۰ پیک مربوط به پیوند نیتروژن-هیدروژن وجود دارد که بعد از ترکیب با میکا در شرایط ذکرشده این پیک حذف شده و در ۲۶۲۰ پیک جدیدی که مبین پیوند پتاسیم-نیتروژن می‌باشد، تشکیل شده است. البته، با توجه به وجود بار جزئی منفی در سطح گالری میکا پیش‌بینی می‌گردد پتاسیم و نیتروژن به صورت زوج یون در کنار هم قرار گرفته و در حقیقت پتاسیم واسط بین گالری میکا و اصلاح‌کننده می‌باشد. در شکل ۵ که با استفاده از نرم‌افزار کم‌درا^۸ رسم شده است، چگونگی این برهم‌کنش آمده است.



شکل (۳): واکنش شیمیایی دی‌استون آکریل آمید و میکا.

از طرفی مولکول‌های سازگارکننده نیز به مولکول‌های اصلاح‌کننده میکا متصل شده و آماده‌ی ورود زنجیر پلیمر به داخل گالری میکا می‌باشد. بنابراین، با توجه به نتایج فوق می‌توان گفت مولکول‌های اصلاح‌کننده

گرفته‌شده با مالئیک انیدرید خالص، ب) پلی پروپیلن گرفته‌شده با مالئیک انیدرید و ترکیب میکا و دی‌استون آکریل آمید، ج) ترکیب میکا و دی‌استون آکریل آمید.

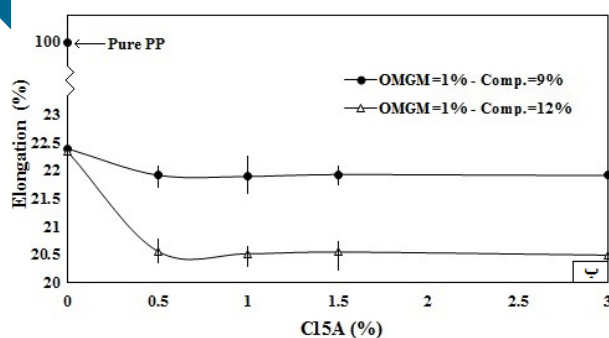
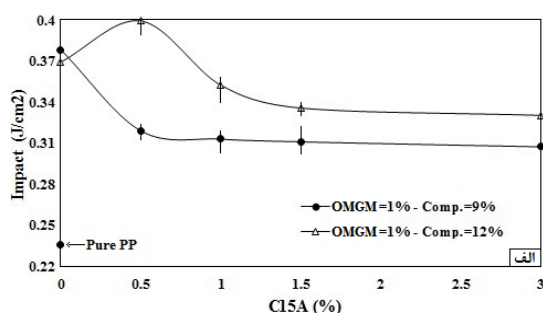
برای مشخص شدن نقش شروع‌کننده نیز در شرایط مشابه بدون استفاده از شروع‌کننده آزمایش را انجام و تحت تست تست طیف‌سنجی تبدیل فوری قرار دادیم که هیچ تغییری در پیک‌ها ایجاد نشد. حال، با توجه به اصلاح صفحات میکا و از طرف دیگر اصلاح خاک رس و دانستن چگونگی برهم‌کنش خاک رس و پلیمر می‌توان با حصول اطمینان، از ترکیب سه‌تایی پلیمر، خاک رس کلوزیت و میکا جهت دستیابی به خواص مورد نظر استفاده نمود.

۳-۲- بررسی خواص مکانیکی

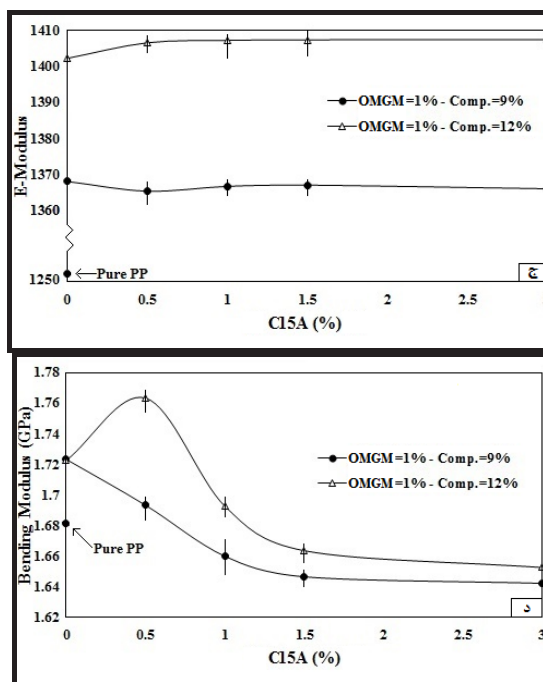
برای بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تهیه‌شده، نمونه‌ها تحت تست‌های مکانیکی ضربه، خمش و کشش قرار داده شد که نتایج آن شامل ضربه‌پذیری، نمودارهای افزایش طول، کششی و مدول یانگ در دو درصد مختلف از سازگارکننده (Comp.) قابل مشاهده بوده و تأثیر درصد‌های مختلف نانوذره معدنی خاک رس کلوزیت در کنار ذرات میکا (OMGM) بر خواص مکانیکی نشان داده شده است. در شکل ۷-الف متوسط تأثیر درصد میکا بر استحکام ضربه نشان داده شده است. افزایش ذرات میکا تا ۱ درصد وزنی سبب بالا رفتن استحکام ضربه شده، ولی زمانی که درصد میکا به ۳ درصد وزنی افزایش یافت، اُفت استحکام ضربه در نمودار دیده شد. ضربه‌پذیری نانوکامپوزیت نسبت به پلیمر خالص نزدیک به ۵۰ درصد افزایش مشاهده شده است. با توجه به اندازه‌ی بزرگ‌تر لایه‌های میکا نسبت به خاک رس کلوزیت احتمال ایجاد کلوخه‌های میکا در درصدهای پایین‌تری نسبت به خاک رس وجود دارد که در این صورت، با اُفت خواص مکانیکی از جمله ضربه‌پذیری همراه خواهد بود. اما با وجود اُفت در استحکام ضربه نمونه نانوکامپوزیت، استحکام ضربه‌ی نمونه‌ها با حضور میکا نسبت به پلی‌پروپیلن خالص بهبود داشته است. در شکل ۷-ب تأثیر درصد ذرات میکا بر خواص ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست پلی‌پروپیلن نشان داده شده است. با توجه به اندازه‌ی قابل توجه ذرات

معدنی میکا کاهش ازدیاد طول نمونه با افزایش درصد میکا قابل انتظار می‌باشد. به طور کلی، افزایش اندازه‌ی ذرات پُرکننده و چسبندگی بین ذرات با زنجیره‌های پلیمری مانع از تحرک و تغییر شکل بیشتر زنجیره‌های پلیمری می‌گردد و از این رو، کاهش در مقدار ازدیاد طول مشاهده می‌شود.

در شکل ۷-ج افزایش درصد وزنی میکا سبب بالا رفتن مدول کششی شده است. به طور کلی، روند افزایش مدول کششی در نمونه‌های حاوی پُرکننده با توجه به میزان برهم‌کنش و سازگاری بین ذرات و زمینه‌پلیمری تغییر می‌یابد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد در حضور سازگارکننده مناسب یا بهبود خواص چسبندگی بین ذرات معدنی میکا و خاک رس و زنجیره‌های پلی‌پروپیلن، افزایش در مدول کششی نمونه‌ها حاصل می‌گردد. در شکل ۷-د متوسط تأثیر درصد وزنی میکا بر مدول خمشی نشان داده شده است. افزایش درصد وزنی میکا تا یک درصد سبب بالا رفتن مدول خمشی شده ولی زمانی که درصد میکا به ۳ درصد افزایش یافت، اُفت مدول خمشی در نمودار دیده شد. دلیل این امر تمایل ذرات به کلوخه شدن در درصدهای بالا می‌باشد. اما با وجود اُفت در مدول خمشی نمونه نانوکامپوزیت در درصدهای بالا، مدول خمشی نمونه‌ها با حضور میکا و خاک رس نسبت به پلی‌پروپیلن خالص بهبود داشته است.



۳-۴- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی در شکل ۸ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی^۸ نمونه‌های حاوی ۰/۵ تا ۳ درصد وزنی میکای اصلاح شده قابل مشاهده است. با افزایش میکای اصلاح شده تا یک درصد صفحات به صورت ورقه‌ای در ماتریس پلیمر پراکنده شده‌اند. همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش درصد میکا، به دلیل بزرگ بودن صفحات میکا، ذرات به صورت توده در زمینه‌ی پلیمر تجمع می‌کنند که بر عملکرد و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت تأثیر منفی می‌گذارد.



شکل (۵): بررسی تأثیر افزایش درصد وزنی میکای اصلاح شده بر الف) ضربه‌پذیری، ب) ازدیاد طول، ج) مدول کششی، د) مدول خمشی.

۳-۳- بررسی رفتار دمای ذوب و کریستالیزاسیون با استفاده از نتایج آزمایش گرماسنجی در مسیر رفت و برگشت شامل بررسی نقاط ذوب و کریستالیزاسیون جدول ۱ ارائه شده است. بیشترین دمای ذوب، دمای کریستالیزاسیون و در نتیجه بالاترین آنتالپی ذوب و کریستالیزاسیون مربوط به نمونه حاوی یک درصد وزنی میکا و نیم درصد وزنی کلوزیت بوده و دلیل آن ایجاد کریستال‌های مستحکم و همچنین واکنش‌های قوی‌تر مابین پلیمر و نانوذرات معدنی بوده که نشان‌دهنده‌ی نفوذ بیشتر زنجیره‌های پلیمر در بین لایه‌های سیلیکاتی بوده و منجر به صرف انرژی بیشتری برای تغییر حالت آن می‌باشد.

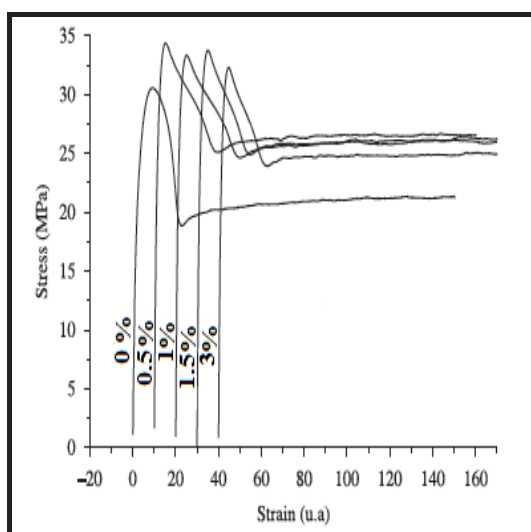
جدول (۱): دمای ذوب و کریستالیزاسیون در درصد‌های مختلف نانو ذره معدنی میکا و رس.

نمونه	Tm (°C)	Tc (°C)
0 %	162.1	122.4
0.5 %	165.4	124.7
1 %	162.3	127.9
1.5 %	161.3	129.9
3%	160.2	133.3

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در محل شکست نمونه‌های کانپوزیتی شامل نانوذرات تهیه شده است و رشد ترک در آن قابل مشاهده می‌باشد. در تصویر الف برای پلی‌پروپیلن خالص و ۰/۵ درصد وزنی پُرکننده سطح شکست تقریباً صاف و در یک مسیر یکنواخت قابل رؤیت است و انتشار ترک بدون تغییر مسیر انجام می‌شود. با افزودن نانوذرات رس و میکا مسیر رشد ترک به طرفین منحرف شده و صفحات سیلیکاتی همچون مانعی در برابر رشد ترک عمل کرده و سرعت رشد ترک را کند می‌نماید.

۳-۵- بررسی نمودار استرس-استرین

همان طور که در شکل ۹ مشخص است در نمونه‌ی حاوی یک درصد نانوذره‌ی میکا و نیم درصد خاک رس کلوزیت بیشترین استرس شکست قابل مشاهده است که دلیل آن نفوذ خوب زنجیرهای پلیمری در صفحات سیلیکاتی و واکنش قویتر پلیمر و نانو ذره می‌باشد.



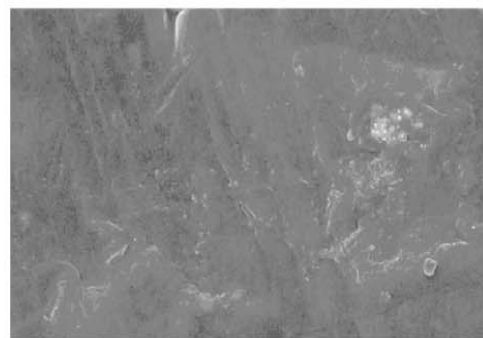
شکل (۹): تأثیر درصدهای مختلف پُرکننده بر نمودار تنش- کرنش.

همان طور که مشاهده می‌شود در این نمونه با اعمال نیرو در مقدار کرنش بیشتری شکست اتفاق می‌افتد و همچنین، بیشترین مقدار تنش جهت تغییر حالت پلیمر در این نمونه مشاهده می‌شود (جدول ۲). با افزایش مقدار پُرکننده به دلیل تجمع نانوذرات و چسبندگی آنها به یکدیگر و کاهش سطح تماس مؤثر بین ذرات معدنی میکا و خاک رس و ماتریس پلیمری، مقدار تنش تسلیم و کرنش شکست کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، ذرات



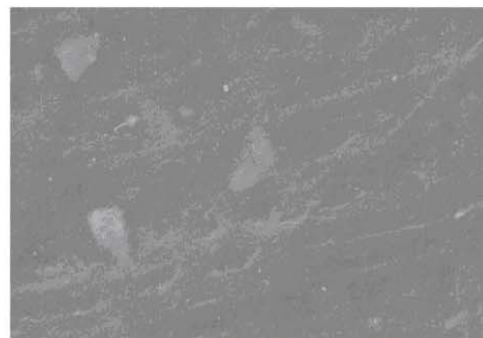
10 μm | Mag.: 2.00 kx EHT: 20.00 kv

الف- PP + 0.5% ModifiedMica



10 μm | Mag.: 2.00 kx EHT: 20.00 kv

ب- PP + 1.0% ModifiedMica



10 μm | Mag.: 2.00 kx EHT: 20.00 kv

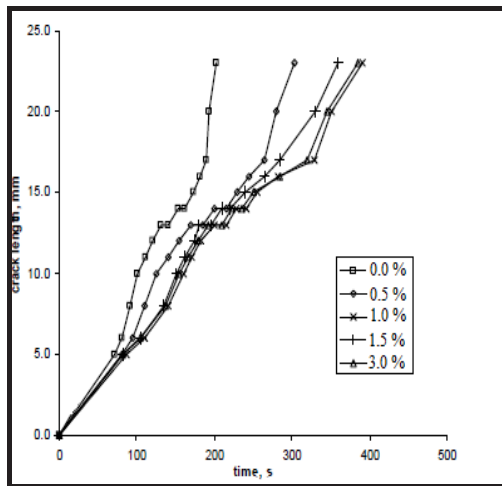
ج- PP + 1.5% ModifiedMica



10 μm | Mag.: 2.00 kx EHT: 20.00 kv

د- PP + 3.0% ModifiedMica

شکل (۶): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های حاوی ۰/۵ تا ۳ درصد وزنی میکای اصلاح‌شده.



نمودار (۱۰): نمودار سرعت رشد ترک در درصد‌های مختلف پُرکننده‌ی معدنی.

۴- نتیجه‌گیری و جمع‌بندی

با توجه به مطالب و تحلیل‌های ارائه‌شده، می‌توان گفت استفاده از نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن، میکا و خاک رس کلوزیت در ساخت بدنه‌ی شناورهای تندرو ضمن کاهش قیمت به دلیل ارزان بودن پلی‌پروپیلن نسبت به سایر پلیمرهای مهندسی، ضربه‌پذیری و استحکام مناسب بدنه‌ی شناور نیز قابل دست‌یابی است. حضور ذرات معدنی ارزان قیمت میکا و خاک رس مقدار قابل توجهی از افزایش طول پلی‌پروپیلن می‌کاهد. به عبارت دیگر با ایجاد برهم‌کنش بین نانو ذرات و زمینه‌ی پلیمری و کاهش تحرک زنجیره‌های پلی‌پروپیلن، نمونه در درصد‌های طولی پایین‌تری می‌شکند.

عدم سازگاری فازی در آمیزه‌های دوتایی عامل اصلی کاهش درصد ازدیاد طولی پلی‌پروپیلن می‌باشد. حضور اصلاح‌کننده به همراه ذرات معدنی، امکان برهم‌کنش ذره و زمینه‌پلیمری را بهبود می‌بخشد. همچنین، با توجه به نتایج به دست آمده نقش حیاتی سازگارکننده در کنار ذرات معدنی میکا و نانورس مورد تأکید قرار داده می‌شود. با قرار گرفتن سازگارکننده بین ذرات معدنی و زمینه‌پلی‌پروپیلن امکان تحرک و جابجایی مولکول‌های پلی‌پروپیلن افزایش می‌یابد. در حالی که عدم حضور سازگارکننده به کاهش تحرک ذرات معدنی و کاهش درصد ازدیاد طولی می‌انجامد. با این وجود، تغییر در درصد سازگارکننده می‌تواند اثرات متفاوتی در تغییر ازدیاد نمونه‌ها داشته باشد. با افزایش درصد سازگارکننده

به هم‌چسبیده خود باعث ناهمگن کردن ساختار نانوکامپوزیت شده و با افزایش آن خواص مکانیکی کاهش می‌یابد.

جدول (۲): مقادیر تنش تسلیم و کرنش شکست در درصد‌های مختلف پُرکننده‌ی معدنی.

نمونه	تنش تسلیم (MPa)	کرنش شکست
0.0 %	30.50	146
0.5 %	34.35	161
1.0 %	32.87	149
1.5 %	32.14	140
3.0%	31.75	132

۳-۶- بررسی زمان رشد ترک

در شکل ۱۰ نمودار تغییرات گذشت زمان در برابر رشد ترک در عرض نمونه قابل مشاهده می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای نمونه‌ی حاوی پلیمر خالص رشد ترک سریع‌تر از سایر نمونه‌ها انجام گرفته است و با افزودن نانوذرات معدنی میکا و رس زمان رشد ترک و رسیدن آن به انتهای نمونه کندتر شده است. وجود نانوذرات مانع رشد یکنواخت ترک شده و به دلیل انحراف مسیر رشد انتشار آن مستلزم صرف زمان بیشتری شده است. به عبارت دیگر، ترک در مسیر حرکت خود به نانوذرات معدنی برخورد کرده و ضمن تغییر مسیر از شدت رشد آن کاسته می‌شود. معمولاً ترک‌های ناشی از ضربه‌های ناگهانی با برخورد به نانوذرات به چند ترک با قدرت کمتر تبدیل می‌شوند. شایان ذکر است صفحات بزرگ میکا و همچنین، صفحات خاک رس نیز انرژی ترک‌های در حال رشد را جذب می‌نمایند. با افزودن مقدار نانوذره بیشتر از حد بهینه، رشد ترک مجدداً سرعت می‌یابد. دلیل این موضوع کنار هم قرار گرفتن و تجمع ذرات معدنی میکا و رس به صورت کلوخه‌ای بوده که خود ضمن کاهش سطح تماس مؤثر، به عنوان عامل ناپایدارکننده در زمینه‌پلیمر عمل کرده و در صورت برخورد ترک با آن خود عامل برهم زدن برهم‌کنش‌های مناسب ذره-زمینه شده و در برخی موارد موجب ایجاد ترک‌هایی با قدرت و شدت بیشتری در زمینه‌ی پلیمر می‌شوند.

در ساختار نیمه بلوری پلی پروپیلن، درصد ازدیاد طولی کاهش یافته است. عدم سازگاری فازی در آمیزه‌های دوتایی عامل اصلی کاهش درصد ازدیاد طولی پلی پروپیلن می‌باشد حضور میکا و توزیع مناسب آن و سطح تماس بسیار بالای لایه‌های میکا با زمینه پلیمری در مقادیر کمتری از آن سبب ایجاد شبکه مستحکم نانوکامپوزیتی می‌گردد. بنابراین، انتقال تنش از زمینه به میکا و خاک رس به خوبی انجام می‌شود. بنابراین، برای شکسته شدن نمونه انرژی بیشتر لازم خواهد بود. از طرف دیگر در درصدهای بالای پُرکننده (بیشتر از ۱ درصد) به علت تجمع ذرات و افزایش تمرکز تنش در اطراف تجمعات می‌تواند به شدت مدول نمونه را کاهش دهد. به عبارت دیگر، لغزش ذرات خاک تجمع یافته بر روی یکدیگر مقاومت نمونه را برای تغییر شکل کاهش می‌دهد. افزایش مدول کششی در نمونه‌های حاوی پُرکننده با توجه به میزان برهم‌کنش بین ذرات و زمینه پلیمری تغییر می‌یابد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد در حضور سازگارکننده یا بهبود خواص چسبندگی بین ذرات معدنی و زنجیرهای پلی پروپیلن افزایش در مدول کششی نمونه‌ها حاصل می‌گردد. از افزایش درصد اصلاح‌کننده سبب کاهش مدول خمش نمونه‌ها شده و آنها را نرم‌تر کرده است. پایین بودن استحکام و خواص مکانیکی علت این پدیده می‌باشد. افزایش بیشتر اصلاح‌کننده امکان جدایی فازی آن را با زمینه پلی پروپیلن افزایش می‌دهد که این امر سبب کاهش مدول یانگ نمونه‌ها می‌گردد. در ترکیب درصد مناسب به دلیل پخش همگن و گسسته شدن صفحات سیلیکاتی پُرکننده، مسیر رشد ترک منحرف شده و تصاویر سطح شکست با افزایش پستی و بلندی همراه می‌باشد همچنین، با اعمال ضربه ناگهانی زمان و نیروی بیشتری جهت گسستن پیوندها نیاز است. پیشرفت‌های عمده پیرامون ساخت بدنه‌ی شناورهای تندرو ساخته‌شده با نانوکامپوزیت‌های پلیمر، میکا و خاک رس قابل استحصال بوده و این ترکیب می‌تواند فصل جدیدی از بدنه‌های سبک، مستحکم و در عین حال اقتصادی را معرفی و توسعه دهد.

۵- تشکر و قدردانی

نگارندگان بر خود لازم می‌دانند از جناب آقای مهندس هاشمی ریاست محترم مرکز رشد خلاقیت و نوآوری صنایع دریایی جهت انجام این پژوهش تشکر نمایند.

منابع:

- [1] Dong, Y., and Bhattacharyya, D., "Dual role of maleated polypropylene in processing and material characterisation of polypropylene /clay nanocomposites," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, pp. 1617–1622, 2010.
- [2] Lai, S. M., Chen, and W. C., Zhu, X. S., "Melt mixed compatibilized polypropylene / clay nanocomposites: Part 1 – The effect of compatibilizers on optical transmittance and mechanical properties," *Composites: Part a* Vol. 40, pp. 754–765, 2009.
- [3] Kubisova, H., Mernska, D., and Svoboda, P., "PP / clay nanocomposite: Optimization of mixing conditions with respect to mechanical properties," *Polym. Bull*, Vol. 65, pp. 533–541, 2010.
- [4] Rousseaux Dimitri, D. J., Idrissi, N. S., Baudouin, A. C., Devaux, J., Godard, P., Marchand, J., and Sclavons, M., "Polypropylene / clay nanocomposites: An innovative one-pot process," *Polymer Composites*, DOI:10.1002/Pc.22982, 2014.
- [5] Liu, S. P., and Liang, C. W., "Preparation and mechanical properties of polypropylene / montmorillonite nanocomposites - after grafted with hard/soft grafting agent," *Int. commun. Heat Mass Transfer*, Doi: 10.1016/J. Icheatmass Transfer. 10.12.030, 2011.
- [6] Liu, S. P., and Tu, L. C., "Studies on mechanical properties of dispersing intercalated silane montmorillonite in low density polyethylene matrix," *International Communications in Heat and Mass Transfer - Int Commun Heat Mass Trans*, Vol. 38, No. 7, pp. 879-886, 2011.
- [7] Oya, A., Kurokawa, Y., and Yasuda, H., "On crystallization of polypropylene on atomically flat silicate substrate and relationship to mechanical properties," *Journal of Materials Science*, Vol. 22, pp. 1143-2023, 2011.