

## تأثیر جریان تطویلی بر شکل گیری و ظهور ساختار در الیاف نانوکامپوزیت پلی پروپیلن/نانوصفحات گرافن

روح‌اله سمنانی رهبر<sup>۱\*</sup>، بهاره کلانتری<sup>۲</sup>، محمدرضا محدث مجتهدی<sup>۲</sup> و فرهاد شریف<sup>۳</sup>

۱- گروه پژوهشی نساجی و چرم، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

۲- دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳- دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۰۱/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۰۳/۱۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۰۳/۲۱

### چکیده

الیاف پلی پروپیلن (PP) خالص و الیاف نانوکامپوزیت پلی پروپیلن/نانوصفحات گرافن (GnPs) حاوی ۱/۰٪ GnPs در سرعت‌های ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ m/min تولید شدند. مورفولوژی، ساختار بلوری، آرایش مولکولی و خصوصیات حرارتی و مکانیکی الیاف تولید شده با استفاده از آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی، عبوری و نور پلاریزه معمولی، پراش اشعه ایکس با زاویه پهن، طیف‌سنجی مادون قرمز پلاریزه، گرماسنج پویایی تفاضلی، آنالیز مکانیکی-دینامیکی و آزمون خواص کششی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج پراش اشعه ایکس با زاویه پهن نشان دهنده عدم تأثیر GnPs بر ساختار بلوری آلفا مونوکلینیک PP در الیاف PP/GnPs می‌باشد. محاسبه نسبت دی کروئیک بیانگر روند افزایش آرایش مولکولی در فاز بلوری و نیز آرایش مولکولی متوسط در حضور GnPs برای الیاف PP/GnPs است که این موضوع با انجماد سریع‌تر لیف و افزایش تنش ریسندگی تشریح شد. بررسی رفتار مکانیکی-دینامیکی الیاف PP/GnPs نشان می‌دهد که ضرایب اتلاف و دمای انتقال شیشه‌ای الیاف تحت تأثیر سرعت برداشت و شدت جریان تطویلی قرار ندارند. استحکام کششی الیاف PP/GnPs ذوب‌ریسی شده در سرعت ۲۰۰۰ m/min از الیاف PP خالص کمتر است و در مقایسه با الیاف نانوکامپوزیت ذوب‌ریسی شده در سرعت ۱۵۰۰ m/min نیز افزایش قابل ملاحظه‌ای را نشان نمی‌دهد. بر اساس نتایج حاصله، مدل‌های ساختاری برای الیاف ذوب‌ریسی شده در سرعت‌های مختلف پیشنهاد شد.

**واژه‌های کلیدی:** نانوصفحات گرافن، الیاف نانوکامپوزیت پلی پروپیلن، جریان تطویلی، ذوب‌ریسی، ساختار بلوری.

### ۱- مقدمه

تولید مواد نانوکامپوزیت دارد. نانوکامپوزیت‌های پلیمری از طریق افزودن نانومواد مختلف در ماتریس پلیمرها تولید می‌شوند. استفاده از مواد پلیمری در صنعت نساجی بدلیل خصوصیات منحصر بفرد از قبیل انعطاف‌پذیری و قابلیت

فناوری نانو یک فناوری نوظهور و بین رشته‌ای است که کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف از جمله طراحی و

\* عهده‌دار مکاتبات: روح‌اله سمنانی رهبر

نشانی: کرج، سازمان ملی استاندارد، پژوهشگاه استاندارد، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، گروه پژوهشی نساجی و چرم

تلفن: ۰۲۶-۳۲۸۰۳۸۷۴، دورنگار: ۰۲۶-۳۲۸۰۳۸۷۴، پست الکترونیکی: semnani@standard.ac.ir

کاهش پذیری مطلوب بوده و کاربردهای زیادی یافته‌اند. مفهوم دانش نانوکامپوزیت‌های پلیمری در صنعت نساجی و تکنولوژی الیاف، نسل جدیدی از الیاف را به عنوان الیاف نانوکامپوزیت ایجاد نموده است و در این راستا از نانومواد متفاوتی جهت کاربردهای مختلف استفاده شده است. یکی از این مواد که اخیراً مورد توجه محققان قرار گرفته است، نانوصفحات گرافن می‌باشد که بدلیل خصوصیات منحصر بفرد و کشف روش‌های متفاوت برای تولید آن، محققان در سراسر دنیا به تحقیق در این زمینه روی آورده‌اند [۱،۲].

گرافن یک صفحه تک لایه دو بعدی است که در آن اتم‌های کربن با هیبریداسیون  $sp^2$  در یک ساختار بلوری شش ضلعی در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. گرافن تک لایه با مدول یانگ ۱ TPa و استحکام ۱۳۰ GPa قوی‌ترین ماده‌ای است که تا به حال شناخته شده است. این ماده دارای رسانایی حرارتی  $5000 \text{ W/(m.K)}$  و همچنین رسانایی الکتریکی بالا تا  $6000 \text{ S/cm}$  است. این خصوصیات در کنار مساحت سطحی بالا و نفوذناپذیری نسبت به گازها، موجب می‌شود تا گرافن پتانسیل بالایی جهت بهبود خصوصیات مکانیکی، الکتریکی، حرارتی و ایجاد مانع در برابر گاز در پلیمرها را داشته باشد [۳،۴].

علاوه بر گرافن که تنها از یک لایه از اتم‌های کربن تشکیل شده است نانوصفحات گرافن (GnPs) نیز وجود دارند که دارای خصوصیات مکانیکی، الکتریکی و حرارتی برجسته‌ای می‌باشند. نانوصفحات گرافن از چندین لایه یا صفحات گرافن قرار گرفته روی هم تشکیل شده‌اند که این صفحات توسط نیروهای واندروالس در کنار یکدیگر قرار گرفته و فاصله بین صفحه‌ای آنها حدود  $0.34 \text{ nm}$  است. ضخامت کلی نانوصفحات در مقیاس نانو و قطر آنها در محدوده میکرون تا  $100 \mu\text{m}$  است که با تغییر شرایط تولید می‌توان آن را تغییر داد. این نانوصفحات دارای مساحت سطحی و نسبت ابعاد بالایی می‌باشند [۸-۴].

نانوصفحات گرافن از لحاظ شیمیایی مشابه نانولوله‌های

کربن (CNTs) و از لحاظ ساختاری مشابه سیلیکات‌های لایه‌ای (Clay) می‌باشند. ولی GnPs در مقایسه با مواد نانو دو بعدی مانند Clay دانسیته پایین‌تری داشته و بدلیل وجود کربن‌هایی با هیبریداسیون  $sp^2$  در صفحات گرافن، از خواص رسانایی الکتریکی و حرارتی برخوردار می‌باشند. همچنین برخلاف CNTs که تولید آنها نیاز به تجهیزات گران قیمت و پیچیده داشته و مصرف انرژی بالایی نیز دارند، می‌توان این نانوصفحات را از منابع طبیعی گرافیت و با به کارگیری روش‌های مناسبی تولید نمود. بنابراین بدلیل وفور منابع طبیعی گرافیت به عنوان ماده اولیه جهت تولید GnPs، این ماده به عنوان تقویت کننده ایده آل جهت بهبود خصوصیات پلیمرها مورد توجه قرار گرفته و همچنین به عنوان افزودنی‌های نانو مقرون به صرفه، پتانسیل جایگزین شدن CNTs را در بسیاری از کاربردها دارد. می‌توان گفت GnPs مواد تقویت کننده بسیار موثری هستند که ساختار لایه‌ای Clay را با خصوصیات رسانایی حرارتی و الکتریکی منحصر بفرد CNTs ترکیب می‌کنند [۹،۱۰].

تحقیقات گسترده‌ای در مورد تولید نانوکامپوزیت‌ها از طریق افزودن نانوصفحات گرافن به پلیمرهای مختلف صورت گرفته است که یکی از پلیمرهای پر مصرف در این مورد پلی پروپیلن (PP) می‌باشد [۱۱]. در بخشی از تحقیقات یاد شده، خصوصیات مکانیکی و مورفولوژیکی نانوکامپوزیت‌های PP/GnPs [۱۷-۱۲]، تاثیر نسبت ابعاد بر خصوصیات مکانیکی و حرارتی این نانوکامپوزیت‌ها [۱۸]، ریزساختار و پایداری حرارتی آنها [۱۹]، تاثیر قطر ذرات، مقدار افزودنی و ماده سازگار کننده بر رفتار جریان مذاب کامپوزیت‌های PP تقویت شده با GnPs [۲۰-۲۲] و تاثیر GnPs بر خواص الکتریکی نانوکامپوزیت‌های PP/GnPs [۲۳] مورد بررسی قرار گرفته است.

علی‌رغم افزایش حجم تحقیقات بر نانوکامپوزیت‌های حاوی گرافن، بخش عمده مطالعات روی فیلم و قالب‌های پلاستیکی انجام شده است و تحقیقات منتشر شده اندکی در مورد تولید و بررسی ویژگی‌های الیاف نانوکامپوزیت بر پایه

حضور GnPs بر مورفولوژی، ساختار و خواص حرارتی الیاف PP/GnPs نشان می‌دهد که حضور GnPs در سطح الیاف بر خواص کششی تأثیر منفی می‌گذارد. همچنین در صورت بهبود پخش GnPs در ماتریس PP، بلورینگی در اثر جریان در الیاف PP/GnPs رخ خواهد داد.

همانطور که بررسی مطالعات پیشین نشان می‌دهد بیشتر تحقیقات صورت گرفته در زمینه الیاف نانو کامپوزیت حاوی GnPs روی ماتریس PA6 بوده و تحقیقات اندکی نیز در خصوص الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs منتشر شده است. فرآیند تولید الیاف فرآیند پیچیده‌ای است که در آن ظهور ساختار الیاف از طریق برهمکنش زنجیرهای پلیمری با دما، تنش برشی و کششی در خط ریسندگی و تغییر فاز تعیین می‌شود. تغییرات ایجاد شده در رئولوژی پلیمر بدلیل افزودن مواد نانوممکن است مکانیزم شکل‌گیری الیاف را تغییر داده و منجر به تغییرات در ساختار و خصوصیات الیاف شود. بدلیل آنکه بطور کلی شرایط تولید الیاف با شرایط تولید فیلم و فرآیندهای دیگر تفاوت دارد، لذا خصوصیات ساختاری الیاف نانو کامپوزیت نسبت به فیلم یا مواد نانو کامپوزیتی قالب‌گیری شده متفاوت خواهد بود. در این تحقیق، تأثیر جریان تطویلی بر شکل‌گیری و ظهور ساختار در الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs در طی ذوب‌ریسی با سرعت‌های متفاوت مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد

پلیمر مورد استفاده در این پروژه پلی پروپیلن نوع الیاف با نام تجاری 512P محصول شرکت سایبک عربستان می‌باشد که دارای وزن مولکولی ( $M_w$ ) ۱۸۶۰۰۰ g/mol و شاخص جریان مذاب ۲۵ g/10min است.

آمیزه PP/GnPs حاوی ۱۰٪ وزنی GnPs از شرکت Ovation Polymers آمریکا تهیه شد. نانوصفحات گرافن مورد استفاده در آمیزه توسط شرکت XG Sciences آمریکا

گرافن وجود دارد [۲۴-۳۰]. Xu و Gao کامپوزیت‌های نایلون ۶ (PA6)/گرافن را با روش پلیمرشدن درجای کاپرولاکتام در حضور اکسید گرافن تهیه نموده و سپس از طریق فرآیند ذوب‌ریسی آنها را تبدیل به الیاف نمودند [۳۱]. نتایج مطالعات آنها نشان داد که در حضور ۱/۰٪ گرافن، استحکام کششی الیاف نانو کامپوزیت حدود ۲/۲ برابر الیاف PA6 خالص بوده و مدول الیاف نیز حدود ۲/۴ برابر افزایش می‌یابد. در پژوهشی دیگر، ریزساختار و پایداری حرارتی الیاف نانو کامپوزیت PA6 حاوی گرافن عامل‌دار شده (FG) مورد بررسی قرار گرفت [۳۲،۳۳] و بر اساس نتایج حاصله، چسبندگی بین سطحی قوی بین صفحات FG و ماتریس PA6 وجود دارد که موجب انتقال بار موثر از ماتریس به نانوصفحات خواهد شد. همچنین افزودن صفحات FG، مقدار انرژی فعال‌سازی تخریب الیاف نانو کامپوزیت FG/PA6 را نیز افزایش می‌دهد که ناشی از فعل و انفعالات ویژه بین زنجیرهای PA6 و FG می‌باشد.

در تحقیق دیگری [۳۴] تأثیر CNTs و GnPs بر ساختار و خصوصیات مکانیکی الیاف نایلون ۱۲ (PA12) مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس نشان می‌دهد که شاخص بلورینگی با افزودن CNTs و GnPs بدلیل تأثیرات هسته‌زایی و رشد بلورهای جدید در اطراف افزودنی‌ها افزایش یافته است. بررسی خصوصیات مکانیکی نمایانگر بهبود مدول، استحکام در نقطه تسلیم و استحکام کششی الیاف تقویت شده با CNTs و GnPs می‌باشد.

Kim و همکارانش [۳۵] مطالعات تجربی و نظری را در مورد تأثیر آرایش یافتگی افزودنی‌های صفحه‌ای بر خصوصیات مکانیکی الیاف نانو کامپوزیت PA6 ذوب‌ریسی شده حاوی GnPs انجام دادند. نتایج شبیه‌سازی نشان داد که خصوصیات پیش‌بینی شده الیاف نانو کامپوزیت PA6/GnPs به میزان زیادی تحت تأثیر آرایش یافتگی GnPs قرار گرفته و با خواص اندازه‌گیری شده الیاف نانو کامپوزیت تولید شده با نسبت‌های کشش مختلف ارتباط دارد.

تحقیقات کلانتری و همکارانش [۳۶،۳۷] در مورد تأثیر

محفظه حاوی لامپ اشعه UV مدل OSRAM-300W 230V تحت تشعشع UV قرار گرفته‌اند [۳۸].

#### ۲-۴-۲- میکروسکوپ الکترونی عبوری

جهت بررسی تغییر شکل هندسی و مورفولوژی GnPs در ماتریس PP، ابتدا مقطع نازکی از الیاف با قطر کمتر از ۱۰۰ nm با استفاده از دستگاه اولترا میکروتوم تهیه شد. در ادامه از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) Zeiss مدل EM10C و با ولتاژ شتاب‌دهی ۸۰ kV جهت تهیه تصاویر از مقاطع تهیه شده استفاده شد.

#### ۲-۴-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی

جهت مطالعه مورفولوژی GnPs در آمیزه PP/GnPs، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) Hitachi S4160، FESEM، تحت ولتاژ شتاب‌دهی ۲۰ kV استفاده شد. نمونه‌ها قبل از مشاهده با ذرات طلا پوشش داده شدند.

#### ۲-۴-۴- بررسی ساختار بلوری با استفاده از پراش اشعه ایکس با زاویه پهن

الگوهای پراش اشعه ایکس با زاویه پهن (WAXD) با استفاده از دستگاه EQUINOX 1000 X-ray (Inel, France) بدست آمد. آزمایش پراش اشعه ایکس در ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۴۰ mA انجام و طول موج پرتو  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.540 \text{ \AA}$ ) انتخاب شد. اندازه بلور با استفاده از رابطه شرر در جهت عمود بر صفحات با اندیس میلر (۱۱۰) و (۰۴۰) محاسبه شد:

$$ACS = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

#### ۲-۴-۵- تعیین رفتار حرارتی

برای بررسی خواص حرارتی نمونه‌ها از دستگاه گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) مدل ۲۰۱۰ ساخت شرکت TA Instrument استفاده شد. برای این منظور، نمونه‌های با

تولید شده و با نوع M نامگذاری شده‌اند. طبق اظهارات تولیدکننده، نوع M حاوی تعدادی از لایه‌های گرافن است که روی یکدیگر قرار گرفته‌اند و ضخامت و قطر آن به ترتیب ۶-۸ nm و ۵  $\mu\text{m}$  می‌باشد. مساحت سطحی این نانوصفحات ۱۵۰-۱۲۰  $\text{m}^2/\text{g}$  می‌باشد.

#### ۲-۲- تهیه آمیزه برای ذوب‌ریسی

جهت پخش بهتر GnPs در ماتریس PP و تهیه آمیزه نهایی حاوی ۱/۱٪ GnPs برای ذوب‌ریسی، فرآیند اختلاط گرانول‌های PP و آمیزه PP/GnPs و در حقیقت رقیق‌سازی این آمیزه در اکسترودر دو مارپیچه همسانگرد مدل ZSK-25 ساخت شرکت Coperion Werner & Pfleiderer انجام شد. دمای نواحی حرارتی اکسترودر از بخش تغذیه تا انتهای اکسترودر به ترتیب ۱۷۵، ۱۸۵، ۱۹۵ و ۲۰۰ °C و سرعت مارپیچ ۲۵۰ rpm انتخاب شد. رشته‌های اکسترودر شده در آب خنک شده و سپس جهت انجام فرآیند ذوب‌ریسی توسط خردکن به گرانول تبدیل شدند. گرانول‌های PP خالص نیز جهت داشتن تاریخچه حرارتی یکسان با شرایط مشابه اکسترودر شدند. شمایی از فرآیند ذکر شده در شکل ۱ نشان داده شده است.

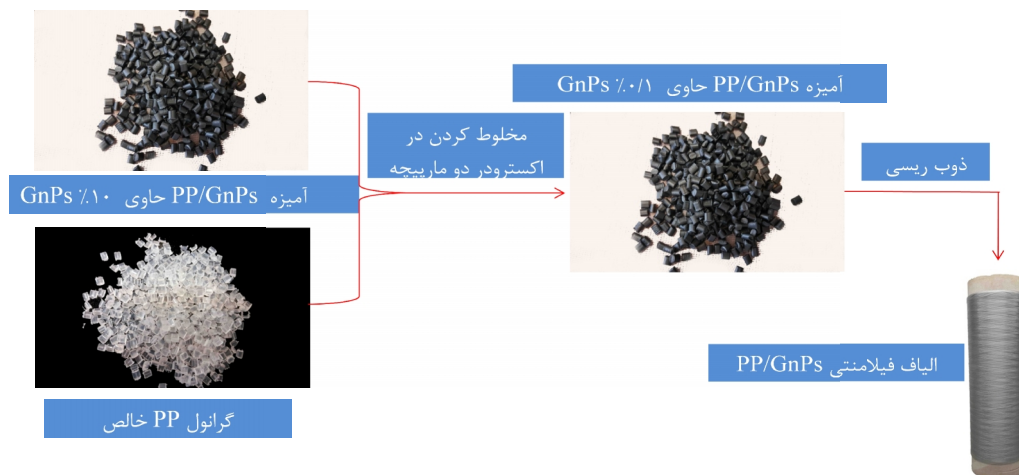
#### ۲-۳- ذوب‌ریسی

الیاف فیلامنتی با استفاده از یک واحد ذوب‌ریسی نیمه صنعتی ساخت شرکت Fourne-Automatic آلمان تولید شدند. جهت بررسی تاثیر سرعت برداشت بر خواص فیزیکی و ریزساختار الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs، نمونه‌هایی در سرعت‌های برداشت ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ m/min ذوب‌ریسی شدند. در جداول ۱ و ۲ به ترتیب پروفایل دمایی و شرایط تولید نمونه‌ها نشان داده شده است.

#### ۲-۴- روش‌ها

##### ۲-۴-۱- بررسی نحوه پخش GnPs

مطابق استاندارد ASTM G53 نمونه‌ها به مدت ۸۰۰ h در



شکل ۱: شمایی از مراحل آمیزه‌سازی گرانول PP/GnPs و تبدیل آن به الیاف فیلامنتی.

جدول ۱: دمای نواحی حرارتی دستگاه ذوب‌ریسی جهت تولید الیاف فیلامنتی.

| دمای بلوک ریسندهی (°C) | دمای ناحیه انتقال مذاب (°C) | دمای ناحیه اندازه‌گیری (°C) | ناحیه حرارتی ۵ (°C) | ناحیه حرارتی ۴ (°C) | ناحیه حرارتی ۳ (°C) | ناحیه حرارتی ۲ (°C) | ناحیه حرارتی ۱ (°C) |
|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| ۲۵۰                    | ۲۵۰                         | ۲۵۰                         | ۲۵۰                 | ۲۴۵                 | ۲۴۰                 | ۲۴۰                 | ۲۳۰                 |

جدول ۲: شرایط فرآیند ذوب‌ریسی برای تولید الیاف فیلامنتی.

| فشار مذاب قبل از پمپ ریسندهی (bar) | سرعت غلتک شیاردار (m/min) | سرعت غلتک اصطکاکی (m/min) | سرعت پمپ ریسندهی (rpm) | سرعت برداشت (m/min) |
|------------------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------|
| ۵۰                                 | ۱۱۰۴                      | ۱۰۰۲                      | ۱۰                     | ۱۰۰۰                |
| ۵۰                                 | ۱۶۵۵                      | ۱۵۰۲                      | ۱۰                     | ۱۵۰۰                |
| ۵۰                                 | ۲۲۳۵                      | ۲۰۰۰                      | ۱۰                     | ۲۰۰۰                |

نمونه پلی‌پروپیلن ۱۰۰٪ بلوری که مقدار آن ۲۰۹ J/g [۳۹] در نظر گرفته شده است و wt.% درصد وزنی GnPs می‌باشد.

## ۲-۴-۶- تعیین آرایش مولکولی

آرایش مولکولی الیاف با استفاده از طیف‌سنج عبوری مادون قرمز مجهز به پلاریزور بررسی شد. بدین منظور از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل Nexus 670 ساخت شرکت Nicolet مجهز به پلاریزور ZnSe چرخان استفاده شد. طیف‌گیری در محدوده ۴۰۰ تا

وزن ۷-۵ mg از الیاف ریز شده و از دمای محیط تا دمای ۲۰۰ °C حرارت داده شد و به منظور از بین بردن تاریخچه حرارتی به مدت ۵ min در این دما نگه داشته شدند. سپس نمونه‌ها تا دمای محیط خنک شدند. سیکل‌های حرارت‌دهی و سرد کردن در نرخ ۱۰ °C/min و تحت جریان نیتروژن انجام شد. درصد تبلور نمونه‌ها ( $X_c$ ) بر اساس رابطه ۲ بدست می‌آید:

$$X_c = \frac{1}{1 - wt.\% \Delta H_m^0} \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه  $\Delta H_m$  آنتالپی ذوب الیاف،  $\Delta H_m^0$  آنتالپی ذوب

ثابت ازدیاد طول کار می‌کند، اندازه‌گیری شد. طول اولیه نمونه‌ها و سرعت حرکت فک‌ها به ترتیب ۱۰۰ mm و ۵۰۰ mm/min بوده است. نتایج گزارش شده میانگین حداقل ۱۰ مرتبه اندازه‌گیری می‌باشد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- شکل هندسی و مورفولوژی GnPs

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از آمیزه PP/GnPs در شکل ۲ نشان داده شده است. GnPs بدلیل رسانایی الکتریکی بالا بصورت نواحی روشن‌تر در تصاویر ظاهر می‌شوند. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود GnPs به صورت صفحه‌ای بوده و دارای مورفولوژی صاف و مسطح با لبه‌های تیز می‌باشند و در برخی از نقاط چند صفحه بر روی یکدیگر قرار گرفته‌اند. قطر متوسط صفحات تقریباً ۷ μm می‌باشد.

تصویر بدست آمده به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری از GnPs در درون الیاف در شکل ۳ مویید این نکته است که پس از آمیزه‌سازی و ذوب‌ریسی، شکل هندسی و مورفولوژی نانوصفحات گرافن دستخوش تغییراتی خواهد شد و نسبت ابعادی ابتدایی آنها حفظ نمی‌شود. این موضوع می‌تواند بازدهی تقویت‌سازی این نانوصفحات را کاهش داده و بر خواص مکانیکی نهایی الیاف تاثیر منفی بگذارد. واپیچی در نانوصفحات گرافن شامل تاخوردگی، لوله‌ای شدن و کمانش است که می‌تواند در طی فرآیندهای تهیه مستریج و ذوب‌ریسی رخ داده و نسبت ابعادی موثر این نانوصفحات را کاهش دهد. بجای آنکه صفحات گرافن بصورت ورقه‌های جداگانه‌ای از گرافن با ضخامت ۱۰ نانومتر بوده و در جهت محور لیف قرار گیرند، چندین GnPs می‌توانند به یکدیگر چسبیده و ضخامت یاد شده را به چند برابر برسانند و در عین حال بدلیل بلند و نازک بودن، نانوصفحات گرافن مستعد واپیچی بوده و شکل هندسی صفحه‌ای آنها حفظ نخواهد شد. واپیچی‌های یاد شده بدلیل نیروهای برشی شدید وارده بر آنها در طی

$4000 \text{ cm}^{-1}$  با قدرت تفکیک  $4 \text{ cm}^{-1}$  صورت گرفت. نمونه الیاف بر یک صفحه مقوایی که سوراخی جهت عبور نور روی آن تعبیه شده بود به صورت موازی و در کنار هم پیچیده شده و در دستگاه قرار داده شد. جهت‌های موازی و عمودی میدان الکتریکی نوسانی نور مادون قرمز برخوردی با محور الیاف تنظیم شده و برای هر نمونه دو طیف جمع‌آوری شد. طیف الیاف نسبت به پیک مشخصه PP در  $2722 \text{ cm}^{-1}$  [۳۹] یکسان‌سازی شد تا از خطای ناشی از ضخامت نمونه جلوگیری شود.

#### ۲-۴-۷- بررسی رفتار دینامیکی-مکانیکی

آنالیز دینامیکی-مکانیکی (DMTA) به منظور بررسی خواص ویسکوالاستیک الیاف به عنوان تابعی از دما انجام شد. تجهیزات مورد استفاده برای این آزمایش دستگاه Tritec 2000 DMTA ساخت شرکت Triton می‌باشد. از این آزمایش جهت بررسی خواص ویسکوالاستیک دینامیکی مانند مدول ذخیره ( $E'$ )، ضریب اتلاف ( $\tan\delta$ ) و دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) استفاده می‌شود. خصوصیات الیاف در فرکانس ۱ Hz، ازدیاد طول ۱٪، نرخ حرارت‌دهی  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  و در محدوده دمایی  $50^\circ\text{C}$  تا  $150^\circ\text{C}$  ثبت شد.

#### ۲-۴-۸- شاخص جریان مذاب

شاخص جریان مذاب با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب مدل GT-7100-MI ساخت شرکت GOTECH و طبق استاندارد ASTM D1238 اندازه‌گیری شد. طبق این استاندارد، مقدار مذاب PP بر حسب گرم که در دمای  $230^\circ\text{C}$  در مدت ۱۰ min از میان روزنه‌ای با ابعاد معین تحت فشار یک وزنه  $2/16 \text{ kg}$  به بیرون جاری می‌شود، اندازه‌گیری می‌شود.

#### ۲-۴-۹- اندازه‌گیری خواص کششی

خواص کششی الیاف تولید شده با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری خواص کششی مدل EMT-3050 ساخت شرکت فناوری نوین الیما (ایران) که بر اساس سیستم نرخ



(الف)



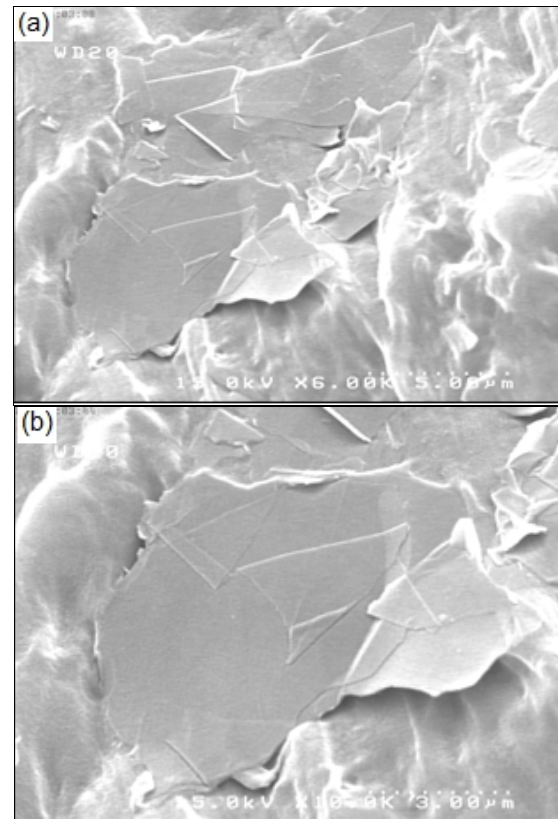
(ب)

شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs برای نشان دادن تغییر شکل هندسی و مورفولوژی نانوصفحات گرافن در طی آمیزه‌سازی و ذوب‌ریسی.

که اندازه تجمعات می‌تواند حتی از قطر الیاف نیز بیشتر باشد که این موضوع سبب غیریکنواختی سطح الیاف و تمرکز تنش و در نهایت افت خواص کششی خواهد شد که در این مورد در بخش خواص کششی که مویید این نتایج است، بیشتر بحث خواهد شد.

### ۲-۳- ساختار بلوری

در شکل ۵ الگوی پراش اشعه ایکس با زاویه پهن الیاف فیلامنتی ذوب‌ریسی شده در سرعت‌های برداشت مختلف نشان داده شده است. جدول ۳ نیز داده‌های بدست آمده از این الگوها را برای صفحات (۱۱۰) و (۰۴۰) نشان می‌دهد. در الگوی پراش PP خالص، چهار پیک مربوط به صفحات (۱۱۰)، (۰۴۰)، (۱۳۰) و (۰۴۱)، (۱۱۱) ظاهر شده‌اند که نمایانگر ساختار بلوری آلفا مونوکلینیک است. این ساختار بلوری در هر سه سرعت برداشت و نیز در حضور GnPs

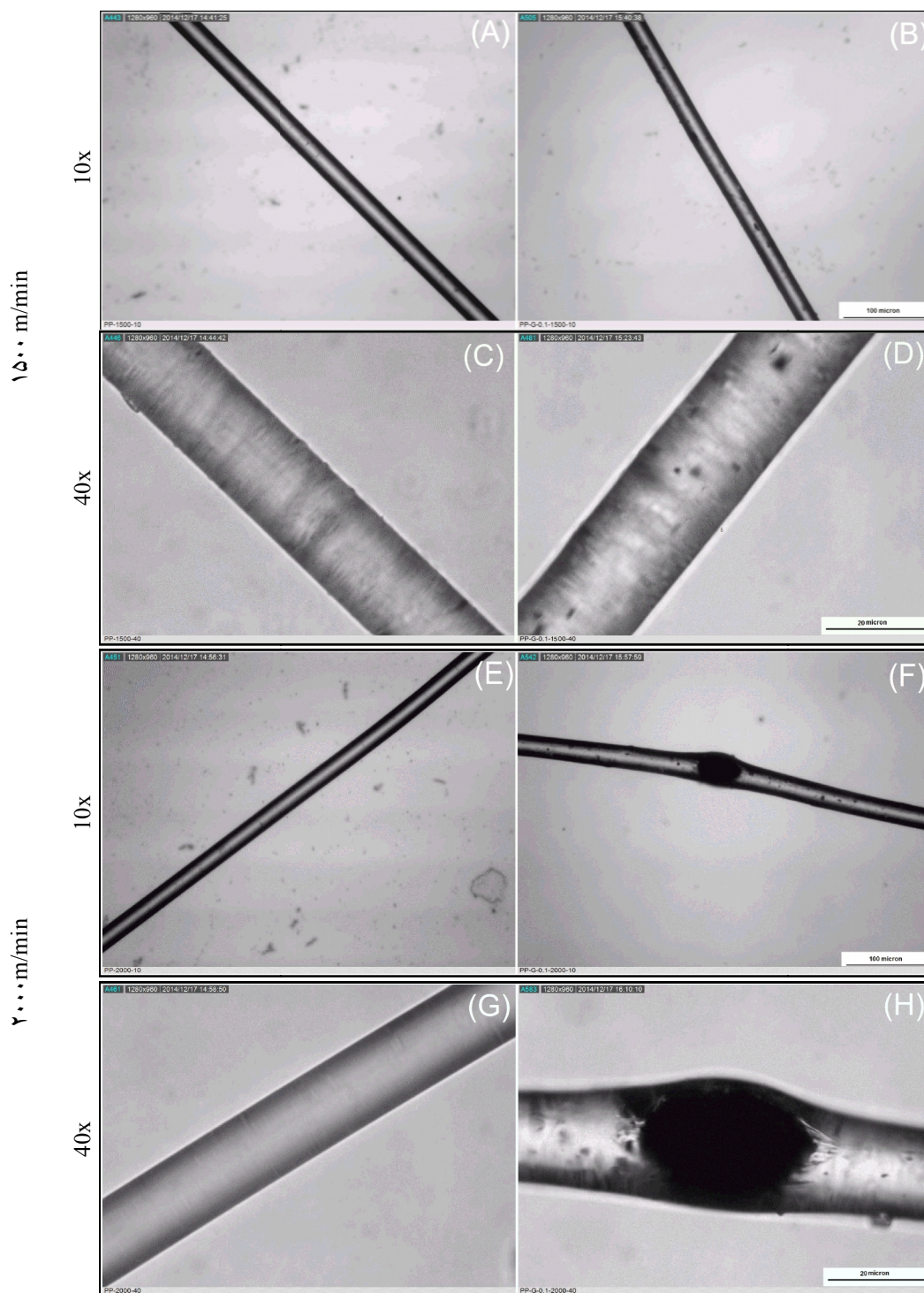


شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بدست آمده از آمیزه PP/GnPs.

فرآیندهای مذاب، رخ می‌دهد که این موضوع توسط محققان دیگر نیز گزارش شده است [۱۲،۱۳،۲۲].

برای بررسی نحوه پخش و توزیع GnPs در بستر الیاف از میکروسکوپ نوری استفاده شد. تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ نوری برای الیاف فیلامنتی نانوکامپوزیت PP/GnPs حاوی ۱/۰۱٪ GnPs که در سرعت‌های مختلف ذوب‌ریسی شده‌اند، در شکل ۴ نشان داده شده است. اگرچه تصاویر میکروسکوپ نوری نشان می‌دهند که GnPs بصورت نسبتاً یکنواخت در ماتریس PP پخش شده‌اند، اما می‌توان تجمعات GnPs را نیز در الیاف مشاهده نمود.

همانطور که ملاحظه می‌شود، قطر الیاف تولید شده در سرعت ۱۵۰۰ m/min در مقایسه با ۲۰۰۰ m/min بیشتر است و بدلیل اینکه اندازه تجمعات کوچکتر از قطر الیاف است، لذا مشکل وجود تجمعات در این الیاف و در حقیقت ناهموازی و نایکنواختی سطحی کمتر است. ولی در مورد الیاف تولید شده در سرعت ۲۰۰۰ m/min ملاحظه می‌شود



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ نوری سطح طولی الیاف PP و PP/G0.1 تولید شده در سرعت‌های مختلف ذوب‌ریسی با بزرگنمایی‌های ۱۰ و ۴۰.

(۰۶۰) ظاهر شده است که این موضوع در مورد الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs نیز صادق است. داده‌های جدول ۳ نشان می‌دهد که با افزایش سرعت برداشت، شدت نسبی

الیاف نانوکامپوزیت حفظ شده است. در سرعت برداشت ۲۰۰۰ m/min، پیک پرش صفحات (۰۴۱) و (۱۱۱) به خوبی قابل رویت نیست در حالی که پیک پرش صفحه



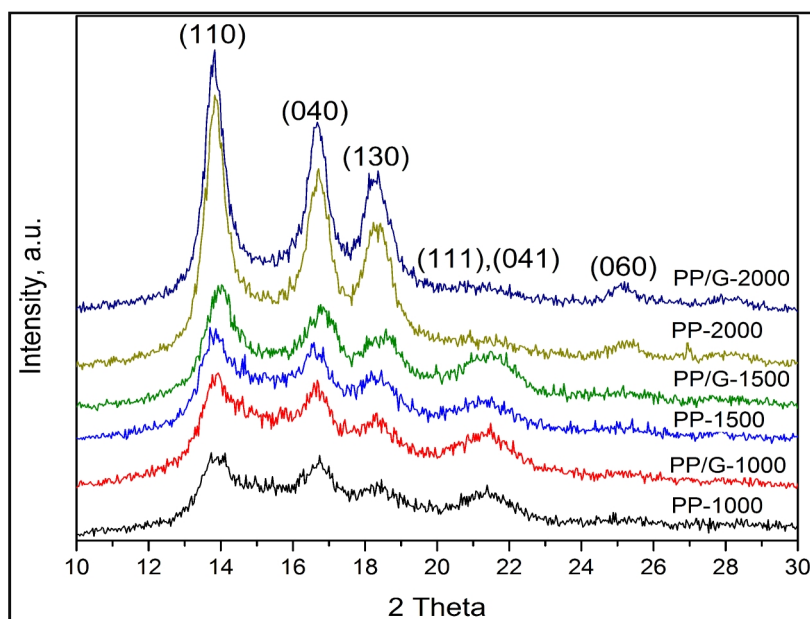
پیک پرش صفحات (۱۱۰)/(۰۴۰) کاهش می‌یابد که این کاهش در حضور GnPs در الیاف نانو کامپوزیت نیز رخ می‌دهد. ولی تفاوت قابل ملاحظه‌ای در شدت نسبی پیک پرش صفحات یاد شده در الیاف PP خالص و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs در سرعت‌های مختلف وجود ندارد.

نتایج مطالعات قبلی [۴۰] نشان می‌دهد که افزایش شدت نسبی پیک پرش صفحات (۱۱۰)/(۰۴۰)، نمایانگر افزایش میزان هسته‌گذاری در حضور GnPs است که در اینجا رخ نداده است. بر طبق تحقیقات پیشین [۴۱]، GnPs به عنوان مکان‌های هسته‌گذاری ناهمگن عمل می‌کند و بنابراین انتظار می‌رود میزان بلورینگی در الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs افزایش یابد. ولی در پژوهش حاضر، کاهش و یا عدم تغییر قابل ملاحظه در میزان بلورینگی الیاف را می‌توان به تجمع GnPs نسبت داد. تجمعات GnPs که در شکل ۴ نیز قابل رویت است، می‌تواند تعداد مکان‌های هسته‌گذاری واقعی را کاهش داده ولی اندازه آنها را بزرگتر نماید. این موضوع منجر به رشد هسته بلور و افزایش اندازه آن و کاهش میزان بلورینگی خواهد شد. بررسی اندازه بلورها برای صفحات (۱۱۰) و (۰۴۰) نشان می‌دهد (جدول ۳) که با افزایش سرعت برداشت، اندازه بلورها افزایش می‌یابد ولی اندازه بلورها در الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs در مقایسه با الیاف PP خالص در سرعت‌های مختلف بیشتر است.

بطور کلی می‌توان گفت در سرعت‌های بالاتر از ۱۰۰۰ m/min، نقش هسته‌زایی GnPs در حال کم‌رنگ شدن است و بیشتر خود زنجیرهای PP تحت تأثیر تنش وارده از سوی غلتک برداشت، نقش اصلی را در شکل‌دهی ساختار بلوری ایفا می‌کنند.

در ادامه در بحث ویژگی‌های حرارتی در خصوص مقادیر بلورینگی الیاف ذوب‌ریسی شده در سرعت‌های بالا بحث خواهد شد. نتایج نشان می‌دهد با افزایش سرعت برداشت، میزان بلورینگی الیاف PP خالص به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد ولی کاهش بلورینگی الیاف نانو کامپوزیت

PP/GnPs با افزایش سرعت برداشت کمتر است (جدول ۴). مطالعات متعدد نشان داده است که PP تک آرایش به شرایط بلورینگی حساسیت زیادی دارد [۴۲-۴۴]. PP اشکال بلوری متعددی دارد مانند فاز بلوری آلفا (مونوکلینیک)، فاز بتا (تری‌گونا) و فاز گاما (اورتورومیک). همچنین می‌تواند یک ساختار مزو داشته باشد که در اغلب موارد به شکل فاز شبه بلوری از آن یاد می‌شود. متداول‌ترین ساختار بلوری فاز آلفا است ولی فاز مزو نیز می‌تواند براحتی با سرد کردن PP از مذاب یا تغییر شکل مکانیکی نمونه‌های بلوری شکل گیرد و در طی حرارت‌دهی بعدی مجدداً بلوری شود. بنابراین پیک‌های ظاهر شده در منحنی گرماسنج پویشی تفاضلی نمونه‌ها می‌تواند مربوط به ذوب بلورهای ابتدایی موجود در الیاف و بلورهای شکل گرفته از فاز مزو در طی فرآیند حرارت‌دهی باشد. متأسفانه روش گرماسنج پویشی تفاضلی نمی‌تواند بوضوح اثر سرعت برداشت بر ریزساختار الیاف را تشریح نماید. بطور کلی مقادیر بلورینگی بدست آمده از روش گرماسنج پویشی تفاضلی با حرارت‌دهی در سرعت‌های متداول، بیش از مقدار واقعی بلورینگی نمونه است و از اینرو به ریزساختار ابتدایی نمونه ارتباطی نداشته و نمی‌تواند نشان دهنده ریزساختار واقعی نمونه باشد. بدین منظور محققان بر این باورند که برای بررسی دقیق ساختار الیاف PP حاوی فاز مزو، باید سرعت حرارت‌دهی در آزمون گرماسنج پویشی تفاضلی بسیار بیشتر باشد [۴۴]. هر چند در شکل ۵ پیک پهنی که مربوط به فاز مزو باشد در چنین سرعت‌هایی به وضوح قابل رویت نیست ولی پیک‌های تیز مربوط به فاز بلوری آلفا مونوکلینیک را تنها می‌توان در نمونه‌های ذوب‌ریسی شده در سرعت ۲۰۰۰ m/min مشاهده نمود. بدین ترتیب می‌توان گفت که در الیاف PP خالص و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs ذوب‌ریسی شده در سرعت‌های پایین‌تر از ۲۰۰۰ m/min، مخلوطی از فاز مزو و فاز بلوری آلفا مونوکلینیک وجود دارد. همچنین پهن بودن پیک ذوب در منحنی گرماسنج پویشی تفاضلی برای الیاف PP خالص و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs ذوب‌ریسی شده در



شکل ۵: الگوهای پراش اشعه ایکس با زاویه پهن الیاف PP خالص و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs ذوب‌ریسی شده در سرعت‌های مختلف.

جدول ۳: داده‌های استخراج شده از الگوهای پراش اشعه ایکس با زاویه پهن الیاف PP خالص و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs ذوب‌ریسی شده در سرعت‌های مختلف.

| نسبت شدت پیک<br>(۰۴۰)/(۱۱۰) | صفحات بلوری        |             |           |                    |             |           | کد نمونه  |
|-----------------------------|--------------------|-------------|-----------|--------------------|-------------|-----------|-----------|
|                             | (۰۴۰)              |             |           | (۱۱۰)              |             |           |           |
|                             | اندازه بلور<br>(Å) | FWHM<br>(°) | 2θ<br>(°) | اندازه بلور<br>(Å) | FWHM<br>(°) | 2θ<br>(°) |           |
| ۰/۹۱                        | ۳۷/۷۰              | ۲/۱۳        | ۱۶/۷۱     | ۳۹/۴۲              | ۲/۰۳        | ۱۳/۹      | PP-1000   |
| ۰/۸۶                        | ۴۴/۱۵              | ۱/۸۲        | ۱۶/۶      | ۴۴/۲۵              | ۱/۸۱        | ۱۳/۸۵     | PP-1500   |
| ۰/۷۱                        | ۵۴/۲۹              | ۱/۴۸        | ۱۶/۷۱     | ۷۲/۱۵              | ۱/۱۱        | ۱۳/۸۳     | PP-2000   |
| ۰/۸۹                        | ۴۷/۲۶              | ۱/۷۰        | ۱۶/۶۵     | ۴۶/۵۶              | ۱/۷۲        | ۱۳/۸۸     | PP/G-1000 |
| ۰/۸۲                        | ۵۴/۶۷              | ۱/۴۷        | ۱۶/۸۲     | ۵۶/۴۱              | ۱/۴۲        | ۱۴/۰۰     | PP/G-1500 |
| ۰/۷۶                        | ۶۸/۰۹              | ۱/۱۸        | ۱۶/۶۷     | ۷۹/۲۹              | ۱/۰۱        | ۱۳/۸۱     | PP/G-2000 |

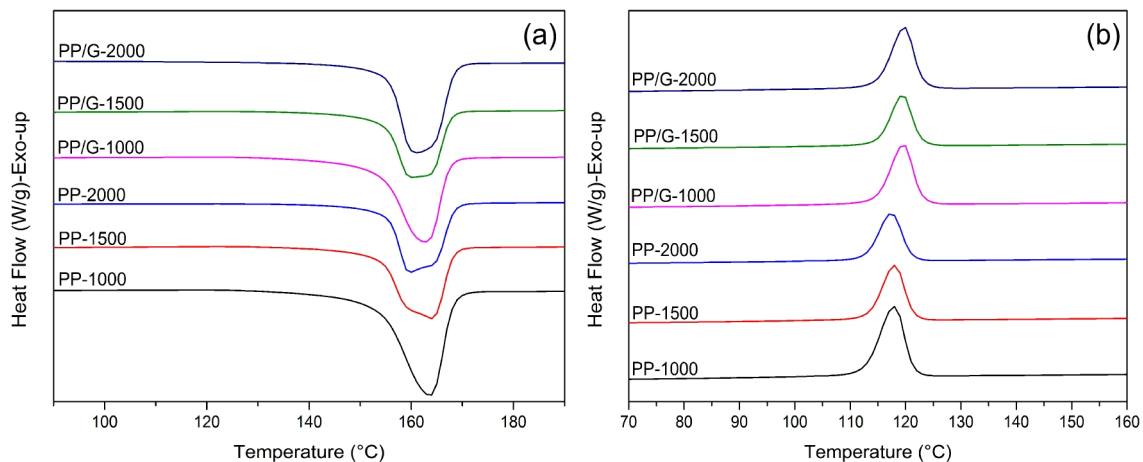
در سرعت‌های مختلف را نشان می‌دهد. مشخصات حرارتی این نمونه‌ها نیز در جدول ۴ ارائه شده است. نتایج جدول ۴ نشان می‌دهد که سرعت ذوب‌ریسی تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر دمای ذوب و دمای تبلور الیاف PP خالص و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs نداشته است.

همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش سرعت برداشت، میزان بلورینگی الیاف PP خالص به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد ولی کاهش بلورینگی الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs با افزایش سرعت برداشت، کمتر است. پیش از

سرعت‌های ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ m/min در شکل ۶ نیز نشان می‌دهد که در این نمونه‌ها، بلورهایی با اندازه، درجه تکامل و پایداری مختلفی وجود دارند.

### ۳-۳- ویژگی‌های حرارتی

ویژگی‌های حرارتی الیاف PP خالص و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs به کمک گرماسنج پویسی تفاضلی مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۶ منحنی‌های ذوب و تبلور الیاف PP خالص و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs ذوب‌ریسی شده



شکل ۶: منحنی‌های گرماسنج پویشی تفاضلی الیاف PP خالص و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs در سیکل حرارت دهی (a) و سیکل خنک کردن (b) در سرعت‌های مختلف.

جدول ۴: داده‌های حرارتی بدست آمده از گرماسنج پویشی تفاضلی برای الیاف PP خالص و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs در سرعت‌های مختلف.

| کد نمونه  | آنتالپی ذوب (J/g) | میزان بلورینگی (%) | دمای ذوب (°C) | دمای تبلور (°C) | دمای شروع تبلور (°C) | دمای سوپر کولینگ (°C) |
|-----------|-------------------|--------------------|---------------|-----------------|----------------------|-----------------------|
| PP-1000   | ۱۱۰/۳             | ۵۲/۷۷              | ۱۶۳/۶         | ۱۱۷/۸۹          | ۱۲۵                  | ۴۵/۷۱                 |
| PP-1500   | ۷۹/۹۳             | ۳۸/۲۴              | ۱۶۳/۸۴        | ۱۱۸             | ۱۲۵                  | ۴۵/۸۴                 |
| PP-2000   | ۷۲/۶۶             | ۳۴/۷۶              | ۱۵۹/۶۷        | ۱۱۷/۳۸          | ۱۲۴/۵                | ۴۲/۲۹                 |
| PP/G-1000 | ۸۸/۹۲             | ۴۲/۵۸              | ۱۶۲/۶         | ۱۱۹/۶۱          | ۱۲۶/۵                | ۴۲/۹۹                 |
| PP/G-1500 | ۷۱/۴۱             | ۳۴/۲۰              | ۱۶۰/۱۳        | ۱۱۹/۴۴          | ۱۲۶/۵                | ۴۰/۶۹                 |
| PP/G-2000 | ۷۶/۸۴             | ۳۶/۸               | ۱۶۱/۱۶        | ۱۱۹/۷۴          | ۱۲۷                  | ۴۱/۴۲                 |

این در مورد تغییرات ایجاد شده در میزان بلورینگی نمونه‌ها در اثر سرعت ذوب‌ریسی در بخش ساختار بلوری بحث شده است.

### ۳-۴- تعیین میزان آرایش یافتگی

از آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز پلاریزه برای بررسی میزان آرایش یافتگی زنجیرهای پلیمری در الیاف استفاده شد. برای شناسایی شدت آرایش مولکولی زنجیرهای پلیمری نسبت به محور لیف، نسبت دی کروئیک  $D=A_{\parallel}/A_{\perp}$  بصورت نسبت شدت جذب مادون قرمز قطبیده موازی با محور الیاف ( $A_{\parallel}$ ) به شدت جذب مادون قرمز عمود بر محور لیف ( $A_{\perp}$ ) برای ارتعاش خاصی تعریف می‌شود.

مطالعات قبلی نشان می‌دهد که برای PP جذب در عدد موج  $998 \text{ cm}^{-1}$  با فاز بلوری (محور c) و جذب در عدد موج  $973 \text{ cm}^{-1}$  با فازهای بلوری و آمورف ارتباط دارد. بنابراین از جذب در عدد موج  $998 \text{ cm}^{-1}$  برای ارزیابی آرایش یافتگی فاز بلوری و از جذب در عدد موج  $973 \text{ cm}^{-1}$  برای ارزیابی آرایش یافتگی متوسط الیاف استفاده می‌شود [۴۵،۴۶].

نتایج نسبت دی کروئیک در اعداد موج  $998 \text{ cm}^{-1}$  و  $973 \text{ cm}^{-1}$  برای نمونه‌های ذوب‌ریسی شده در سرعت‌های متفاوت در جدول ۵ نشان داده شده است. همانطور که در جدول ۵ ملاحظه می‌شود نسبت دی کروئیک برای اعداد موج ذکر شده در حضور GnPs در الیاف افزایش یافته است که نمایانگر افزایش آرایش یافتگی در هر دو فاز آمورف و

جدول ۵: مقادیر نسبت دی کروئیک (D) در اعداد موج ۹۷۳ و  $998\text{ cm}^{-1}$  برای الیاف PP خالص و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs ذوب‌ریسی شده در سرعت‌های مختلف.

| نمونه     | نسبت دی کروئیک               |                              |
|-----------|------------------------------|------------------------------|
|           | عدد موج $998\text{ cm}^{-1}$ | عدد موج $973\text{ cm}^{-1}$ |
| PP-1000   | ۱/۱۱۳                        | ۱/۰۶۱                        |
| PP-1500   | ۱/۲۱۷                        | ۱/۰۸۱                        |
| PP-2000   | ۱/۴۶۸                        | ۱/۲۷۷                        |
| PP/G-1000 | ۱/۱۷۳                        | ۱/۰۹۳                        |
| PP/G-1500 | ۱/۴۰۵                        | ۱/۲۴۵                        |
| PP/G-2000 | ۱/۵۷۵                        | ۱/۳۱۵                        |

بلوری در حضور GnPs می‌باشد.

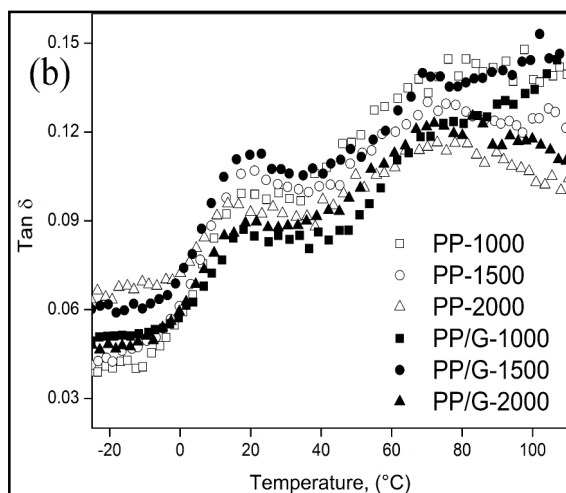
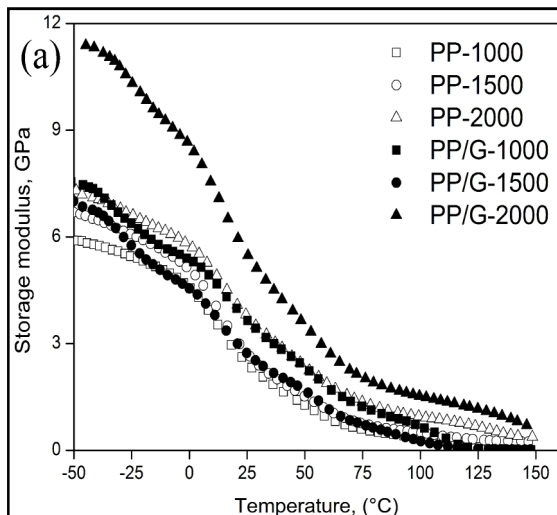
مطالعات قبلی [۴۷] نشان می‌دهد که فاکتورهای کلیدی برای حصول آرایش‌یافتگی و حفظ آن در خط ذوب‌ریسی عبارتند از شدت جریان تطویلی، زمان استراحت و نرخ سرمایش. در این تحقیق، نرخ سرمایش در تولید تمام نمونه‌ها ثابت بوده است و لذا در مورد این پارامتر بحث نمی‌شود. در طی ذوب‌ریسی، آرایش‌یافتگی زنجیره‌های مذاب بدلیل استراحت سریع در مذاب پلیمری با محدودیت‌هایی مواجه است که در این استراحت، نیروهای آنتروپی موجب بازگشت زنجیره‌های پلیمری به حالت اولیه آنها یعنی به شکل مارپیچ تصادفی خواهند شد. با افزایش سرعت برداشت، شدت جریان تطویلی افزایش می‌یابد و بدین ترتیب با افزایش سرعت برداشت در سرعت‌های بالاتر از  $1000\text{ m/min}$ ، آرایش‌یافتگی زنجیره‌های مولکولی در الیاف PP خالص و نیز الیاف PP/GnPs افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد حضور GnPs از حصول آرایش‌یافتگی ممانعت نمی‌کند. به نظر می‌رسد در سرعت  $1500\text{ m/min}$ ، افزایش میزان آرایش‌یافتگی حاصله در نمونه PP/GnPs نسبت به الیاف PP خالص قابل توجه بوده ولی این روند افزایشی در سرعت  $2000\text{ m/min}$  کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش شدت جریان تطویلی، زمان اقامت زنجیره‌های پلیمری در ناحیه انجماد ذوب‌ریسی کاهش

می‌یابد و در نتیجه امکان استراحت این زنجیره‌ها و بهم‌ریختگی آرایش‌یافتگی ایجاد شده در آنها به دلیل تنش وارده از سوی غلتک برداشت، کاهش می‌یابد. این موضوع نیز می‌تواند افزایش آرایش‌یافتگی در الیاف در سرعت‌های بالاتر را تشریح نماید. این پدیده از سوی دیگر موجب افت میزان بلورینگی در سرعت‌های بالاتر به جهت کافی نبودن زمان لازم برای حصول بلورینگی می‌شود که نتایج بدست آمده در جدول ۴ نیز موید این مطلب است.

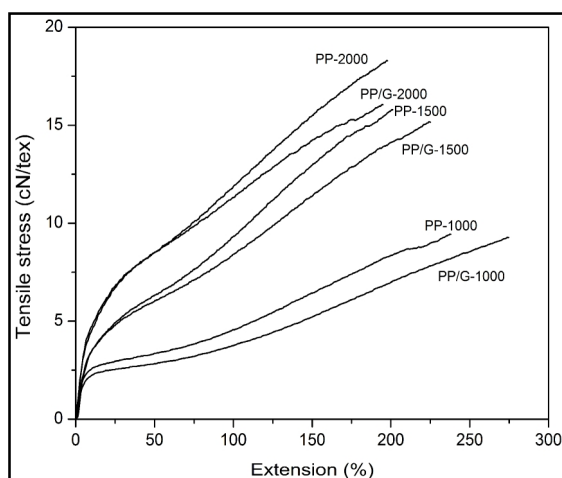
علاوه بر این، در الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs، وجود GnPs با هدایت حرارتی بالاتر به سرمایش و انجماد سریع‌تر لیف کمک می‌کند و در نتیجه آرایش‌یافتگی حاصله در الیاف نهایی حفظ خواهد شد. از سوی دیگر، کاهش دمای سوپر کولینگ در الیاف نمایانگر تسریع فرآیند بلورینگی است [۳۷]. لذا با توجه به کاهش دمای سوپر کولینگ در الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs مطابق جدول ۴، وقوع بلورینگی در این الیاف سریع‌تر رخ می‌دهد و این نواحی بلوری به صورت اتصالات عرضی فیزیکی، از بهم‌ریختگی آرایش‌یافتگی در زنجیره‌های پلیمری جلوگیری می‌کنند.

علاوه بر موارد یاد شده، افزایش ویسکوزیته مذاب پلیمری بدلیل حضور GnPs، موجب افزایش تنش ریسندگی شده و در نتیجه با افزایش نیروی وارده، احتمال آرایش‌یافتگی زنجیره‌های مولکولی در جهت محور لیف و شکل‌گیری زنجیره‌های پلیمری با آرایش‌یافتگی بالاتر در الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs وجود خواهد داشت.

برای بررسی افزایش ویسکوزیته مذاب پلیمری، شاخص جریان مذاب گرانول‌ها اندازه‌گیری شد. نتایج اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب برای گرانول PP خالص و آمیزه PP/GnPs حاوی ۱/۰٪ GnPs نشان می‌دهد که این مقدار از ۳۰/۴۱ برای گرانول PP خالص به ۲۳ در نمونه حاوی ۱/۰٪ GnPs کاهش می‌یابد (حدود ۲۴٪ کاهش). نتایج تحقیقات Duguay و همکارانش [۲۰، ۲۱] نیز نشان می‌دهد که در حضور GnPs، شاخص جریان مذاب PP/GnPs کاهش می‌یابد. شاخص جریان مذاب بستگی به خصوصیات



شکل ۷: منحنی‌های (a) مدول ذخیره و (b) ضریب اتلاف در مقابل دما برای الیاف PP و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs ذوب‌ریسی شده در سرعت‌های مختلف.



شکل ۸: منحنی تنش-کرنش الیاف PP خالص و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs ذوب‌ریسی شده در سرعت‌های مختلف.

مولکولی از قبیل وزن مولکولی و ساختار سیستم پلیمری دارد. پلیمرهایی با شاخص جریان مذاب بالا وزن مولکولی پایینی دارند و برعکس. به نظر می‌رسد GnPs از تحرک آزادانه زنجیرهای PP در حالت مذاب جلوگیری می‌کند و احتمال ایجاد ممانعت فضایی در میان بخش‌های زنجیر PP توسط نانوصفحات وجود دارد. همچنین درگیری بین زنجیرهای مولکولی PP در مجاورت GnPs افزایش می‌یابد که این درگیری از حرکت آزادانه مذاب جلوگیری می‌کند و این امر موجب افزایش ویسکوزیته مذاب پلیمری و در نتیجه کاهش شاخص جریان مذاب می‌شود.

### ۳-۵- بررسی خواص مکانیکی-دینامیکی

از آزمون مکانیکی-دینامیکی برای فهم بهتر تحرکات مولکولی و کسب اطلاعات بیشتر در خصوص خواص مکانیکی استفاده شده است. منحنی مدول ذخیره و ضریب اتلاف در برابر دما برای الیاف PP خالص و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs ذوب‌ریسی شده در سرعت‌های مختلف در شکل ۷ نشان داده شده است. داده‌های بدست آمده از این منحنی‌ها نیز در جدول ۶ داده شده است. همانطور که در شکل ۷ ملاحظه می‌شود مدول ذخیره الیاف با افزایش سرعت برداشت تا حدودی افزایش می‌یابد. در حضور GnPs نیز مدول ذخیره الیاف ذوب‌ریسی شده در سرعت‌های ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ m/min در مقایسه با الیاف PP خالص تا حدودی افزایش می‌یابد ولی مدول ذخیره در دمای ۳۰ °C برای الیاف نانو کامپوزیت ذوب‌ریسی شده در سرعت ۲۰۰۰ m/min حدود ۴۵٪ بیشتر از الیاف PP خالص است. همچنین ضرایب اتلاف و دمای انتقال شیشه‌ای الیاف PP خالص و الیاف PP/GnPs نیز چندان تحت تاثیر سرعت برداشت قرار ندارند.

### ۳-۶- خواص کششی

چگونگی تغییرات در خواص کششی الیاف PP خالص و الیاف نانو کامپوزیت PP/GnPs ذوب‌ریسی شده در

جدول ۶: داده‌های بدست آمده از آنالیز مکانیکی-دینامیکی الیاف PP و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs ذوب‌ریسی شده در سرعت‌های مختلف.

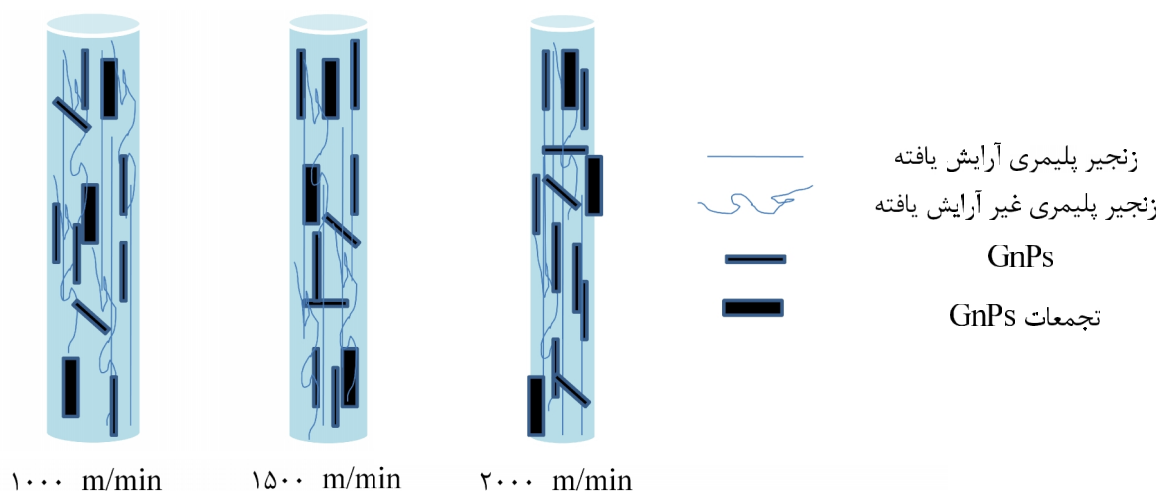
| PP/G-2000 | PP/G-1500 | PP/G-1000 | PP-2000 | PP-1500 | PP-1000 | کد نمونه                               |
|-----------|-----------|-----------|---------|---------|---------|--|
| ۱۸/۹      | ۱۸/۳      | ۱۸/۳      | ۱۷/۳    | ۱۹/۳    | ۱۹/۳    | T <sub>g</sub> (Tanδ temperature max.) |
| ۰/۰۹۰     | ۰/۱۱۴     | ۰/۰۸۶     | ۰/۰۹۹   | ۰/۱۰۵   | ۰/۱۰۰   | Tanδ max. value                        |
| ۱۰/۷۸     | ۶/۱۲      | ۶/۶۶      | ۶/۷۹    | ۶/۲     | ۵/۵۷    | -۳۰ °C                                 |
| ۵/۰۱      | ۲/۴۷      | ۳/۳۲      | ۳/۴۵    | ۲/۳۸    | ۲/۱۴    | ۳۰ °C                                  |
| ۱/۰۷      | ۰/۰۲۹     | ۰/۰۲۶     | ۰/۵۷    | ۰/۲۷    | ۰/۰۵۷   | ۱۳۰ °C                                 |

مدول ذخیره (GPa) در دمای

جدول ۷: تغییرات خواص کششی الیاف PP خالص و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs ذوب‌ریسی شده در سرعت‌های مختلف.

| کار مخصوص تا حد پارگی (cN/tex) | مدول کششی (cN/tex) | ازدیاد طول نسبی (%) | استحکام کششی (cN/tex) | سرعت برداشت (m/min) |
|--------------------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
| ۱۳/۰۸<br>(۲/۱۹)*               | ۵۸/۴۲<br>(۸/۷۵)    | ۲۸۳/۳<br>(۹/۲۲)     | ۹/۳۹<br>(۱/۰۷)        | PP                  |
| ۱۴/۲۹<br>(۲/۲۹)                | ۵۲/۶۴<br>(۶/۱۷)    | ۲۴۷/۹<br>(۲۶/۵۹)    | ۹/۳<br>(۰/۸۸)         | PP/G0.1             |
| ۱۹/۲۷<br>(۲/۴۳)                | ۷۰/۳۷<br>(۴/۷۲)    | ۲۰۲/۳<br>(۱۴/۴۱)    | ۱۵/۷۷<br>(۱/۲۵)       | PP                  |
| ۲۱/۰۲<br>(۲/۷۸)                | ۷۲/۸۸<br>(۶/۶۰)    | ۲۲۵/۹<br>(۱۶/۴۶)    | ۱۵/۲۱<br>(۱/۰۰)       | PP/G0.1             |
| ۲۳/۲<br>(۳/۰۹)                 | ۹۰/۴۸<br>(۷/۹۸)    | ۱۹۸<br>(۱۷/۱۸)      | ۱۸/۳۶<br>(۰/۹۳)       | PP                  |
| ۲۱/۳<br>(۲/۴۸)                 | ۹۳/۷۷<br>(۸/۶۸)    | ۱۹۵/۶<br>(۱۴/۸۱)    | ۱۵/۹۹<br>(۰/۸۸)       | PP/G0.1             |

\* اعداد داخل پرانتز نمایانگر انحراف معیار می‌باشند.



شکل ۹: مدل‌های ساختاری پیشنهادی برای الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs ذوب‌ریسی شده در سرعت‌های مختلف.

تمام نمونه‌ها ثابت بوده و تنها تنش کششی ناشی از سرعت غلتک برداشت تغییر داده شد، لذا می‌توان فرض نمود که در صورت بروز تجمعات GnPs پس از خروج از رشته‌ساز، امکان شکسته شدن آنها در خط ذوب‌ریسی و تحت جریان تطویلی به میزان قابل ملاحظه‌ای وجود ندارد. می‌توان اینطور در نظر گرفت که اعمال جریان تطویلی تنها می‌تواند بر چیدمان و آرایش‌یافتگی نانوصفحات و نیز تغییر بلورینگی الیاف تأثیرگذار باشد. بر اساس نتایج حاصله، می‌توان مدل‌های ساختاری نشان داده شده در شکل ۹ را برای الیاف ذوب‌ریسی شده در سرعت‌های مختلف پیشنهاد نمود.

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که به طور کلی در طی ذوب‌ریسی الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs در سرعت‌های بالاتر از ۱۰۰۰ m/min، نقش هسته‌زایی GnPs در حال کمرنگ شدن است و خود زنجیرهای PP تحت تأثیر تنش وارده از سوی غلتک برداشت، نقش اصلی را در شکل‌دهی ساختار بلوری ایفا می‌کنند. نتایج آنالیز حرارتی نشان‌دهنده عدم تأثیر سرعت ذوب‌ریسی بر دمای ذوب و دمای تبلور الیاف PP خالص و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs می‌باشد. همچنین با افزایش سرعت برداشت، میزان بلورینگی الیاف PP خالص به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد ولی کاهش بلورینگی الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs با افزایش سرعت برداشت کمتر است. در حین شکل‌گیری الیاف نورس از حالت مذاب، GnPs از بروز آرایش‌یافتگی زنجیرهای پلیمری در راستای محور لیف ممانعت نمی‌کند. در حضور GnPs مدول ذخیره الیاف ذوب‌ریسی شده در سرعت‌های ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ m/min در مقایسه با الیاف PP خالص تا حدودی افزایش می‌یابد ولی مدول ذخیره در دمای ۳۰ °C برای الیاف نانوکامپوزیت ذوب‌ریسی شده در سرعت ۲۰۰۰ m/min حدود ۴۵٪ بیشتر از الیاف PP خالص است. با افزایش سرعت ذوب‌ریسی و کاهش قطر فیلامنت، نسبت اندازه تجمعات GnPs به قطر فیلامنت افزایش می‌یابد

سرعت‌های مختلف در جدول ۷ نشان داده شده است. شکل ۸ نیز منحنی تنش-کرنش نمونه‌های یاد شده را نشان می‌دهد. همانطور که در جدول ۷ ملاحظه می‌شود، با افزایش سرعت ذوب‌ریسی استحکام کششی و مدول اولیه الیاف افزایش یافته و ازدیاد طول نسبی آنها کاهش می‌یابد. در سرعت‌های ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ m/min، تفاوت قابل ملاحظه‌ای میان خواص کششی الیاف PP خالص و الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs وجود ندارد، ولی استحکام کششی الیاف PP/GnPs ذوب‌ریسی شده در سرعت ۲۰۰۰ m/min از الیاف PP خالص کمتر است و در مقایسه با الیاف نانوکامپوزیت ذوب‌ریسی شده در سرعت ۱۵۰۰ m/min نیز افزایش قابل ملاحظه‌ای را نشان نمی‌دهد. می‌توان عنوان نمود که با افزایش سرعت ذوب‌ریسی و کاهش قطر فیلامنت، نسبت اندازه تجمعات GnPs به قطر فیلامنت افزایش می‌یابد که این موضوع می‌تواند موجب افزایش نقاط ضعیف و بروز نواقص شده و در نتیجه پارگی و کاهش استحکام را در الیاف نانوکامپوزیت PP/GnPs در سرعت‌های بالاتر در پی خواهد داشت.

بر اساس نتایج حاصله می‌توان گفت که فرض افزایش استحکام در اثر بهبود چیدمان و آرایش‌یافتگی GnPs در راستای محور الیاف در اثر اعمال جریان تطویلی بیشتر همانند آنچه در مورد CNTs گزارش شده است [۴۸] چندان پذیرفتنی نیست، چرا که نسبت ابعادی GnPs به مراتب کمتر از CNTs است و در نتیجه کاهش استحکام کششی الیاف وابستگی چندان به چیدمان GnPs ندارد و بیشتر تحت تأثیر پیوند بین سطحی پلیمر-افزودنی و پخش GnPs و نیز بلورینگی قرار می‌گیرد. این نکته نیز لازم به ذکر است که تجمعات GnPs بدلیل تماس صفحه به صفحه نانوصفحات گرافن مجاور یکدیگر و تحت نیروی واندروالس رخ می‌دهد ولی با اعمال تنش برشی بر آنها در اکسترودر و نیز رشته‌ساز، احتمال جدا شدن این صفحات از یکدیگر و در حقیقت شکسته شدن تجمعات دور از ذهن نیست. به جهت آنکه در این تحقیق، بدلیل یکسان بودن شرایط ذوب‌ریسی، تنش برشی اعمالی بر مذاب پلیمر در

[20] A.J. Duguay, A. Kiziltas, J.W. Nader, D.J. Gardner, H.J. Dagher, *Journal of Nanoparticle Research*, **16**, 2014, 2307.

[21] A.J. Duguay, J.W. Nader, A. Kiziltas, D.J. Gardner, H.J. Dagher, *Applied Nanoscience*, **4**, 2014, 279.

[22] J.U. Roh, S.W. Ma, W.I. Lee, H. Thomas Hahn, D.W. Lee, *Composites Part B: Engineering*, **45**, 2013, 1548

[23] E. Nilsson, H. Oxfall, W. Wandelt, R. Rychwalski, *Journal of Applied Polymer Science*, **130**, 2013, 2579.

[24] S.H. Hwang, B.J. Kim, J.B. Baek, H.S. Shin, I.J. Bae, S.Y. Lee, *Composites Part B: Engineering*, **100**, 2016, 220.

[25] X. Ji, Y. Xu, W. Zhang, L. Cui, J. Liu, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **87**, 2016, 29.

[26] G. Nasillo, R. Arrigo, N.T. Dintcheva, E. Morici, D. Chillura Martino, E. Caponetti, *Advances in Polymer Technology*, **29**, 2016, 21722.

[27] C.S. Boland, S. Barwich, U. Khan, J.N. Coleman, *Carbon*, **99**, 2016, 280.

[28] X. Zheng, L. Yao, X. Mei, S. Yu, W. Zhang, Y. Qiu, *Journal of Materials Science*, **51**, 2016, 9889.

[29] P. Noorunnisa-Khanam, M.A. Al-Maadeed, M. Ouederni, B. Mayoral, A. Hamilton, D. Sun, *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*, **2**, 2016, 67.

[30] Z. Xu, L. Peng, Y. Liu, Z. Liu, H. Sun, W. Gao, C. Gao, *Chemistry of Materials*, **29**, 2017, 319.

[31] Z. Xu, C. Gao, *Macromolecules*, **43**, 2010, 6716.

[32] H. Liu, L. Hou, W. Peng, Q. Zhang, X. Zhang, *Journal of Materials Science*, **47**, 2012, 8052.

[33] H.H. Liu, W.W. Peng, L.C. Hou, X.C. Wang, X.X. Zhang, *Composites Science and Technology*, **81**, 2013, 61.

[34] S. Chatterjee, F.A. Nuesch, B.T.T. Chu, *Chemical Physics Letters*, **557**, 2013, 92.

[35] M. Kim, S.H. Hwang, B.J. Kim, J.B. Baek, H.S. Shin, H.W. Park, Y.B. Park, I.J. Bae, S.Y. Lee, *Composites Part B: Engineering*, **66**, 2014, 511.

[36] B. Kalantari, M. R. Mohaddes Mojtahedi, F. Sharif, and R. Semnani Rahbar, *Polymer Composites*, **36**, 2015, 367.

[37] B. Kalantari, M.R. Mohaddes-Mojtahedi, F. Sharif, R. Semnani-Rahbar, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **76**, 2015, 203.

[38] Y. Ogino, H. Fukushima, N. Takahashi, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya, *Macromolecules*, **39**, 2006, 7617

[39] J. Brandrup, E.H. Immergut, "Polymer Handbook", Wiley Interscience, New York, 1989

[40] J. Zhang, S. He, P. Lv, Y. Chen, *Journal of Applied Polymer Science*, **134**, 2017, DOI: 10.1002/app.44486.

[41] S.H. Ryu, A.M. Shanmugaraj, *Chemical Engineering Journal*, **244**, 2014, 55.

[42] L. Balzano, S. Rastogi, G.W.M. Peters, *Macromolecules*, **42**, 2009, 2088.

[43] D. Mileva, R. Androsch, E. Zhuravlev, C. Schick, *Macromolecules*, **42**, 2009, 7275.

[44] Y. Ogino, H. Fukushima, N. Takahashi, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya, *Macromolecules*, **39**, 2006, 7617.

[45] G. Colombe, S. Gree, O. Lhost, M. Dupire, M. Rosenthal, D.A. Ivanov, *Polymer*, **52**, 2011, 5630.

[46] F. Sadeghi, A. Ajji, P.J. Carreau, *Polymer Engineering & Science*, **47**, 2007, 1170.

[47] S.H. Tabatabaei, P.J. Carreau, A. Ajji, *Polymer*, **50**, 2009, 4228.

[48] F.P. La Mantia, M.C. Mistretta, R. Scaffaro, L. Botta, M. Ceraulo, *Composites Part B: Engineering*, **78**, 2015, 1.

[49] V.K. Rangari, M. Yousof, S. Jeelani, M.X. Pulikkathara, V.N. Khabashesku, *Nanotechnology*, **19**, 2008, 191.

که این موضوع موجب افزایش نقاط ضعیف و بروز نواقص شده و در نتیجه پارگی و کاهش استحکام را در الیاف نانوکامپوزیت ذوب‌ریسی شده PP/GnPs در سرعت‌های بالاتر در پی خواهد داشت. همچنین اعمال جریان تطویلی تنها می‌تواند بر چیدمان و آرایش یافتگی نانوصفحات و نیز تغییر بلورینگی الیاف تاثیرگذار باشد و امکان شکسته شدن تجمعات GnPs در خط ذوب‌ریسی و تحت جریان تطویلی اعمالی وجود ندارد.

## مراجع

- [1] J. Silvestre, N. Silvestre, J. de Brito, *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, **23**, 2016, 1263.
- [2] X. Liu, L.Y. Wang, L.F. Zhao, H.F. He, X.Y. Shao, G.B. Fang, Z.G. Wan, *Polymer Composites*, **28**, 2016, 6096.
- [3] J. Phiri, P. Gane, T.C. Maloney, *Materials Science and Engineering: B*, **215**, 2017, 9.
- [4] S. Nazarpour, S.R. Waite, "Graphene Technology: From Laboratory to Fabrication", Wiley, USA, 2016.
- [5] P. Song, Z. Cao, Y. Cai, L. Zhao, Z. Fang, S. Fu, *Polymer*, **52**, 2011, 4001.
- [6] M. Aliofkhaezrai, N. Ali, W.I. Milne, C.S. Ozkan, S. Mitura, J.L. Gervasoni, "Graphene Science Handbook: Applications and Industrialization", CRC Press, New Jersey, 2016.
- [7] J. R. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, *Polymer*, **52**, 2011, 5.
- [8] J. Du, H.M. Cheng, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **213**, 2012, 1060.
- [9] M. Bhattacharya, *Materials*, **9**, 2016, 262.
- [10] Y. Liu, Z. Xu, W. Gao, Z. Cheng, C. Gao, *Advanced Materials*, **29**, 2017, 1278.
- [11] D. Feldman, *Journal of Macromolecular Science Part A*, **53**, 2016, 651.
- [12] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, P. Askeland, L.T. Drzal, *Journal of Materials Science*, **43**, 2008, 2895.
- [13] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, L.T. Drzal, *Carbon*, **45**, 2007, 1446.
- [14] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, L.T. Drzal, *Composites Science and Technology*, **67**, 2007, 2045.
- [15] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, L.T. Drzal, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **38**, 2007, 1675.
- [16] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, H. Miyagawa, L.T. Drzal, *Polymer Engineering & Science*, **47**, 2007, 1796.
- [17] A.P. Bafana, X. Yan, X. Wei, M. Patel, Z. Guo, S. Wei, E. K. Wujcik, *Composites Part B: Engineering*, **109**, 2017, 101.
- [18] E.V. Kuvardina, L.A. Novokshonova, S.M. Lomakin, S.A. Timan, I.A. Tchmutin, *Journal of Applied Polymer Science*, **128**, 2013, 1417.
- [19] S.R. Ahmad, C. Xue, R.J. Young, *Materials Science and Engineering: B.*, **12** 2017, 127