

تأثیر نانوگرافن بر خواص مکانیکی و رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی‌استایرن با استفاده از SBS به عنوان سازگار کننده

ابوالفضل محبی^{۱*}، امید رستگار^۱، حجت ماهی حسن آبادی^۲، آناهیتا کاووسی^۱ و مریم غزنوی^۱

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد داراب، گروه مهندسی پلیمر، داراب، ایران

۲- دانشگاه لاول، دانشکده مهندسی شیمی، کبک، کانادا

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۱۰/۲۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۱۲/۰۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۰۱/۱۶

چکیده

در این پژوهش، تأثیر نانوگرافن به عنوان یک تقویت کننده صفحه‌ای، بر خواص مکانیکی و رئولوژیکی پلی‌استایرن با مصرف عمومی (GPPS) مورد مطالعه قرار گرفت. استایرن-بوتادین-استایرن (SBS) به منظور سازگار کننده استفاده شد و همچنین تأثیر آن در بهبود توزیع نانوگرافن مطالعه گردید. محدوده ترکیب مورد استفاده برای نانوگرافن ۰/۰۱، ۰/۰۲ و ۰/۰۵ درصد و برای SBS، ۵ و ۱۰ درصد بود. تهیه نمونه‌های نانوکامپوزیتی، به روش اختلاط مذاب و توسط یک اکسترودر دو مارپیچه همسوگرد صورت گرفت. مورفولوژی نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری و آزمون پراش اشعه ایکس تعیین گردید. همچنین خواص مکانیکی همه نمونه‌ها توسط آزمون‌های کشش و استحکام ضربه‌ای تحلیل گردید. خواص رئولوژیکی تحت تنش نوسانی با دامنه کوتاه (SAOS) مطالعه شد. نتایج آزمون پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری، پراکندگی و توزیع بهتری از نانوگرافن را در ترکیبات دارای SBS نشان دادند. برای همه نمونه‌های نانوکامپوزیتی دارای SBS، شکست ترد از بین رفت و ناحیه کشش سرد افزایش یافت. بیشترین کرنش در نقطه شکست و استحکام ضربه‌ای در ترکیب دارای ۵ درصد وزنی SBS و ۰/۰۵ درصد وزنی نانوگرافن حاصل شد. همچنین در این سیستم استحکام ضربه‌ای به بیش از ۶ برابر پلی‌استایرن خالص بهبود یافت. آزمون رئولوژیکی نشان داد با استفاده از این درصدهای پایین نانوگرافن همراه با SBS، با وجود افزایش قابل ملاحظه خواص مکانیکی، ویسکوزیته ترکیبی در این نمونه‌ها کاهش یافت که این امر از نقطه نظر فرآیندپذیری پدیده مطلوبی است.

واژه‌های کلیدی: پلی‌استایرن، نانوگرافن، نانوکامپوزیت، مقاومت ضربه‌ای، رئولوژی.

۱- مقدمه

انتقال نوری می‌شود [۷-۱]. همچنین دیگر مطالعات بیانگر خواص جذاب دیگری از گرافن شامل خواص هدایت حرارتی بالا [۸]، استحکام مکانیکی بالاتر در مقایسه با نانولوله‌های کربنی [۹] و خواص ترموالکتریکی چشمگیر [۱۰] هستند. به منظور رسیدن به این خواص در حد مطلوب، می‌بایست توزیع و پراکندگی آنها در ماتریس

گرافن شامل یک تک لایه از اتم‌های کربن است که همانند شکل لانه زنبور آرایش یافته‌اند. این ماده معرف گروه جدیدی از مواد نانو بر پایه کربن است که سبب ایجاد خواص بسیاری همچون هدایت الکتریکی و خواص

* عهده‌دار مکاتبات: ابوالفضل محبی

نشانی: فارس، داراب، دانشگاه آزاد اسلامی واحد داراب، گروه مهندسی صنایع پلیمر

تلفن: ۴-۰۷۳۲-۶۲۳۳۹۹۰، دورنگار: ۰۷۳۲-۶۲۳۳۹۰۰، پست الکترونیکی: mohebbi.eng@gmail.com

نانوکامپوزیت سبب کاهش زیاد استحکام کششی و مقاومت ضربه‌ای آن به علت کاهش شدید کشش سطحی گردیده است. تقویت خواص مکانیکی، یکی از مهمترین هدف‌های تولید و مطالعه کامپوزیت‌های پلیمر-گرافن است. در گروه کامپوزیت‌های اپوکسی-گرافن، با استفاده از گرافن اصلاح شده با دی‌گلیسیدیل اتر، سازگاری گرافن با ماتریس و در نتیجه توزیع و پراکندگی نانوذرات افزایش یافت و این امر سبب بهبود چشمگیر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت حاصل گردید [۳۲]. در این پژوهش، در حضور ۰/۲۵ درصد و وزنی نانوگرافن، مدول کششی حدود ۱۳ درصد و استحکام کششی ۷۵ درصد در مقایسه با نمونه بدون گرافن افزایش یافت. نتایج مشابهی در خصوص افزایش قابل ملاحظه خواص مکانیکی اپوکسی در حضور ۰/۲ درصد وزنی نانوگرافن نیز حاصل گردید [۳۳].

همچنین حضور ۰/۲۵ درصد وزنی نانوگرافن، استحکام کششی ماتریس پلی‌سولفونی را ۲۲ درصد افزایش داد [۳۴]. در تحقیقی دیگر، نقش روش اختلاط در توزیع و پراکندگی نانوگرافن در ماتریس پلی‌یورتان بررسی گردید [۳۵]. مشاهده شد که خواص مکانیکی نانوکامپوزیت حاصل از روش مذاب بهبود بیشتری نسبت به نمونه‌های حاصل از روش محلولی داشتند. در خصوص بررسی تاثیر روش تهیه نانوکامپوزیت حاصل، نانوکامپوزیت بر پایه پلی‌متیل متاکریلات، با توزیع ۰/۵ درصد وزنی نانوگرافن در مونومر متیل متاکریلات و سپس پلیمریزاسیون آنی تهیه گردید [۳۶]. مدول یانگ استحکام کششی و مقاومت از دیاد طول تا نقطه شکست این نانوکامپوزیت، نسبت به نمونه خالص افزایش قابل ملاحظه‌ای نشان داد. حضور ۳ درصد وزنی گرافن، استحکام پلی‌وینیل الکل را ۱۷۷ درصد، مدول یانگ آن را ۱۸۰ درصد و چقرمگی این نانوکامپوزیت را ۶۵۷ درصد افزایش داد [۳۰].

گروه دیگری از تحقیقات، به بررسی اثر حضور توام گرافن و تقویت کننده‌ای دیگر پرداخته است. هم‌افزایی حضور گرافن و نانولوله کربنی عامل‌دار شده، افزایش خواص مکانیکی اپوکسی را نتیجه گردیده است [۳۷،۳۸]. در مطالعه‌ای دیگر اثر حضور توام این دو نانوماده بر خواص مکانیکی پلی‌اتر سولفون بررسی شده است [۳۹]. در این تحقیق، نمونه دارای حضور ۱:۱ از نانوگرافن و نانولوله

پلیمری به خوبی صورت گیرد. این امر نیز وابسته به خواص سطح گرافن است که برای اهداف خاص به صورت شیمیایی اصلاح می‌شود. به عنوان مثال، عوامل کاهنده کشش سطحی و پلی‌الکترولیت‌ها برای افزایش میزان لایه لایه شدن گرافن و توزیع بهتر آن ماتریس‌های پلیمری مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۱،۱۲]. در موارد مختلف، مولکول‌های آلی همانند فنیل ایزوسیانات [۱۳] و پرفرین [۱۴] به سطح گرافن اتصال داده شده و برای بهبود پراکندگی در پلیمرهای غیرقطبی همانند پلی‌استایرن استفاده شده‌اند. همچنین برای ایجاد توزیع پایدار گرافن در ساختار نانوکامپوزیت، عامل‌دار کردن سطح گرافن ضروری است [۱۵].

برای ایجاد یک توزیع مناسب گرافن دو راه اصلاح فیزیکی و اصلاح شیمیایی وجود دارد. در روش فیزیکی، گسستگی حرارتی لایه‌های گرافن با استفاده از امواج فراصوتی در یک محیط آبی صورت می‌گیرد [۱۶،۱۷]. در روش دیگر، اکسیداسیون (احیای) شیمیایی گرافن به منظور رسیدن به گرافن لایه لایه شده صورت می‌گیرد [۲۰-۱۸].

یک پراکندگی پایدار گرافن در پلیمر با احیای اکسید گرافن در پلی (سدیم ۴- استایرن سولفونیت) توسط استانکوویچ (Stankovich) و همکاران انجام شده است [۲۱]. امروزه مطالعات گسترده‌ای جهت تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمر-گرافن در حال انجام است و کارهای ارزشمندی با توجه به خواص ویژه این نانوصفحه انجام شده است. مطالعات بررسی نقش گرافن در بهبود خواص نانوکامپوزیت حاصل، شامل طیف وسیعی از پلیمرهای متداول و کاربردی همانند پلی‌استایرن [۲۲]، پلی‌پروپیلن [۲۳]، پلی‌اتیلن ترفتالات [۲۴]، پلی‌آنیلین [۲۵]، نایلون [۲۶]، پلی‌متیل متاکریلات [۲۷،۲۸]، پلی‌استر [۲۹] و پلی‌وینیل الکل [۳۰] می‌شود. نانوکامپوزیت‌های پلی‌متیل متاکریلات-گرافن، افزایش چشمگیر مدول، استحکام نهایی و پایداری حرارتی را نشان می‌دهند که قابل رقابت با کامپوزیت‌های نانولوله کربنی تک دیواره است [۲۸].

همچنین در نانوکامپوزیت اپوکسی رزین-گرافن، هدایت الکتریکی به صورت بسیار قابل ملاحظه (۱۲ برابر) افزایش یافته است [۳۱]. افزودن ۲/۵ درصد حجمی گرافن در این

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

در این پژوهش، پلی‌استایرن با مصرف عمومی (GPPS-1540) ساخت شرکت پتروشیمی تبریز، استایرن-بوتادین-استایرن (SBS-TR-1061) و گرافن عامل‌دار جهت توزیع یکنواخت و پایدار در پلی‌استایرن، تهیه شده از شرکت Grafen Chemical Co-Turkey با ضخامت، ۵-۸ نانومتر و قطر متوسط ۵ میکرومتر، استفاده شده است.

۲-۲- تجهیزات و تهیه نانوکامپوزیت‌ها

جهت تهیه نمونه‌های نانوکامپوزیتی از یک اکسترودر دو مارپیچه همسوگرد با مشخصات Nanjing-TDS26B/600 و با نسبت طول به قطر ۴۲، جهت اختلاط مواد به صورت مذاب (Melt Mixing) و سپس تبدیل آن به گرانول استفاده شد. سرعت مارپیچ ۵-۷ دور بر ثانیه و توزیع دما در نواحی مختلف اکسترودر از ناحیه انتقال جامد تا انتهای ناحیه سنجش (Metering) به ترتیب، ۲۰۰، ۲۲۵، ۲۳۰، ۲۳۵، ۲۴۰، ۲۴۵ و ۲۵۰ درجه سانتیگراد و دمای دای (die) ۲۳۵ درجه سانتیگراد تنظیم شد. سپس توسط دستگاه تزریق از گرانول‌های خشک شده و بر اساس قالب تست ایزو، نمونه‌های دمبلی و تسمه‌ای شکل به ترتیب برای آزمون کشش و ضربه تهیه شدند.

با توجه به ضخامت بسیار پایین صفحه نانوگرافنی مورد استفاده (۵-۸ نانومتر)، تحت فرآیند پراکنش مناسب به صورت لایه‌های بسیار زیادی تولید می‌شود و یک جرم بسیار کم آن می‌تواند کسر حجمی زیادی از نانوصفحات را تولید کند.

از سوی دیگر، با افزایش درصد وزنی آن، پراکنش و لایه لایه نمودن و توزیع مناسب آن به منظور تهیه نانوکامپوزیت مشکل‌تر می‌شود. همچنین به علت اقتصادی و قیمت بسیار بالای نانوگرافن، رسیدن به خواص مطلوب در کسر وزنی پایین آن منطقی‌تر به نظر می‌رسد. به همین سبب، نمونه‌های نانوکامپوزیتی با ماتریس استایرن، با حضور درصدهای ۰/۰۱، ۰/۰۲ و ۰/۰۵ درصد وزنی از نانوگرافن طراحی گردید. ایده دیگری که در این تحقیق

کربنی بیشترین تقویت را نشان داده است. حضور توام نانوگرافن و نانوخاک رس و تأثیر آنها بر تقویت خواص مکانیکی پلی‌ایمید نیز بررسی گردیده است [۴۰].

هدف از این تحقیق، تقویت بیشتر نانوکامپوزیت شامل گرافن با استفاده از نانوخاک رس، که نسبت به نانوگرافن دارای قیمت بسیار پایین‌تری است، عنوان گردیده است. تقویت خواص فیزیکی و مکانیکی پلی‌استایرن، به عنوان یک پلیمر کاربردی ارزشمند، همواره مورد توجه محققان است.

در سال‌های اخیر و قبل از توسعه و کاربرد نانوذرات، از ذرات رابری برای بهبود چقرمگی پلی‌استایرن، که به عنوان یک ضعف این پلیمر کاربرد آن را محدود نموده بود، مورد توجه و مطالعه قرار می‌گرفت. در این گروه از تحقیقات، هر چند با حضور ذرات رابری خاصیت چقرمگی و ضربه‌پذیری پلی‌استایرن بالا می‌رفت، اما این امر سبب افت زیاد مدول کششی پلی‌استایرن می‌گردید [۴۱]. سپس با توسعه و کاربردی شدن نانوذرات، اثر حضور انواع نانوخاک رس برای تقویت خواص حرارتی و مکانیکی پلی‌استایرن به صورت گسترده بررسی گردید [۴۲-۴۴]. همچنین، از دید طول تا نقطه شکست و بهبود استحکام ضربه‌ای پلی‌استایرن در حضور همزمان نانوذرات کروی تیتان و سیلیس مورد بررسی قرار گرفت [۴۵]. بهبود خواص حرارتی و هدایتی پلی‌استایرن در حضور نانولوله کربنی نیز مطالعه شده است [۴۶، ۴۷].

مطالعه‌ای دیگر به مقایسه اثر حضور نانوذرات مختلف نانونقره، نانوالماس، نانولوله کربنی و نانومس بر استحکام کششی و خواص حرارتی پلی‌استایرن پرداخته است [۴۸]. پس از بررسی و مرور بر کارهای انجام شده در این زمینه، ایده استفاده همزمان نانوگرافن، به عنوان یک تقویت کننده صفحه‌ای همراه با یک ترموپلاستیک الاستومر همانند استایرن-بوتادین-استایرن، جهت بهبود خواص مکانیکی پلی‌استایرن با مصرف عمومی (GPPS) شکل گرفت.

از استایرن-بوتادین-استایرن (SBS) به منظور سازگار کننده و بستری مناسب برای عملکرد بهتر نانوگرافن و مطالعه هم‌افزایی حضور آن با نانوگرافن جهت بهبود چقرمگی و مقاومت ضربه‌ای پلی‌استایرن استفاده شد.

مقیاس ۲۰۰ نانومتر تهیه شدند. استحکام کششی و مقاومت ضربه‌ای نمونه‌ها به کمک تجهیز Santam-STM-5 مطالعه شد. نمونه‌ها بر اساس استاندارد ISO-527 قالب‌گیری و آنالیز شدند. آزمون‌های مقاومت کششی با شدت ۵ میلی‌متر بر دقیقه و آزمون‌های استحکام ضربه‌ای با شدت ۲/۹ متر بر ثانیه و بدون ناچ (notch) انجام پذیرفت. جهت بررسی و شناخت بهتر مورفولوژی ساختار نانوکامپوزیت‌ها از نگاهی دیگر، آزمون سنجش رئولوژی نمونه‌ها توسط دستگاه ARES با صفحات موازی با قطر ۲/۵ سانتیمتر و فاصله ۴ mm انجام شد. به این منظور، ابتدا آزمون جاروب کرنشی دینامیکی (Dynamic Strain Sweep) در دمای ثابت ۲۰۰ درجه سانتیگراد صورت پذیرفت تا محدوده عملکرد خطی نمونه‌های نانوکامپوزیتی تعیین شود. سپس آزمون جاروب فرکانسی دینامیکی (Dynamic Frequency Sweep) در نرخ کرنش ثابت ۵ درصد و دمای ثابت ۲۰۰ درجه سانتیگراد و در محدوده فرکانسی ۰/۱ تا ۴۰۰ رادیان بر ثانیه روی نمونه‌ها صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز XRD

نمودار پراش اشعه ایکس گر افن مورد استفاده و نمونه‌های PS0G1 و PS5G1 در شکل ۱ آورده شده است. لازم به ذکر است، شدت پراش اشعه ایکس اطلاعات دقیقی از رفتار نمونه بدست نمی‌دهد و اغلب به صورت نسبی بیانگر چگونگی ساختار نمونه‌ها نسبت به یکدیگر است. حضور تنها یک پیک در نمودار پراش اشعه ایکس گر افن نیز نشانگر حضور نانوذرات صفحه‌ای مشابه است که به صورت موازی در کنار هم قرار گرفته‌اند. نکته قابل توجه، حذف پیک در نمونه‌های PS0G1 و PS5G1 است. نمودار پراش اشعه ایکس نمونه‌های PS0G1 و PS5G1 مشابه نمودار نانوکامپوزیت‌های دارای ذرات صفحه‌ای از هم گسیخته است. عدم حضور پیک، نشان دهنده عدم وجود هر گونه صفحات گر افن موازی در این دو ترکیب است که می‌توان نتیجه گرفت ساختار این دو نمونه به آستانه از هم گسیختگی کامل رسیده و صفحات گر افن در نمونه‌ها به صورت یکنواخت پراکنده و توزیع شده‌اند. علت این امر

مورد مطالعه قرار گرفت، استفاده از SBS به عنوان سازگار کننده است. شکست تجمع نانوذرات و یا لایه لایه نمودن نانوصفات از یکسو و پایداری این ذرات توزیع شده در توده ماتریس پلیمری از سوی دیگر، در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری همواره می‌بایست مورد توجه قرار گیرد. در این تحقیق، از SBS به منظور کمک به توزیع بهتر نانوگرافن در ماتریس پلی‌استایرن استفاده گردیده است. بر این اساس و بر اساس طراحی آزمایش‌ها، ۹ نمونه نانوکامپوزیتی پلی‌استایرن/SBS/گرافن، تهیه گردید. همچنین به منظور مقایسه و مشاهده روند تغییرات ساختار و خواص، دو نمونه نیز در عدم حضور نانوگرافن تهیه شد. مشخصات و کد اختصاری در نظر گرفته شده برای همه نمونه‌ها، در جدول ۱ نمایش داده شده است.

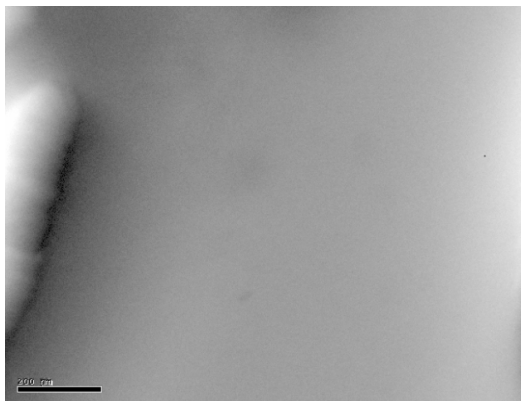
جدول ۱: مشخصات نمونه‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده.

کد نمونه	گرافن (درصد)	SBS (درصد)
PS0G1	۰/۰۱	صفر
PS5G1	۰/۰۱	۵
PS10G1	۰/۰۱	۱۰
PS0G2	۰/۰۲	صفر
PS5G2	۰/۰۲	۵
PS10G2	۰/۰۲	۱۰
PS0G5	۰/۰۵	صفر
PS5G5	۰/۰۵	۵
PS10G5	۰/۰۵	۱۰
PS5G0	صفر	۵
PS10G0	صفر	۱۰

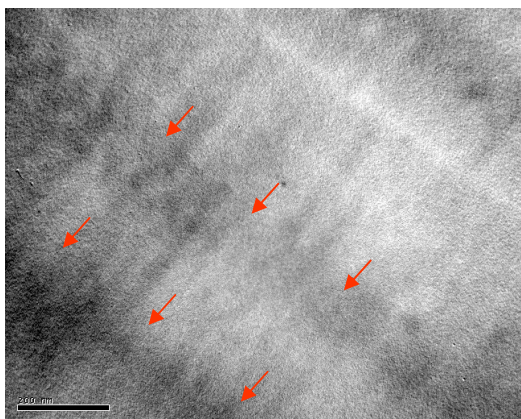
۳-۲- آزمون‌های ارزیابی نمونه‌ها

آزمون پراش اشعه ایکس به منظور اطمینان از تشکیل ساختار نانوکامپوزیتی و نیز تعیین نوع ساختار و شکل‌شناسی نمونه‌ها، توسط دستگاه پراش پرتو ایکس مدل X'Pert-Philips Waxes، روی تعدادی از نمونه‌ها انجام شد. این آزمون با پرتویی با زاویه $2\theta=5$ تا $2\theta=40$ درجه با نرخ پویش ۰/۰۲ درجه بر ثانیه بر روی نمونه‌ها انجام شد. ساختار و توزیع نانوذرات نمونه‌ها به کمک آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد بررسی قرار گرفت. به منظور مقایسه میزان پراکندگی و همچنین میزان شکست تجمع نانوذرات، این تصویرها از نمونه‌ها در

و SBS هر دو حضور دارند، تقویت استحکام ضربه‌ای بیشتری مشاهده گردید.



(الف)



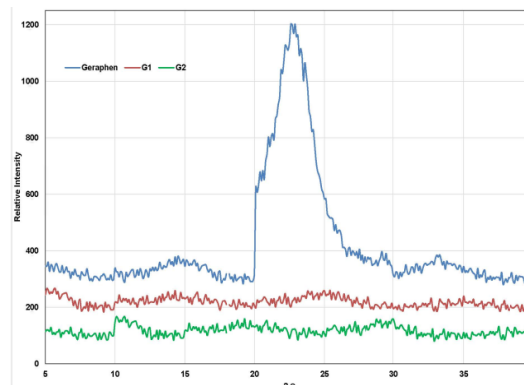
(ب)

شکل ۲: تصاویر TEM (الف) نمونه پلی‌استایرن خالص و (ب) نمونه نانوکامپوزیتی PS5G5 (مقیاس اندازه‌گیری ۲۰۰ nm).

۳-۳- نتایج آزمون‌های مکانیکی

تغییرات ازدیاد طول تا نقطه شکست نمونه‌ها در شکل‌های ۳ و ۴ نمایش داده شده است. جهت مقایسه، نقطه شروع برای هر سه نمونه نانوکامپوزیتی، پلی‌استایرن خالص در نظر گرفته شده است. با توجه به این شکل‌ها که از دو دیدگاه متفاوت میزان ثابت نانوگرافن و میزان ثابت SBS رسم شده‌اند، در نمونه‌هایی با ۵ درصد وزنی SBS، با تغییر گرافن از ۰/۰۲ به ۰/۰۵ درصد، ازدیاد طول تا نقطه شکست ۱۰/۶۱ درصد و در نمونه‌های با ۱۰ درصد وزنی SBS، با تغییر گرافن از ۰/۰۲ به ۰/۰۵ درصد، ازدیاد طول تا نقطه شکست ۹/۳۱ درصد افزایش می‌یابد. نمونه دارای ۵ درصد وزنی SBS و ۰/۰۵ درصد گرافن با ۱۸/۴۸ درصد

درصد پایین نانوذرات گرافن و اختلاط مذاب مناسب در نمونه‌هاست که باعث افزایش احتمال نفوذ زنجیرهای پلیمری بین صفحات گرافن در اثر تنش برشی اعمالی در نواحی مختلف اکسترودر، حین فرآیند اختلاط مذاب، می‌گردد. نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس، در راستای نتایج میکروسکوپ الکترونی، مبنی بر اختلاط یکنواخت نانوگرافن در نمونه‌هاست.

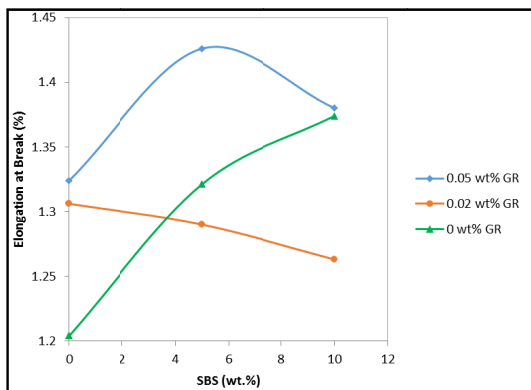


شکل ۱: منحنی‌های آنالیز XRD نمونه‌های PS0G1 و PS5G1 در مقایسه با نانوگرافن.

۳-۲- آنالیز شناسایی ساختار و پراکندگی نانوذرات

شکل ۲ نتایج آنالیز ساختاری توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه نانوکامپوزیتی PS5G5 را در مقایسه با نمونه پلی‌استایرن خالص نشان می‌دهد. مقیاس هر دو تصویر ۲۰۰ نانومتر است. بخش‌های سیاه رنگ در تصویر نانوکامپوزیت، بیانگر نانوگرافن است. همانطور که در تصویر ۲-ب مشاهده می‌شود، تجمع و قرارگیری نانوگرافن (بخش‌های سیاه رنگ) در این تصویرها، به صورت قطری و در بخش‌های خاص این تصویر مشاهده می‌شود که توسط فلش مشخص شده است. با توجه به سهم حضور ۵ درصدی SBS در این ترکیب PS5G5، این بخش‌ها می‌بایست بخش‌های شامل SBS باشد. به عبارت دیگر، در این نمونه‌ها، نانوگرافن بیشتر تمایل به ورود به بخش‌های شامل SBS دارد. دلیل این امر، حالت رابری و انعطاف‌پذیری بالای SBS است که سبب می‌گردد ترشوندگی و تماس بالاتری با نانوگرافن ایجاد نماید و سبب بهبود لایه لایه شدن این نانوذره صفحه‌ای و توزیع بهتر آن گردد. به همین علت، در نمونه‌هایی که نانوگرافن

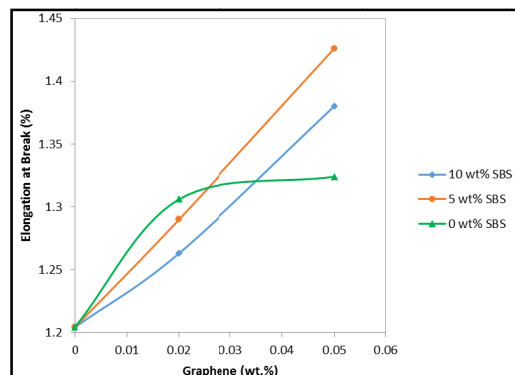
نمونه‌های دارای بیشترین مقدار نانوگرافن، افت مدول از ۹/۴ درصد در نمونه PS0G5 به ۱۵/۰۴ درصد در نمونه PS10G5 می‌رسد.



شکل ۴: تغییرات ازدیاد طول تا شکست نمونه‌های نانوکامپوزیتی با تغییر درصد SBS.

این افت مدول بیشتر بدلیل حضور SBS می‌باشد، زیرا با توجه به نمودارها، شیب افت در نمونه حاوی ۱۰ درصد وزنی SBS، بیشتر از دو نمونه دیگر است. البته این عملکرد می‌تواند در جهت چقرمگی زمینه پلیمری مفید واقع شود. همانطور که مشاهده می‌شود، مدول کشسانی در همه نمونه‌های نانوکامپوزیتی نسبت به پلی‌استایرن خالص، دچار کاهش شده است که این امر طبیعی است و در مقابل افزایش همزمان و بیشتر ازدیاد طول تا نقطه شکست نمونه‌ها، که از هدف‌های این تحقیق است، قابل قبول است. به عنوان مثال، در نمونه PS5G5، که بیشترین میزان بهبود ازدیاد طول تا نقطه شکست مشاهده شد، افت مدول ۱۳ درصدی این نمونه نسبت به پلی‌استایرن خالص، افزایش ۱۸/۵ درصدی ازدیاد طول تا نقطه شکست را همراه داشت که برای پلی‌استایرن بسیار شکننده، این میزان افزایش چقرمگی بسیار قابل توجه است. نکته جالب دیگر، رسیدن به این خاصیت مفید (چقرمگی) تنها با حضور ۰/۰۵ درصد وزنی نانوگرافن است که این میزان بسیار کم نیز از دیگر ویژگی‌های این تحقیق است. مورد مشابهی از تقویت چشمگیر حضور بسیار کم نانوگرافن در ماتریس اپوکسی گزارش گردیده است [۳۲]. در این تحقیق، حضور ۰/۲۵ درصد وزنی نانوگرافن به تنهایی، سبب افزایش ۷۵٪ استحکام کششی نانوکامپوزیت

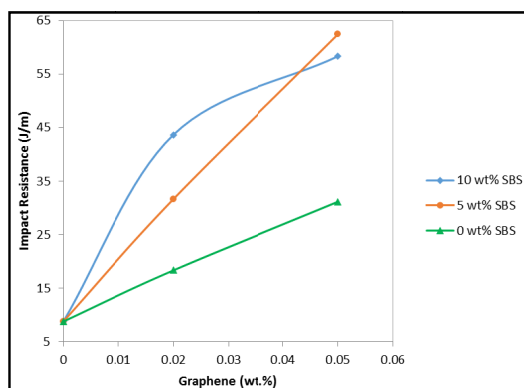
نسبت به پلی‌استایرن خالص، بیشترین میزان ازدیاد طول تا نقطه شکست را داراست. این امر حاصل لایه لایه شدن مناسب نانوگرافن و توزیع خوب آن در زمینه پلی‌استایرن با حضور ۵ درصد از SBS جهت ایجاد سازگاری بهتر و شکسته شدن بهتر تجمع‌های نانوگرافن است. از سوی دیگر، با مقایسه نمونه‌های دارای ۰/۰۵ درصد نانوگرافن در شکل ۴، با افزایش میزان SBS از ۵ به ۱۰ درصد، افت ازدیاد طول تا نقطه شکست مشاهده می‌شود. در این صورت می‌توان نتیجه گرفت که مقدار بهینه SBS برای توزیع و سازگاری بیشتر ۰/۰۵ درصد نانوگرافن با ماتریس پلی‌استایرنی، ۵ درصد وزنی است (نمونه PS5G5). همچنین با بررسی نمودار بدون حضور SBS در شکل ۳، با افزایش میزان نانوگرافن از ۰/۰۲ به ۰/۰۵ درصد، ازدیاد طول تغییر چندانی نشان نمی‌دهد. این امر نیز بیانگر حضور هم‌افزایی SBS در نمونه‌های حاوی آن است.



شکل ۳: تغییرات ازدیاد طول تا شکست نمونه‌های نانوکامپوزیتی با تغییر درصد نانوگرافن.

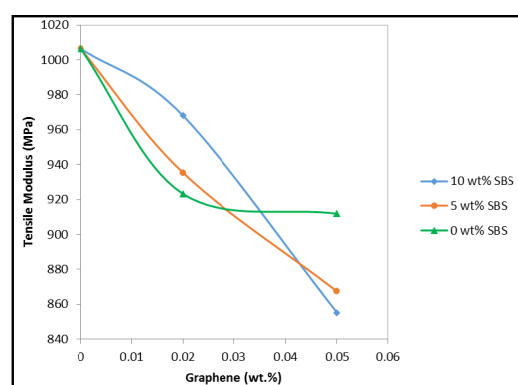
این نتایج حاکی از آن است که حضور SBS در این نمونه‌های نانوکامپوزیتی، از طرفی سبب تقویت خاصیت کشسانی و افزایش ناحیه کشش سرد (Cold Drawing) می‌گردد و از سوی دیگر سبب بهبود توزیع و پخش نانوگرافن در ماتریس پلی‌استایرن می‌شود. لذا، حضور نانوگرافن همراه با SBS، شکست ترد پلی‌استایرن را از بین برده و موجب افزایش مقاومت کششی نانوکامپوزیت پلیمری می‌گردد. شکل ۵، تغییرات مدول کشسانی نمونه‌ها نسبت به تغییر ترکیب درصد نانوگرافن را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، با افزایش درصد SBS در

شدن این نانوذره صفحه‌ای و توزیع بهتر آن را منجر می‌گردد. با اعمال نیرو بر این نمونه‌ها، این نانوصفحه‌ها و یا تجمع‌های کوچک شده آنها در فاز SBS، که چقرمگی بالاتری نسبت به فاز پلی‌استایرن خالص دارد، توانایی لغزش و اتلاف انرژی بیشتری می‌یابند. در نتیجه نیروی وارد شده به نمونه را جذب و صرف لغزش در این فاز نموده و در نهایت مقاومت ضربه‌ای بسیار بالاتری را نسبت به نمونه خالص منجر می‌شوند.



شکل ۶: تغییرات مقاومت ضربه‌ای نمونه‌های نانوکامپوزیتی با تغییر درصد نانوگرافن.

آن گردیده است. در تحقیقی دیگر بهبود ۲۲ درصدی استحکام کششی پلی‌سولفون در حضور ۰/۲۵ درصد وزنی نانوگرافن به تنهایی، مشاهده شده است [۳۴]. کمیت دیگر بررسی شده در این تحقیق، تغییرات مقاومت ضربه‌ای نمونه‌هاست که نتایج آن در شکل ۶ ارائه شده است. این شکل افزایش قابل توجه این کمیت را در نمونه‌های نانوکامپوزیتی در مقایسه با نمونه پلیمری خالص، نشان می‌دهد.



شکل ۵: تغییرات مدول یانگ نمونه‌های نانوکامپوزیتی با تغییر درصد نانوگرافن.

۳-۴- نتایج آزمون رئولوژیکی

شکل‌های ۷ تا ۹، تغییرات ویسکوزیته ترکیبی η^* حاصل از آزمون رئولوژیکی نمونه‌های نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهد. پارامتر ویسکوزیته ترکیبی و یا ویسکوزیته دینامیکی، بیانگر چگونگی جریان‌پذیری مواد در حالتی است که ماده تحت تنش واقع شده است. ابتدا به بررسی نقش حضور SBS در نمونه‌های نانوکامپوزیتی پرداخته می‌شود. شکل‌های ۷ و ۸، بیانگر چگونگی تغییرات ویسکوزیته ترکیبی با افزایش ترکیب درصد SBS، به ترتیب در نمونه‌های بدون نانوگرافن و نمونه‌های دارای مقدار ثابت گرافن ۰/۰۵ درصد است. در هر دو شکل که فقط مقدار SBS تغییر می‌کند، با افزایش مقدار SBS، مقدار ویسکوزیته ترکیبی کاهش می‌یابد و این مقدار برای همه نمونه‌های نانوکامپوزیتی کمتر از پلی‌استایرن خالص است. نکته دیگری که از شکل ۸ نتیجه می‌شود، مشابه بودن این روند تغییر با حضور نانوگرافن است. به عبارت دیگر، در نمونه‌های دارای مقدار ثابت نانوگرافن، مشابه

بیشترین مقدار افزایش مقاومت ضربه‌ای مربوط به نمونه PS5G5 است که حدود ۶/۱ برابر نمونه خالص و همچنین برای نمونه PS10G5، حدود ۵/۷ برابر نمونه خالص است. لذا این میزان تقویت قابل توجه، در درصد وزنی بسیار کم از نانوگرافن، برای پلی‌استایرن بسیار شکننده، از دیگر ویژگی‌های این تحقیق است.

همچنین این نتایج نشان می‌دهد که حضور ۵ درصدی SBS در نمونه PS5G5، به عنوان حامل نانوگرافن عمل کرده و توزیع آن را در ماتریس پلی‌استایرنی تسهیل می‌کند. در تحقیقی جهت تقویت خواص مکانیکی پلی‌وینیل الکل، حضور ۳ درصد وزنی نانوگرافن به تنهایی، افزایش ۶/۵۷ برابری چقرمگی آن را نتیجه داشته است [۳۰]. همانطور که در بخش تحلیل تصویرهای SEM نیز نشان داده شد، در نمونه‌های حاوی SBS، نانوگرافن بیشتر وارد این بخش می‌شود. زیرا SBS حالت رابری و انعطاف‌پذیری بالایی دارد و سبب ترشوندگی و تماس بیشتری با نانوگرافن می‌شود. در نتیجه، بهبود لایه لایه

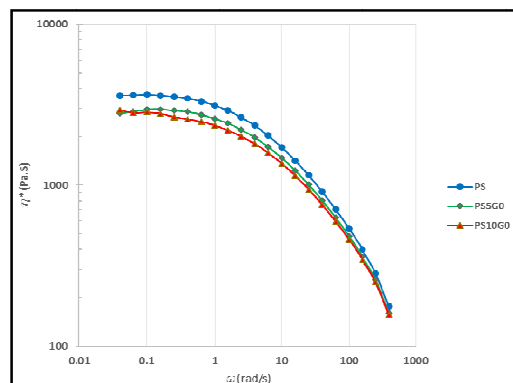
نمونه‌های دارای نانوگرافن، PS5G2 و PS5G5 مقدار ویسکوزیته ترکیبی کمتری نسبت به نمونه بدون گرافن، PS5G0 نشان می‌دهند. حضور این مقادارها از نانوگرافن همراه با SBS، به سهولت جریان‌پذیری بخش‌های سخت پلی‌استایرنی کمک می‌نماید. در واقع، لایه‌های نانوصفحات گرافنی، تنش‌های برشی اعمالی به توده نانوکامپوزیت را جذب نموده و با لغزش در فاز SBS این انرژی را پراکنده می‌نمایند و در نهایت، این امر سبب کاهش ویسکوزیته ترکیبی نانوکامپوزیت و بهبود جریان‌پذیری آن در حضور نانوگرافن نسبت به نمونه خالص می‌گردد.

۴- نتیجه‌گیری

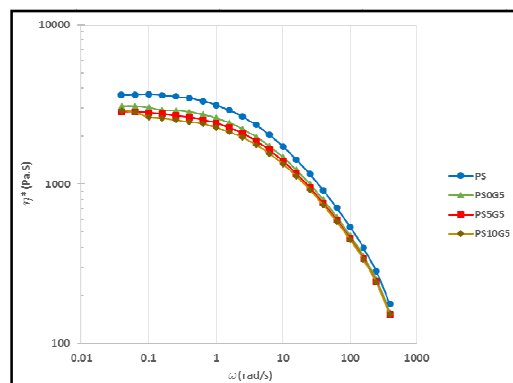
پلی‌استایرن با مصرف عمومی، یکی از پلیمرهای بسیار پرکاربرد در تولید قطعات پلاستیکی است. این پلیمر به دلیل شفافیت، فرآیندپذیری خوب و قیمت پایین، استفاده گسترده‌ای در صنعت دارد. از دیدگاه خواص مکانیکی، در مقایسه با پلیمرهای با قیمت مشابه، مدول بالایی دارد اما یک ماده بسیار شکننده است و کرنش در شکست پایینی دارد که سبب محدود شدن کاربرد آن در برخی موارد می‌گردد. در این پژوهش، از نانوگرافن، به عنوان یک تقویت کننده صفحه‌ای، در پلی‌استایرن با مصرف عمومی جهت بهبود مقاومت ضربه‌ای آن استفاده شده است. نتایج حاصل، بیانگر افزایش مشهود کرنش در نقطه شکست و افزایش مقاومت ضربه‌ای چشمگیر پلی‌استایرن با استفاده از ۰/۰۵ درصد وزنی نانوگرافن است.

آزمون پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری به ترتیب بیانگر لایه لایه شدن و توزیع مناسب نانوگرافن صفحه‌ای در ماتریس پلی‌استایرنی در حضور SBS هستند. نتایج آزمون کششی نشان دادند که حضور نانوگرافن، شکست ترد پلی‌استایرن را از بین برده و موجب افزایش مقاومت کششی و افزایش ازدیاد طول تا نقطه شکست کامپوزیت پلیمری می‌گردد. نتایج نشان دادند که نمونه PS5G5، افزایش ۱۸/۵ درصدی ازدیاد طول تا نقطه شکست را دارد که برای پلی‌استایرن بسیار شکننده، این میزان چقرمگی با استفاده از تنها ۰/۰۵ درصد وزنی نانوگرافن بسیار قابل توجه است. از مقایسه نتایج بدون حضور SBS، مشاهده گردید با افزایش میزان نانوگرافن از

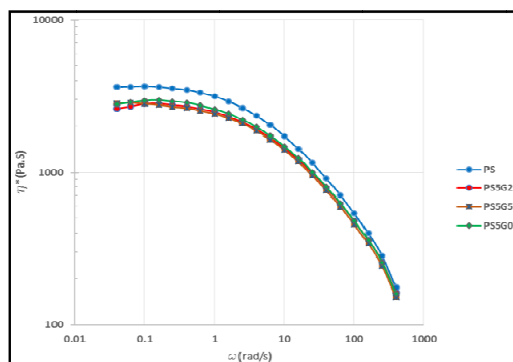
نمونه‌های بدون نانوگرافن، با افزایش حضور SBS، ویسکوزیته ترکیبی کاهش می‌یابد و در نتیجه جریان‌پذیری نمونه‌ها، افزایش و فرآیندپذیری آنها نیز بهبود می‌یابد. شکل ۹ در مقدار SBS ثابت ۵ درصد و برای مقادارهای مختلف نانوگرافن رسم شده است.



شکل ۷: تغییرات ویسکوزیته ترکیبی نمونه‌های نانوکامپوزیتی با تغییر درصد SBS در نمونه‌های بدون نانوگرافن در دمای ۲۰۰ °C.



شکل ۸: تغییرات ویسکوزیته ترکیبی نمونه‌های نانوکامپوزیتی با تغییر درصد SBS در نمونه‌های با نانوگرافن ۰/۰۵٪ در دمای ۲۰۰ °C.



شکل ۹: تغییرات ویسکوزیته ترکیبی نمونه‌های نانوکامپوزیتی با تغییر درصد نانوگرافن در نمونه‌های دارای SBS ثابت ۵٪ در دمای ۲۰۰ °C.

- [3] C.G. Lee, S. Park, R.S. Ruoff, A. Dodabalapur, *Applied Physics Letters*, **95**, 2009, 023304.
- [4] Y. Wang, X. Chen, Y. Zhong, F. Zhu, K.P. Loh, *Applied Physics Letters*, **95**, 2009, 063302.
- [5] C. Wang, L. Zhang, L. Guo, J. Xu, H. Wang, K. Zhai, X. Zhuo, *Microchimica Acta*, **169**, 2010, 1.
- [6] J. Wu, M. Agrawal, H.A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, P. Peumans, *ACS Nano*, **43**, 2009, 4.
- [7] Q. Liu, Z. Liu, X. Zhang, Z. Zhang, L. Yang, S. Yin, Y. Chen, *Applied Physics Letters*, **92**, 2008, 223303.
- [8] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, *Nano Letters*, **8**, 2008, 902.
- [9] A.K. Geim, *Science*, **324**, 2009, 1530.
- [10] D. Dragoman, M. Dragoman, *Applied Physics Letters*, **91**, 2007, 203116.
- [11] Y.Y. Liang, D.Q. Wu, X.L. Feng, K. Mullen, *Advanced Materials*, **21**, 2009, 1679.
- [12] S. Stankovich, R.D. Piner, X.Q. Chen, N.Q. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Journal of Materials Chemistry*, **16**, 2006, 155.
- [13] S. Stankovich, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Carbon*, **44**, 2006, 3342.
- [14] Y.F. Xu, Z.B. Liu, X.L. Zhang, Y. Wang, J.G. Tian, Y. Huang, Y.F. Ma, X.Y. Zhang, Y.S. Chen, *Advanced Materials*, **21**, 2009, 1275.
- [15] G. Mayer, *Science*, **310**, 2005, 1144.
- [16] T. Nakajima, Y. Matsuo, *Carbon*, **32**, 1994, 469.
- [17] G. Chen, D. Wu, W. Weng, C. Wu, *Carbon*, **41**, 2003, 579.
- [18] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wue, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Carbon*, **45**, 2007, 1558.
- [19] S.K. Pradhan, B.B. Nayak, S.S. Sahay, B.K. Mishra, *Carbon*, **47**, 2009, 2290.
- [20] W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan, *Nature Chemistry*, **1**, 2009, 403.
- [21] S. Stankovich, R.D. Piner, X. Chen, N. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Journal of Materials Chemistry*, **16**, 2006, 155.
- [22] H.A. Pang, C. Chen, Y.C. Zhang, P.G. Ren, D.X. Yan, Z.M. Li, *Carbon*, **49**, 2011, 1980.
- [23] P.G. Song, Z.H. Cao, Y.Z. Cai, L.P. Zhao, Z.P. Fang, S.Y. Fu, *Polymer*, **52**, 2011, 4001.
- [24] H.B. Zhang, W.G. Zheng, Q. Yan, Y. Yang, J.W. Wang, Z.H. Lu, G.Y. Ji, Z.Z. Yu, *Polymer*, **51**, 2010, 1191.
- [25] J. Yan, T. Wei, B. Shao, Z. Fan, W. Qian, M. Zhang, F. Wei, *Carbon*, **48**, 2010, 487.
- [26] R. Rafiq, D.Y. Cai, J. Jin, M. Song, *Carbon*, **48**, 2010, 4309.
- [27] H.B. Zhang, W.G. Zheng, Q. Yan, Z.G. Jiang, Z.Z. Yu, *Carbon*, **50**, 2012, 5117.
- [28] T. Ramanathan, A.A. Abdala, S. Stankovich, D.A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R.D. Piner, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, X. Chen, R.S. Ruoff, S.T. Nguyen, I.A. Aksay, R.K. Prudhomme, L.C. Brinson, *Nature Nanotechnology*, **3**, 2008, 327.
- [29] H. Kim, C.W. Macosko, *Macromolecules*, **41**, 2008, 3317.
- [30] R.K. Layek, S. Samanta, A.K. Nandi, *Carbon*, **50**, 2012, 815.
- [31] W. Lu, J. Weng, D. Wu, C. Wu, G. Chen, *Materials and Manufacturing Processes*, **21**, 2006, 167.
- [32] Y.J. Wan, L.C. Tang, L.X. Gong, D. Yan, Y.B. Li, L.B. Wu, J.X. Jiang, G.Q. Lai, *Carbon*, **69**, 2014, 467.
- [33] L.C. Tang, Y.J. Wan, D. Yan, Y.B. Pei, L. Zhao, Y.B. Li, L.B. Wu, J.X. Jiang, G.Q. Lai, *Carbon*, **60**, 2013, 16.
- [34] M. Ionita, A.M. Pandele, L. Crica, L. Pilan, *Composites: Part B*, **59**, 2014, 133.
- [35] I.S. Fahim, W. Mamdouh, T.M. Madkour, H.A. Salem, *American Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **1**, 2013, 31.
- [36] J. Wang, Z. Shi, Y. Ge, Y. Wang, J. Fan, J. Yin, *Materials Chemistry and Physics*, **136**, 2012, 43.
- [37] S. Chatterjee, F. Nafezarefi, N.H. Tai, L. Schlagenhauf, F.A. Nuesch, B.T. Chu, *Carbon*, **50**, 2012, 5380.

۰/۰۲ به ۰/۰۵ درصد، ازدیاد طول تغییر چندانی نشان نمی‌دهد. این امر نیز بیانگر حضور هم‌افزایی SBS در نمونه‌های حاوی آن است. به این معنی که نانوگرافن در کنار مقدار بهینه SBS بیشترین تاثیر را دارد. از سوی دیگر، مشاهده افزایش استحکام ضربه‌ای بیش از ۶ برابر نمونه خالص برای نمونه PS5G5 بود. زیرا نانوگرافن بیشتر وارد بخش SBS می‌شود و چون SBS حالت رابری و انعطاف‌پذیری بالایی دارد، در نتیجه سبب ترشوندگی و تماس بیشتری با نانوگرافن می‌شود. بنابراین با اعمال نیرو بر این نمونه‌ها، این نانوصفحه‌ها و یا تجمع‌های کوچک شده آنها در فاز SBS، توانایی لغزش و اتلاف انرژی بیشتری می‌یابند و نیروی وارد شده به نمونه را جذب می‌نمایند و با لغزش در این فاز مقاومت ضربه‌ای بسیار بالاتری را نسبت به نمونه خالص نشان می‌دهند. آزمون رئولوژیکی نیز نشان داد که با استفاده از درصد‌های بسیار پایین نانوگرافن همراه با SBS، نه تنها افزایش قابل ملاحظه مقاومت ضربه‌ای و ازدیاد طول تا نقطه شکست پلی‌استایرن، بلکه کاهش ویسکوزیته ترکیبی و در نتیجه بهبود جریان‌پذیری نتیجه می‌گردد. در واقع، حضور مقدار بسیار کم نانوگرافن همراه با SBS، به سهولت جریان‌پذیری بخش‌های سخت پلی‌استایرنی کمک می‌نماید. به این صورت که لایه‌های نانوگرافن، تنش‌های برشی اعمالی به توده نانوکامپوزیت را جذب و با لغزش در فاز SBS و باز شدن بیشتر این لایه‌ها همانند یک فنر، این انرژی را پراکنده می‌نماید و در نهایت، این امر سبب کاهش ویسکوزیته ترکیبی نانوکامپوزیت و بهبود جریان‌پذیری آن در حضور نانوگرافن نسبت به نمونه خالص می‌گردد.

سیاسگزاری

بدینوسیله محققان از دانشگاه آزاد اسلامی واحد داراب برای همکاری آزمایشگاهی و اعتباری در این طرح پژوهشی تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

- [1] H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko, *Macromolecules*, **43**, 2010, 6515.
- [2] O.C. Compton, S.T. Nguyen, *Small*, **6**, 2010, 711.

- 2013, 688.
- [۴۵] امید رستگار، مازیار دهقانی، ارجمند مهربانی زین آباد، ابوالفضل محبی، "بررسی اثر هم‌افزایی حضور نانوذرات SiO_2 و TiO_2 در نانوکامپوزیت‌های پلی‌استایرن و مقایسه خواص حرارتی و مکانیکی آنها"، مجله تحقیقات مواد نانوکامپوزیتی، شماره ۷، ۱۳۹۰، ۴۹-۴۲.
- [46] S. Kumar, T. Rath, R.N. Mahaling, C.K. Das, *Composites: Part A*, **38**, 2007, 1304.
- [47] C.L. Huang, C. Wang, *European Polymer Journal*, **47**, 2011, 2087.
- [48] G.Z. Papageorgiou, D.S. Achilias, N.P. Nianias, P. Trikalitis, D.N. Bikiaris, *Thermochimica Acta*, **565**, 2013, 82.
- [38] S.Y. Yang, W.N. Lin, Y.L. Huang, H.W. Tien, J.Y. Wang, C.C. Ma, S.M. Li, Y.S. Wang, *Carbon*, **49**, 2011, 793.
- [39] S. Zhang, S. Yin, C. Rong, P. Huo, Z. Jiang, G. Wang, *European Polymer Journal*, **49**, 2013, 3125.
- [40] J. Longun, G. Walker, J.O. Iroh, *Carbon*, **63**, 2013, 9.
- [41] B. Kang, S.V. Nair, H. Yang, H.S. Lim, D.H. Lee, K. Cho, *Journal of Applied Polymer Science*, **108**, 2008, 2734.
- [42] C.R. Tseng, H.Y. Lee, F.C. Chang, *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, **39**, 2001, 2097.
- [43] C.R. Tseng, S.C. Wu, J.J. Wu, F.C. Chang, *Journal of Applied Polymer Science*, **86**, 2002, 2492.
- [44] M. Nemati, H. Khademislam, M. Talaiepour, I. Ghasemi, B. Bazyar, *Journal of Basic and Applied Scientific Research*, **3**,