

خواص مکانیکی الیاف کامپوزیتی پلی پروپیلن و نانولوله کربنی چنددیواره

Mechanical Properties of Polypropylene/MWCNT Composite Fibers

بنفشه صفایی، مصطفی یوسفی*

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی نساجی، کدپستی ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶

تاریخ دریافت: ۹۰/۱۲/۱۰ تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۶/۲۸

چکیده

در این پژوهش، رفتار مکانیکی الیاف کامپوزیتی پلی پروپیلن و نانولوله کربنی چنددیواره مطالعه شده است. پلی پروپیلن و نانولوله‌های کربنی چنددیواره به وسیله اکسترودر دوپیچی به حالت مذاب مخلوط شدند، سپس الیاف با دستگاه مذاب‌ریسی تولید شده و با نسبت‌های مختلف کشش کشیده شدند. تصاویر میکروسکوپی نوری از سطح مقطع الیاف، تجمع نانولوله‌ها را در بخش‌های از زمینه نشان داد. نتایج به دست آمده از آزمون‌های مکانیکی نشان داد، تنش پارگی و مدول الیاف کامپوزیتی کشیده شده با نسبت کشش ۴ از الیاف پلی پروپیلن خالص تولید شده در شرایط مشابه به ترتیب به مقدار ۲ و ۶/۳ درصد بیشتر است. با افزایش سرعت چرخش پیچ اختلاط، تنش پارگی، مدول و آرایش مولکولی الیاف کامپوزیتی کشیده شده افزایش یافت. نتایج تجربی به دست آمده برای مدول و تنش تسلیم الیاف کامپوزیتی با مقادیر محاسبه شده از مدل‌های Halpin-Tsai، Kernchel و Pukanszky مقایسه شد. اختلاف بین نتایج تجربی و محاسبه شده به تجمع نانولوله کربنی در بعضی از بخش‌های زمینه یا برهم‌کنش نانولوله‌های کربنی و زمینه پلیمری نسبت داده شده است.

مقدمه

استفاده می‌شود [۲]. چگالی کم این الیاف موجب حجم زیاد و پوشش‌دهی خوب آنها می‌شود. دمای ذوب این الیاف نسبتاً کم و جذب رطوبت آنها تقریباً صفر است. الیاف پلی پروپیلن به شکل‌های مختلف از جمله نخ‌های چندرشته‌ای (multifilament) پیوسته، نخ‌های چندرشته‌ای پیوسته حجیم شده، الیاف منقطع و رشته‌هایی با سطح مقطع متفاوت تولید می‌شوند [۳]. برای بهبود خواص الیاف پلی پروپیلن از روش‌های متعددی مانند اصلاح شیمیایی، اختلاط با سایر پلیمرها یا از نانوذرات مختلف استفاده می‌شود. در میان نانوذرات، نانولوله‌های کربنی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند و خواص منحصر به فرد فیزیکی، مکانیکی، الکتریکی و گرمایی دارند. نانولوله‌های کربنی ورقه‌های گرافیتی هستند که به

پلی‌ولفین‌ها از پلیمرهای بسیار مهم مورد استفاده در صنایع مختلف هستند. این پلیمرها در صنعت نساجی نیز برای تولید الیاف استفاده می‌شوند. پلی پروپیلن و پلی اتیلن، مهم‌ترین الیاف پلی‌ولفینی‌اند [۱، ۲]. پلی پروپیلن مصرفی برای تولید الیاف، پلیمری با وزن مولکولی زیاد و ساختار نیمه‌بلوری است. در مذاب‌ریسی الیاف پلی پروپیلن، وزن مولکولی پلیمر و توزیع آن، مشابه سایر الیاف گرمانرم، خواص الیاف تولید شده را تحت تأثیر قرار می‌دهد. پلی پروپیلن مورد استفاده در صنعت نساجی دارای وزن مولکولی متوسط است. برای تولید الیاف پلی پروپیلن کارآمد با استحکام زیاد از پلیمر با وزن مولکولی بیشتر

کلمات کلیدی

پلی پروپیلن،
نانولوله کربنی،
خواص مکانیکی،
الیاف نانوکامپوزیتی،
مدل‌های پیش‌بینی

* مسئول مکاتبات، پیام نگار: youssefi@cc.iut.ac.ir

گرفته شد. خواص مکانیکی الیاف با استحکام سنج Zwick مدل ۶۰-۱۴۴۶، ضریب شکست مضاعف الیاف با استفاده از جبران کننده خمشی به وسیله میکروسکوپ نوری قطبیده Zeiss 1995 و طیف زیرقرمز الیاف با استفاده از طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوریه Bomem MB-100 اندازه گیری شد.

روش‌ها

دانه‌های کامپوزیتی پلی پروپیلن-نانولوله کربنی چنددیواره از راه اختلاط مذاب درون اکسترودر دوپیچی با نسبت طول به قطر پیچ (L/D) ۴۰ تولید شدند. پیش از اضافه کردن پلی پروپیلن و نانولوله کربنی به اکسترودر، دانه‌های پلی پروپیلن به حالت خشک با نانولوله‌های کربنی مخلوط شدند. دمای نواحی اکسترودر به ترتیب از بخش تغذیه برابر ۱۸۰، ۱۹۵، ۲۰۰، ۲۱۰، ۲۱۰ و 200°C تنظیم شد. یک نمونه با اضافه کردن ۱٪ از نانولوله کربنی با سرعت چرخش پیچ ۱۰۵ rpm و ۳ نمونه با اضافه کردن ۱۲۵ rpm در صد نانولوله کربنی در سرعت‌های چرخش ۸۵، ۱۰۵ و ۱۲۵ rpm تولید شد. یک نمونه پلی پروپیلن خالص به عنوان شاهد در شرایط مشابه از اکسترودر عبور داده شد. پس از تهیه دانه‌های کامپوزیتی، ریسندگی در دستگاه مذاب‌ریسی با سرعت ۱۱۰ m/min انجام شد. از نمونه پلی پروپیلن خالص شاهد (عبور کرده از اکسترودر در شرایط مشابه) هم الیاف تولید شد. در ریسندگی از رشته‌ساز با ۶ روزنه استفاده شد. دمای مناطق اکسترودر ریسندگی به ترتیب ۲۱۰، ۲۳۰، ۲۳۵، ۲۳۵ و 240°C تنظیم شد. الیاف تولید شده در دستگاه کشش با نسبت‌های کشش مختلف کشیده شدند. غلتک‌های تغذیه شامل ۷ غلتک با دمای 90°C ، غلتک‌های میانی شامل ۶ غلتک با دمای 130°C و دمای گرم‌کن آن 130°C بود. کشش اولیه (pretension) وارد شده بر نخ ۱/۰۰۸ تنظیم شد.

سرعت برداشت ۴۰۰ m/min و سرعت پیچش 4000 min^{-1} بود. برای بررسی اثر کشش بر خواص مکانیکی نمونه‌های تولیدی، الیاف حاوی ۱٪ نانولوله کربنی و الیاف پلی پروپیلن شاهد در ۵ نسبت کشش ۲، ۲/۵، ۳، ۳/۵ و ۴ کشیده شدند. بررسی خواص مکانیکی به وسیله استحکام‌سنج با ارزیابی استحکام کششی، مدول و تنش تسلیم نمونه‌های کشیده شده و کشیده نشده انجام شد.

در هر آزمایش طول نمونه (فاصله بین گیره‌ها) برای نمونه‌های کشیده شده ۱۰ cm و برای نمونه‌های کشیده نشده ۵ cm بود. سرعت آزمون ۷۰۰ mm/min و کشش اولیه وارد شده بر نخ ۴/۵ MPa تنظیم شد. برای اندازه‌گیری خواص مکانیکی هر نمونه، ۲۰ آزمایش انجام شد. با توجه به میانگین مقادیر به دست آمده و رسم منحنی‌های تنش - کرنش و مقایسه آنها، خواص مکانیکی نمونه‌های مختلف با هم مقایسه شد.

نتایج و بحث

شکل‌شناسی الیاف

در تصاویر گرفته شده از سطح مقطع الیاف کامپوزیت به وسیله میکروسکوپ نوری نقاط سیاه رنگی در سطح مقطع الیاف مشاهده شد

شکل لوله‌های پیوسته قرار گرفته‌اند. قطر آنها در حد چند نانومتر و طول آنها در حدود میکرومتر است [۴،۵]. نانولوله‌های کربنی مدول کشسانی زیاد دارند (بین ۲۷۰ تا ۹۵۰ GPa) و استحکامی در حدود ۱۱ تا ۶۳ GPa نشان می‌دهند [۵]. باتوجه به این ویژگی منحصر به فرد از این ترکیبات می‌توان به عنوان تقویت کننده مکانیکی مناسب استفاده کرد.

پژوهش‌های زیادی درباره اثر نانولوله‌های کربنی در تقویت خواص مکانیکی پلیمرهای مختلف انجام شده است. Haggmueller [۶] پلی‌متیل متاکریلات را با نانولوله کربنی تک‌دیواره تقویت کرد. وی با افزودن ۸ درصد وزنی نانولوله به پلیمر، ۵۴٪ افزایش استحکام کششی و ۹۴٪ افزایش مدول را گزارش کرد. پژوهش‌های بسیاری هم درباره تقویت الیاف پلی پروپیلن با نانولوله‌های کربنی انجام شده است. Kearn و همکاران [۷] تقویت الیاف پلی پروپیلن را با نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره به روش اختلاط در حلال و مذاب‌ریسی مطالعه کرده و ۴۰٪ افزایش استحکام کششی و ۵۵٪ افزایش مدول را گزارش کرده‌اند. Jose و همکاران [۸] ساختار و خواص الیاف پلی پروپیلن حاوی ۱/۵ درصد نانولوله کربنی چنددیواره را مطالعه کرده و تغییر در ساختار و بلورینگی پلیمر را گزارش کرده‌اند.

Moore و همکاران [۹] نیز تقویت الیاف پلی پروپیلن را با نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره مطالعه کرده‌اند. اگرچه پژوهش‌های زیادی درباره تقویت خواص مکانیکی الیاف پلی پروپیلن انجام شده است، ولی به دست آوردن خواص مکانیکی مطلوب‌تر و پراکنش بیشتر نانولوله‌های کربنی در درون زمینه پلیمری و همچنین بررسی اثر شرایط مختلف اختلاط و تولید الیاف بر خواص مکانیکی الیاف هنوز هم مورد توجه پژوهشگران مختلف است. بنابراین در پژوهش حاضر، خواص مکانیکی الیاف کامپوزیتی پلی پروپیلن حاوی نانولوله کربنی چنددیواره و نیز اثر برخی پارامترهای تولید مانند سرعت چرخش پیچ اکسترودر و نسبت کشش بر خواص مکانیکی الیاف بررسی شده است. افزون بر این، مقادیر تجربی خواص مکانیکی با نتایج حاصل از برخی مدل‌های ارائه شده برای کامپوزیت نانولوله کربنی و پلیمر مقایسه و بحث شده است.

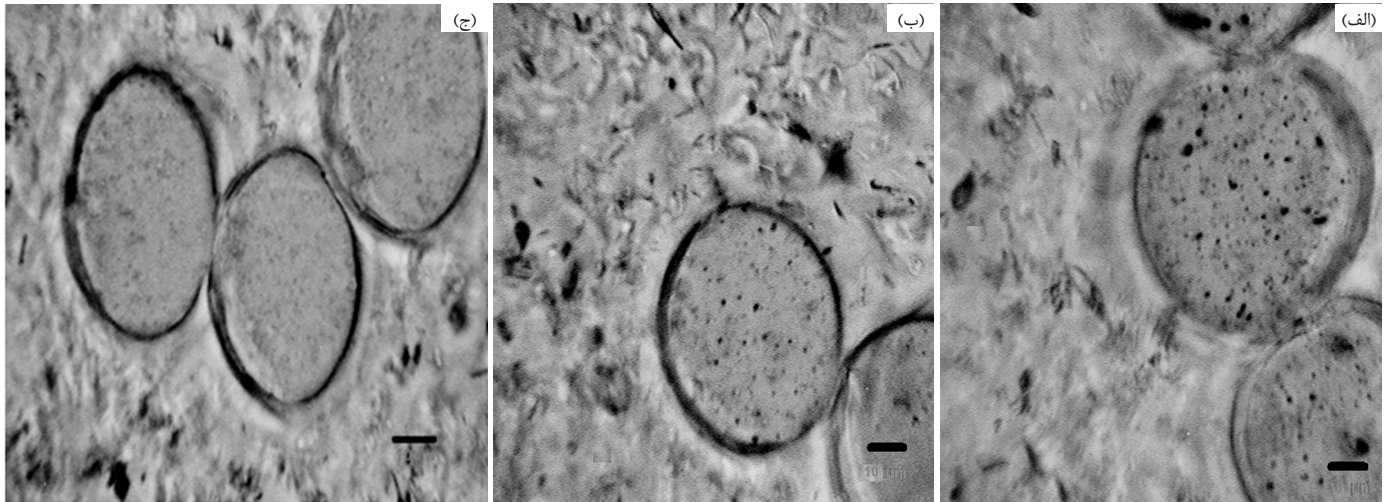
تجربی

مواد

برای تولید الیاف از دانه‌های (granule) پلی پروپیلن با چگالی 0.9 g/cm^3 و شاخص جریان مذاب (MFI) ۱۶ تهیه شده از شرکت پلی ناز (پتروشیمی تبریز) استفاده شد. نانولوله کربنی چنددیواره از پژوهشگاه صنعت نفت خریداری شد. طبق مشخصات ارائه شده توسط فروشنده، نانولوله‌ها با طول متوسط $1.0\text{ }\mu\text{m}$ ، قطر $30\text{--}10\text{ nm}$ ، سطح ویژه $270\text{ m}^2/\text{g}$ و خلوص ۹۵ درصد، فاقد گروه‌های فعال سطحی بودند.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، اکسترودر دوپیچی Brabender مدل ۲۰۰۰، دستگاه مذاب‌ریسی Fourme-Bonn و دستگاه کشش Zinser 250-2 به کار



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع الیاف پلی پروپیلن کشیده شده در نسبت کشش ۳:۱ (الف) نمونه حاوی ۰/۵ درصد نانولوله کربنی، (ب) نمونه حاوی ۱ درصد نانولوله کربنی و (ج) نمونه پلی پروپیلن خالص.

تنش پارگی و مدول الیاف در اثر کشش روندی طبیعی به نظر می‌رسد، زیرا اعمال کشش بر الیاف منجر به تغییر آرایش یافتگی مناطق بلوری و بی‌نظم در جهت محور کشش می‌شود و هر چه نظم و آرایش یافتگی در جهت محور لیف بیشتر باشد، لیف می‌تواند تنش بیشتری را تحمل کند [۱۱]. بنابراین، با مقایسه نتایج مربوط به الیاف حاوی نانولوله کربنی و الیاف پلی پروپیلن خالص می‌توان نتیجه گرفت که با وجود تجمع نانولوله‌ها در برخی از نقاط، بخشی از آنها درون زمینه پلیمری پخش شده و سبب بهبود خواص مکانیکی الیاف کامپوزیتی شده‌اند. طبق نتایج گزارش شده در مراجع اعمال کشش می‌تواند بر آرایش یافتگی نانولوله‌های کربنی نیز اثر گذار باشد و آنها را در جهت محور لیف منظم کند [۱۲].

Gorga و Cohen گزارش کرده‌اند، نانولوله‌های کربنی می‌توانند در ترک‌ها اتصال ایجاد کنند. بنابراین، نانولوله‌های کربنی علاوه بر داشتن استحکام و مدول زیاد می‌توانند به عنوان عامل اتصال دهنده قوی نیز عمل کنند و تحمل تنش پارگی را در زمینه پلیمری بهبود بخشند [۱۳]. افزایش مشاهده شده در مدول می‌تواند به انتقال نیرو از زمینه پلیمری به نانولوله‌های کربنی یا تغییر در تبلور نمونه نسبت داده شود. البته نسبت دادن افزایش خواص مکانیکی در این نمونه‌ها به علت وجود نانولوله‌ها در داخل آنها به آزمون تکمیلی بیشتری نیاز دارد، اما این نتایج می‌تواند به عنوان پایه‌ای برای انجام آزمون‌های زیاده‌تر برای پراکنش بهتر نانولوله‌ها درون زمینه پلیمری و بهبود بیشتر خواص مکانیکی الیاف به کار رود.

برای بررسی اثر سرعت چرخش پیچ اختلاط، ۰/۵ درصد نانولوله کربنی و پلی پروپیلن در سه سرعت چرخش مختلف مخلوط شدند.

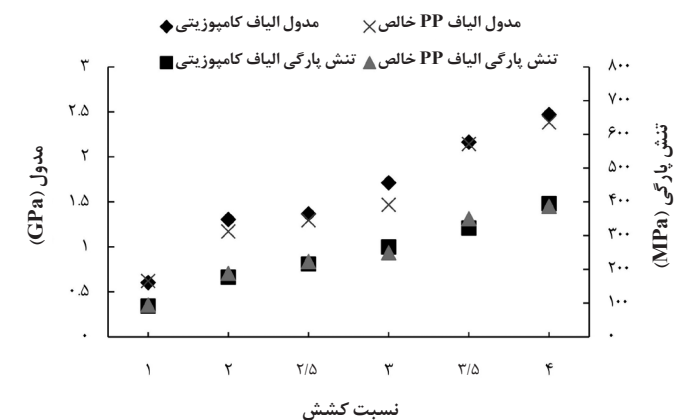
جدول ۱- زمان عبور نمونه‌ها از درون اکسترودر Brabender.

سرعت چرخش پیچ (rpm)	زمان عبور (s)
۸۵	۹۳
۱۰۵	۸۸
۱۲۵	۷۸

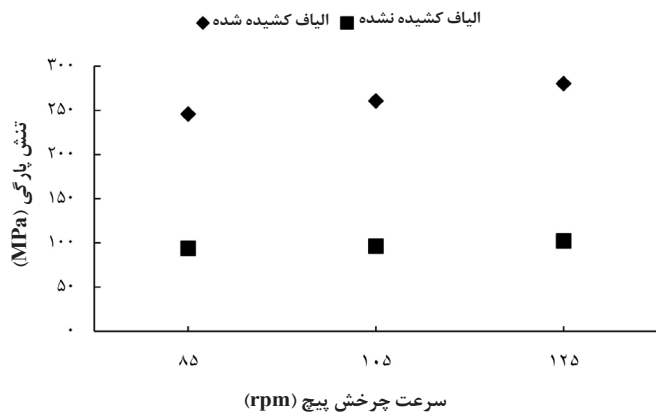
که ممکن است، بعضی نقاط مربوط به وجود نانولوله‌های کربنی و تجمع آنها در برخی از مناطق باشد (شکل ۱). همان‌طور که انتظار می‌رود، به دلیل وجود نیروهای واندروالسی قوی بین نانولوله‌های کربنی [۱۰] تجمع زیادی به وقوع پیوسته است. در بخش‌های بعدی با بررسی و تحلیل داده‌های مکانیکی مشخص می‌شود که در واقع باید کسری از نانولوله‌ها در داخل زمینه پلیمری پخش شده باشند تا بتوان بهبود خواص مکانیکی الیاف را توجیه کرد.

خواص مکانیکی الیاف

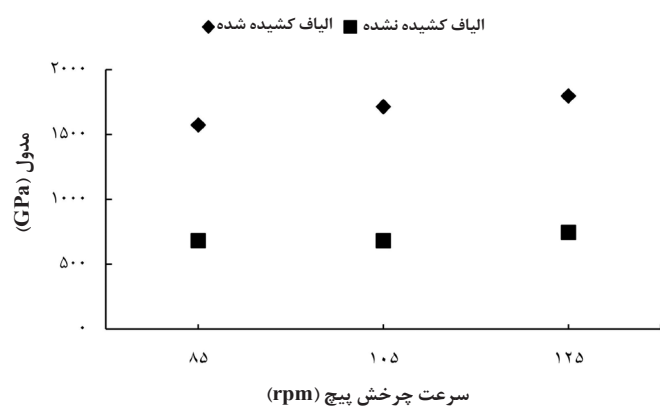
همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود، تنش پارگی و مدول الیاف کامپوزیتی و الیاف پروپیلن شاهد هر دو در اثر افزایش نسبت کشش افزایش می‌یابد. تنش پارگی و مدول نمونه حاوی نانولوله کربنی کشیده شده با نسبت کشش ۴ به ترتیب به مقدار ۳۲۸ و ۳۱۰ درصد نسبت به نمونه نوریس افزایش یافته است. درحالی که تنش پارگی و مدول الیاف پروپیلن خالص شاهد کشیده شده با نسبت کشش ۴ به ترتیب به مقدار ۳۱۸ و ۲۹۰ درصد نسبت به نمونه نوریس افزایش یافته است.



شکل ۲- مدول و تنش پارگی الیاف پلی پروپیلن حاوی ۱٪ نانولوله کربنی و پروپیلن خالص با نسبت‌های کشش مختلف.



شکل ۴- تنش پارگی الیاف پلی پروپیلن حاوی ۰/۵٪ نانولوله کربنی در سرعت‌های مختلف چرخش پیچ.



شکل ۳- مدول الیاف پلی پروپیلن حاوی ۰/۵٪ نانولوله کربنی در سرعت‌های مختلف چرخش پیچ.

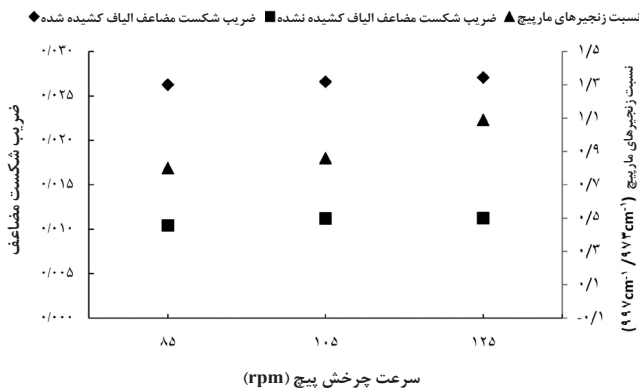
همان‌طور که در شکل‌های ۳ و ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش سرعت چرخش پیچ، تنش پارگی و مدول در الیاف کشیده شده ۱۵ درصد و در الیاف نوریس ۱۰ درصد افزایش یافته است. هنگام اختلاط هر چقدر انرژی

با تغییر سرعت چرخش پیچ، نیروی برشی اعمال شده بر پلیمر تغییر می‌کند و زمان عبور نمونه از اکسترودر با افزایش سرعت چرخش پیچ کمتر می‌شود (جدول ۱).

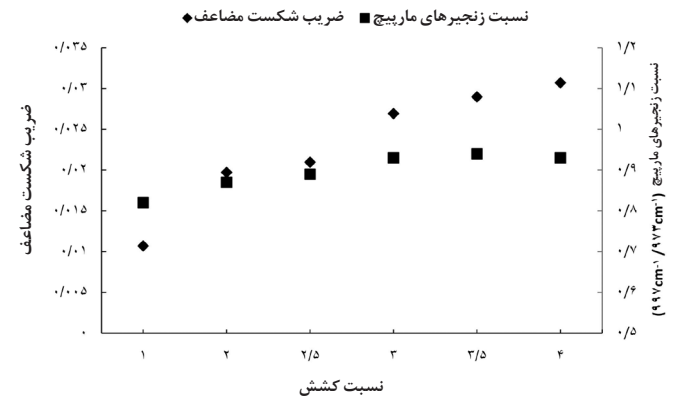
جدول ۲- خواص مکانیکی نمونه‌ها.

نمونه	مقدار نانولوله کربنی در زمینه پلیمری (%)	سرعت چرخش پیچ اکسترودر (rpm)	نسبت کشش	تنش پارگی (MPa)	مدول (MPa)
۱	۰/۵	۸۵	-	۹۳/۹۶ (۰/۶۸) ^۰	۶۸۰/۷۲ (۱۲/۸۱)
۲	۰/۵	۱۰۵	-	۹۶/۳۶ (۰/۹۰)	۶۸۰/۵۵ (۲۳/۱۷)
۳	۰/۵	۱۲۵	-	۱۰۲/۴۳ (۰/۹۸)	۷۴۴/۰۳ (۲۱/۷۹)
۴	۰/۵	۱۰۵	۳	۲۶۰/۷۶ (۶/۳۶)	۱۷۱۳/۹۹ (۱۸/۲۲)
۵	۰/۵	۸۵	۳	۲۴۵/۸۸ (۱/۷۷)	۱۵۷۲/۸۳ (۲۱/۱۴)
۶	۰/۵	۱۲۵	۳	۲۸۰/۴۴ (۲/۱۳)	۱۷۹۶/۷۴ (۲۴/۱۷)
۷	۰	۱۰۵	۰	۹۴/۲۳ (۶/۶۷)	۶۲۱/۳۶ (۱۸/۹۶)
۸	۰	۱۰۵	۲	۱۸۸/۶۴ (۱/۰۵)	۱۱۷۱/۲۶ (۳۵/۳۷)
۹	۰	۱۰۵	۲/۵	۲۲۳/۵۶ (۰/۷۹)	۱۲۶۹/۰۹ (۲۸/۵۵)
۱۰	۰	۱۰۵	۳	۲۴۹/۵۴ (۱/۲۸)	۱۴۶۸/۱۸ (۳۰/۶۷)
۱۱	۰	۱۰۵	۳/۵	۳۵۰/۵۵ (۱/۴۸)	۲۱۴۳/۶۲ (۴۷/۱۱)
۱۲	۰	۱۰۵	۴	۳۸۷/۲۷ (۲/۰۱)	۲۳۸۳/۹۲ (۴۹/۲۸)
۱۳	۱	۱۰۵	-	۹۱/۴۴ (۰/۷۷)	۶۰۲/۸۲ (۱۵/۷۴)
۱۴	۱	۱۰۵	۲	۱۷۷/۱۲ (۸/۷۰)	۱۳۰۵/۰۰ (۲۶/۶۵)
۱۵	۱	۱۰۵	۲/۵	۲۱۵/۹۱ (۷/۹۹)	۱۳۶۶/۹۲ (۲۵/۹۳)
۱۶	۱	۱۰۵	۳	۲۶۶/۳۰ (۴/۲۴)	۱۷۱۲/۷۰ (۱۴/۶۹)
۱۷	۱	۱۰۵	۳/۵	۳۲۲/۲۹ (۵/۵۳)	۲۱۶۴/۱۴ (۱۸/۰۲)
۱۸	۱	۱۰۵	۴	۳۹۴/۶۴ (۷/۸۴)	۲۴۷۱/۷۶ (۱۳/۶۵)

* اعداد داخل پرانتز مقادیر انحراف معیار را نشان می‌دهد.



شکل ۶- ضریب شکست مضاعف و نسبت زنجیرهای مارپیچ الیاف پلی پروپیلن حاوی ۵٪ نانولوله کربنی در سرعت‌های مختلف چرخش پیچ.



شکل ۵- ضریب شکست مضاعف و نسبت زنجیرهای مارپیچ در الیاف پلی پروپیلن حاوی ۱٪ نانولوله کربنی کشیده شده در نسبت‌های کشش مختلف.

نسبت کشش موضعی شناخته شده و مورد انتظار است و در مطالعات بعدی نقش و اثر نانولوله‌های کربنی بر آرایش‌یافتگی مولکولی الیاف بررسی می‌شود.

شکل ۶ نشان می‌دهد، با افزایش سرعت چرخش پیچ اختلاط، ضریب شکست مضاعف و نسبت ساختار مارپیچی و به عبارت دیگر نظم مولکولی نمونه‌ها افزایش یافته است. به نظر می‌رسد، افزایش سرعت چرخش پیچ باعث توزیع و پراکنش بیشتر نانولوله‌ها درون زمینه پلیمری می‌شود. از طرف دیگر، در سرعت‌های مختلف پیچ، زمان ماند پلیمر در درون اکسترودر نیز با هم تفاوت داشته است (جدول ۱) که این موضوع می‌تواند باعث تغییر در وزن مولکولی پلیمر و توزیع آن شود. بنابراین به نظر می‌رسد، بررسی آثار این عوامل بر آرایش‌یافتگی مولکولی الیاف نیاز به مطالعات بیشتری دارد.

ارزیابی نظری مدول کشسانی

مدل‌سازی خواص کامپوزیت برای به‌دست آوردن خواص با بهینه‌سازی عواملی که در رفتار کامپوزیت اثر گذارند، مهم است. برای پیش‌بینی خواص مکانیکی الیاف تقویت‌شده پژوهش‌های زیادی انجام شده است. به عنوان مثال، برای پیش‌بینی مدول می‌توان از مدل‌های Kaplan-Hasen و Takayanagi و برای پیش‌بینی تنش تسلیم از مدل Nicolais-Narkis استفاده کرد [۱۸].

مدل‌های زیادی وجود دارند که خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های نانولوله کربنی را به عنوان تابعی از اندازه نانولوله‌ها، آرایش‌یافتگی یا کسر حجمی آنها پیش‌بینی می‌کند. یکی از مدل‌ها که می‌تواند به خوبی مدول کشسانی نانوکامپوزیت‌های نیمه‌بلوری را پیش‌بینی کند، مدل Halpin-Tsai است [۱۸، ۱۹] که در آن مدول نانولوله و نسبت طول به قطر آن مورد توجه قرار گرفته است که ممکن است در سایر مدل‌ها چشم‌پوشی شود. معادله‌های ریاضی این مدل به شرح زیر است:

$$E_c = E_m \left(\frac{3}{8} * \frac{1+2(l_{NT}/d_{NT})\alpha_L V_{NT}}{1-\alpha_L V_{NT}} + \frac{5}{8} * \frac{1+2\alpha_T V_{NT}}{1-\alpha_T V_{NT}} \right) \quad (1)$$

وارد شده به نمونه بیشتر باشد، پراکندگی و پخش‌شوندگی نانولوله‌های کربنی درون زمینه پلیمری بیشتر می‌شود. اگرچه انتظار می‌رود، خواص مکانیکی الیاف با پراکنش بهتر نانولوله‌های کربنی در زمینه پلیمری بهبود یابد [۸، ۱۴].

با توجه به اینکه در این نمونه‌ها تغییر وزن مولکولی پلیمر و توزیع آن نیز در اثر تفاوت زمان ماند پلیمر در اکسترودر نیز می‌تواند روی دهد، بنابراین نتیجه‌گیری درباره چگونگی اثر این عوامل به آزمون‌های بیشتری نیاز دارد. نتایج مربوط به خواص مکانیکی نمونه‌ها در جدول ۲ آمده است.

آرایش‌یافتگی مولکولی الیاف

با اندازه‌گیری ضریب شکست مضاعف لیف می‌توان به آرایش‌یافتگی مولکولی لیف پی‌برد و آرایش‌یافتگی مولکولی را در امتداد محور کشش به‌دست آورد [۱۵]. یکی دیگر از روش‌های مورد استفاده برای بررسی آرایش‌یافتگی مولکولی در پلیمر الیاف، استفاده از طیف زیرقرمز تبدیل فوریه است. طیف زیرقرمز بر اساس جذب پرتوهای زیرقرمز در بسامدهای معین به وسیله پیوندهای اتمی موجود در مولکول ارزیابی می‌شود. جذب زمانی رخ می‌دهد که یک دوقطبی نوسان‌کننده متناسب با ارتعاش وجود داشته باشد. اگر جذب در بسامدی معین به فاز خاصی نسبت داده شود، آرایش‌یافتگی مولکولی در آن فاز می‌تواند معین شود [۱۱].

برای مثال، در پلی پروپیلن جذب در عدد موجی 841 cm^{-1} به اشتراک دو فاز بی‌نظم و بلوری نسبت داده می‌شود. پیک مربوط به اعداد موجی 973 cm^{-1} و 998 cm^{-1} به ترتیب مربوط به فاز بی‌نظم و فاز آلفای بلورهاس است [۱۶]. پیک جذب در 973 cm^{-1} در طیف FTIR به عنوان پیک استاندارد در نظر گرفته می‌شود و نسبت جذب در 997 cm^{-1} به 973 cm^{-1} مقدار ساختار مارپیچی را در نمونه ارزیابی می‌کند [۱۷]. با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۵ دیده می‌شود، با اعمال کشش بر الیاف حاوی نانولوله‌های کربنی همان‌طور که انتظار می‌رود، افزایش در آرایش‌یافتگی مولکولی و ضریب شکست مضاعف حاصل شده است. افزایش آرایش‌یافتگی مولکولی و ساختار مارپیچی الیاف در اثر افزایش

یکی دیگر از مدل‌ها که می‌توان استفاده کرد، مدل Kernchel طبق معادله (۴) است [۲۰]:

$$E_C = \alpha_0 \alpha_1 V_{NT} E_{NT} + (1 - V_{NT}) E_m \quad (4)$$

در این معادله E_m ، E_c و E_{NT} به ترتیب مدول زمینه، کامپوزیت و نانولوله کربنی، V_{NT} کسر حجمی نانولوله کربنی، α_0 و α_1 ضریب مربوط به آرایش‌یافتگی و طول مؤثر نانولوله کربنی است:

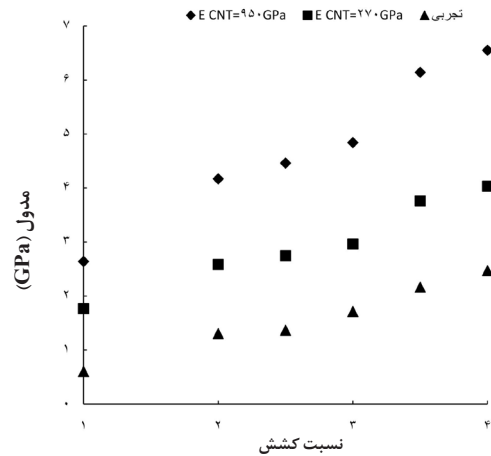
$$\alpha_1 = 1 - \frac{\tanh(l_e B/2)}{(l_e B/2)} \quad (5)$$

$$B = \sqrt{-4G/R^2 E_{NT} \ln V_{NT}} \quad (6)$$

l_e و R به ترتیب طول مؤثر و شعاع نانولوله کربنی و G مدول برشی پلیمر است که از معادله (۷) به دست می‌آید:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (7)$$

E مدول پلیمر و ν ضریب پواسون است که مقدار آن در مراجع ۰/۳۵ ذکر شده است [۱۸]. برای آرایش‌یافتگی تصادفی ۰/۲ در نظر گرفته می‌شود [۱۵]. با مقایسه مقادیر تجربی و مقادیر محاسبه شده از مدل Kernchel (شکل ۸) مشاهده می‌شود که می‌توان با اختلاف در حدود ۳۰ درصد، مدول الیاف کامپوزیتی حاوی ۱٪ نانولوله کربنی را پیش‌بینی کرد. یکی از مهم‌ترین بخش‌های مورد توجه در منحنی‌های تنش-کرنش نقطه تسلیم است. در نقطه تسلیم در منحنی تنش-کرنش تغییر شیب به وجود می‌آید و پس از این نقطه لیف حالت کشسانی خود را از دست می‌دهد و ازدیاد طول آن کاملاً برگشت‌پذیر نیست. یکی از مدل‌هایی که برای پیش‌بینی تنش تسلیم الیاف کامپوزیتی ارائه شده است، مدل



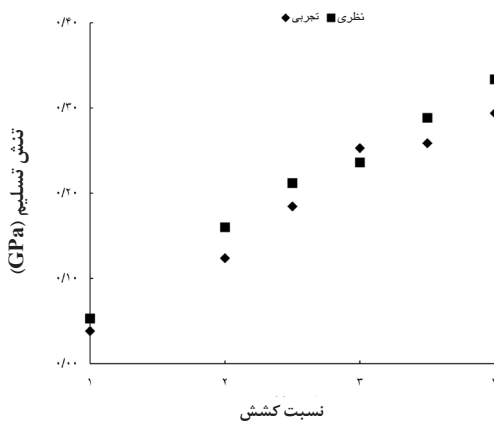
شکل ۷- مدول‌های تجربی و نظری حاصل از مدل Halpin-Tsai.

$$\alpha_L = \frac{(E_{NT}/E_m)^{-1}}{(E_{NT}/E_m)^{-2} (l_{NT}/d_{NT})} \quad (2)$$

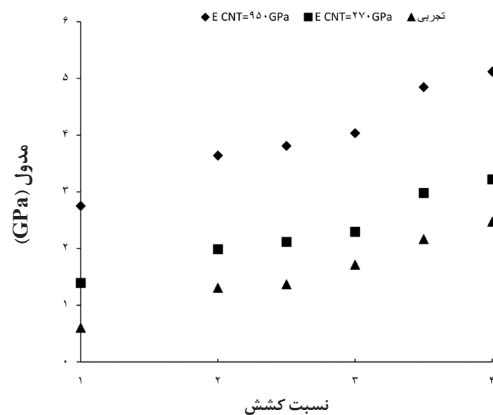
$$\alpha_T = \frac{(E_{NT}/E_m)^{-1}}{(E_{NT}/E_m)^{+2}} \quad (3)$$

در این معادله‌ها E_c مدول کامپوزیت، E_m مدول زمینه، l_{NT} و d_{NT} به ترتیب طول و قطر نانولوله کربنی، V_{NT} در این معادله‌ها کسر حجمی نانولوله کربنی و E_{NT} مدول نانولوله کربنی است.

در مراجع مدول نانولوله کربنی از ۲۷۰ تا ۹۵۰ GPa گزارش شده است [۴]. در شکل ۷ مقادیر تجربی با مقادیر محاسبه شده از معادله Halpin-Tsai مقایسه شده است. مشاهده می‌شود، بین نتایج تجربی و نظری موافقت خوبی وجود ندارد. علت نبود تطابق نتایج تجربی و نظری را می‌توان به طول بلند نانولوله کربنی استفاده شده در این پژوهش (۱۰ μm) و در نظر نگرفتن ضخامت لایه‌های نانولوله کربنی نسبت داد [۷].



شکل ۹- تنش‌های تسلیم تجربی و نظری مدل Szazdi-Pukanszky.



شکل ۸- مدول‌های تجربی و نظری حاصل از مدل Kernchel.

تنش پارگی و مدول نمونه الیاف پلی پروپیلن خالص شاهد در اثر اعمال کشش مشابه بود.

بنابراین می توان نتیجه گرفت، با وجود تجمع نانولوله های کربنی در بعضی از نقاط زمینه که در تصاویر میکروسکوپ نوری مشهود است، بهبود خواص مکانیکی الیاف حاوی نانولوله حاکی از این موضوع است که نانولوله های کربنی به طور کامل تجمع نکرده و مقداری از آنها در زمینه پراکنده شده اند. بررسی چگونگی و مقدار پراکنش نانولوله ها درون زمینه پلیمری به مطالعات بیشتری نیاز دارد.

با توجه به مطالعات انجام شده در این پژوهش مشاهده شد، با افزایش سرعت چرخش پیچ اختلاط در نمونه حاوی ۰/۵ درصد نانولوله کربنی، مدول و تنش پارگی الیاف کامپوزیتی افزایش یافت. همچنین، با ازدیاد سرعت چرخش پیچ افزایش نظم و آرایش یافتگی مولکولی در الیاف کامپوزیتی مشاهده شد.

به نظر می رسد، بهبود خواص مکانیکی و نیز افزایش آرایش یافتگی مولکولی در الیاف در اثر افزایش سرعت چرخش پیچ اختلاط با پراکندگی نانولوله ها در پلیمر یا تغییر در وزن مولکولی پلیمر و توزیع آن (در اثر تفاوت در زمان ماند در اکسترودر) در ارتباط است که تعیین دقیق اثر این عوامل نیاز به مطالعات بیشتری دارد. مدول به دست آمده از آزمون های تجربی کمتر از مقادیر محاسبه شده از مدول هاست که این موضوع می تواند به تجمع نانولوله های کربنی در بعضی از بخش های زمینه یا برهم کنش نانولوله های کربنی و زمینه پلیمری یا دقیق نبودن طول نانولوله کربنی نسبت داده شود. مقادیر مدول محاسبه شده از مدل Kernchel به نتایج تجربی نزدیک تر است.

مراجع

- Mcintyre J.E., *Synthetic Fibres: Nylon, Polyester, Acrylic, Polyolefin*, Woodhead, 1st ed., 2005.
- Moncrieff W., *Man-made Fibers*, John Wiley and Sons, New York, 1975.
- Haghighat-kish M., *Polypropylene*, Iran Polymer Society, Tehran, 1, 1383.
- Yu M., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F., and Ruoff R.S., Strength and breaking mechanism of multi-walled carbon nanotubes under tensile load, *Science*, 287, 637-640, 2000.
- Vikas M., *Polymer Nanotube Nanocomposites*, John Wiley and Sons, USA, 2010.
- Haggenmueller R., Gommans H.H., Rinzler A.G., Fischer J.E., and Winey K.I., Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods, *Chem. Phys. Lett.*, 330, 219-225, 2000.
- Kearns J.C. and Shambaugh R.L., Polypropylene fibers reinforced with carbon nanotubes, *Appl. Polym. Sci.*, 86, 2079-2084, 2002.
- Jose M.V., Dean D., Tyner J., Price G., and Nyairo E., Polypropylene/carbon nanotube nanocomposite fibers: Process-morphology-property relationships, *J. Appl. Polym. Sci.*, 103, 3844-3850, 2007.
- Moore E.M., Oritz D.L., Marla V.T., and Shambaugh Grady B.P., Enhancing the strength of polypropylene fibers with carbon nanotubes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, 2926-2933, 2004.
- Sahoo N.G., Rana S., Cho J.N., Li L., and Chan S.H., Polymer nanocomposites based of functionalized carbon nanotubes, *Prog. Polym. Sci.*, 35, 837-867, 2010.
- Tabatabaei H., Carreau P.J., and Ajji A., Effect of processing on the crystalline orientation, morphology, and mechanical properties of polypropylene cast films and microporous membrane formation, *Polymer*, 50, 4228-4240, 2009.

Pukanszky-Szazdi است (معادله ۸):

$$\gamma_c = \gamma_m * \frac{1 - V_{CNT}}{1 + 2.5 * V_{CNT}} e^{BV_{CNT}} \quad (8)$$

در این معادله γ_c تنش تسلیم کامپوزیت، γ_m تنش تسلیم زمینه، V_{CNT} کسر حجمی نانولوله کربنی و B مقدار تجربی است که از برهم کنش زمینه و نانولوله کربنی حاصل می شود. این مقدار با توجه به مقدار تجمع نانولوله کربنی در زمینه می تواند تغییر کند. مقدار B برای نانوکامپوزیت پلی پروپیلن- نانولوله کربنی چنددیواره با توجه به مراجع ۱۵/۸ در نظر گرفته شده است [۱۸].

همان طور که در شکل ۹ مشاهده می شود، با افزایش نسبت کشش تنش تسلیم در الیاف کامپوزیتی کشیده شده افزایش یافته است و مقادیر تجربی و محاسبه شده نزدیک به هم هستند. بنابراین به نظر می رسد، به خوبی می توان از این مدل برای پیش بینی تنش تسلیم الیاف پلی پروپیلن حاوی نانولوله کربنی استفاده کرد.

نتیجه گیری

تصاویر میکروسکوپی نوری از سطح مقطع الیاف، تجمع مقداری از نانولوله ها را در بخش های مختلف زمینه نشان داد. آزمون های بررسی خواص مکانیکی نشان داد، با اعمال کشش مدول و تنش پارگی الیاف حاوی نانولوله کربنی افزایش یافت و این افزایش، کمی بیشتر از افزایش

12. Potschke P., Brunig H., Janke A., Fischer D., and Jehnichen D., Orientation of multiwalled carbon nanotubes in composites with polycarbonate by melt spinning, *Polymer*, 46, 10355-10363, 2005.
13. Dondero W.E. and Gorga R.E., Morphological and mechanical properties of carbon nanotube/polymer composites via melt compounding, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 44, 864-878, 2006.
14. Andrews R., Jacques D., Minot M., and Rantell T., Fabrication of carbon multiwall nanotube/polymer composites by shear mixing, *Macromol. Mater. Eng.*, 287, 395-403, 2002.
15. Bower I.D., *An Introduction to Polymer Physics*, Cambridge University, USA, 2002.
16. Law A., Simon L., and Lee-Sullivan P., Effects of thermal aging on isotactic polypropylene crystallinity, *Polym. Eng. Sci.*, 48, 627-633, 2008.
17. Aslanzadeh S. and Haghghat-kish M., Photodegradation of polypropylene thermal bonded non-woven fabric, *Polym. Degrad. Stab.*, 90, 461-470, 2005.
18. Mittal V., *Optimization of Polymer Nanocomposite Properties*, Wiley-VCH, Germany, 152-157, 2010.
19. Kanagaraj S., Varanda F.R., Zhiltsova T.V., Oliveira M.S.A., and Simoes J.A.O., Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites, *Compos. Sci. Technol.*, 67, 3071-3077, 2007.
20. Coleman J.N., Cadek M., Blacke R., Nicolosi V., Ryan K.P., Belton C., Fonseca A., Nagy J.B., Gunko Y.K., and Blau W.J., High performance nanotube reinforced plastics: Understanding the mechanism of strength increase, *Adv. Funct. Mater.*, 14, 791-798, 2004.