

# تأثیر نانوذرات کلسیم کربنات بر شکل‌شناسی، خواص مکانیکی و سینتیک تبلور آمیزه پلی‌پروپیلن / پلی (اتیلن ترفتالات)

محمود معصومی<sup>۱\*</sup>، سعید جهانی<sup>۲</sup>، آرمین حاجی‌بابا<sup>۳</sup>

۱- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۲- کارشناس ارشد مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی اصفهان

۳- دکتری مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی اصفهان

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۹/۰۵ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۱/۳۱

پیام‌نگار: [mmasoomi@cc.iut.ac.ir](mailto:mmasoomi@cc.iut.ac.ir)

## چکیده

هدف از این پژوهش، بررسی غلظت نانوذرات کلسیم کربنات بر شکل‌شناسی، خواص مکانیکی و سینتیک تبلور آمیزه پلی‌پروپیلن/پلی(اتیلن ترفتالات) است. به این منظور روی نمونه‌های مختلف حاوی ۳ phr، ۵ phr و ۸ نانوذرات کلسیم کربنات به روش اختلاط مذاب و اکسترودر دو ماریچه، فرآیند صورت گرفت. نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان دادند که افزودن ۳ phr نانو کلسیم کربنات به همراه ۵٪ وزنی سازگارکننده پلی‌پروپیلن- گلایسیدیل متاکریلات، بیشترین تأثیر را بر بهبود ساختار فازی داشته است. با توجه به آزمون خواص مکانیکی، نمونه شامل ۳ phr نانو ذرات کلسیم کربنات، بیشترین میزان استحکام‌کشی و مدول کشسانی را از خود بروز می‌دهد. از مطالعات مربوط به رفتار تبلور مشخص شد که با سازگارسازی آمیزه پلی‌پروپیلن/پلی(اتیلن ترفتالات)، درصد تبلور فاز پلی‌پروپیلن افزایش و درصد تبلور فاز پلی(اتیلن ترفتالات) کاهش می‌یابد. همچنین، افزودن نانوذرات کلسیم کربنات به آمیزه سازگار شده پلی‌پروپیلن/پلی(اتیلن ترفتالات)، سبب کاهش درصد بلورینگی فاز پلی‌پروپیلن و افزایش میزان تبلور فاز پلی(اتیلن ترفتالات) شده است. در نهایت سینتیک تبلور آمیزه پلی‌پروپیلن/پلی(اتیلن ترفتالات) با مدل آورامی نیز تخمین زده شد.

کلیدواژه‌ها: شکل‌شناسی، سینتیک تبلور، خواص مکانیکی، نانوذرات کلسیم کربنات، آلیاژ پلی‌پروپیلن / پلی (اتیلن ترفتالات)

## ۱- مقدمه

پلی(اتیلن ترفتالات) ممکن است بی شکل<sup>۲</sup> و یا نیمه بلوری باشد که این امر به شرایط دمایی و فرآیندی آن بستگی دارد. این بسپار می‌تواند به صورت مات و یا شفاف نیز وجود داشته باشد که به ساختار بلوری آن برمی‌گردد [۱].

پلی (اتیلن ترفتالات) یک پلاستیک مهندسی گرمانرم<sup>۱</sup> با استحکام کششی و مدول الاستیک (کشسانی) بالاست که در ظرفهای مایع، نوشیدنی، خوراکی و ایفای مصنوعی به‌کار گرفته می‌شوند.

پلی‌پروپیلن نیز یکی از مهمترین انواع گرمانرویی است که در صنایع

\* اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی (گروه پلیمر)

1. Thermoplastic

2. Amorphous

تبلور پلی پروپیلن می شود، در حالی که عکس این قضیه برای پلی (تری متیلن ترفتالات) مشاهده می شود. زمانی که پلی (تری متیلن ترفتالات) در حالت تبلور است، فاز پلی پروپیلن در حالت مذاب، از تبلور این بسپار جلوگیری می کند. نتایج مشابهی نیز در نقش هسته گذاری پلی (اتیلن ترفتالات) در تبلور پلی پروپیلن گزارش شده است [۱۵]. لورنزو<sup>۴</sup> و همکارانش [۱۶] به تحقیقاتی در زمینه اثر ذرات کلسیم کربنات بر دمای شروع تبلور پلی (اتیلن ترفتالات) دست زدند. افزودن کلسیم کربنات پوشش داده شده با استارئیک اسید، باعث شروع تبلور در دماهای بالاتر می شود. در حالی که در نمونه های پوشش داده نشده، دمای شروع تبلور از پلی (اتیلن ترفتالات) خالص کمتر است. حضور اسید استارئیک باعث چسبندگی سطحی مطلوب میان پرکننده و ماتریس پلی استر و در نتیجه تسهیل نقش نانوذرات کلسیم کربنات به عنوان عامل هسته زا<sup>۵</sup> برای پلی (اتیلن ترفتالات) می شود. البته کلسیم کربنات پوشش داده نشده نمی تواند نقش هسته زایی برای پلی (اتیلن ترفتالات) را بازی می کند.

در مورد تاثیر نانوذرات معدنی بر ساختار نهایی آمیزه های بسپاری نیز مطالعات زیادی انجام گرفته است [۱۹-۱۷]. در سال ۲۰۰۶، هانگ<sup>۶</sup> و همکارانش [۲۰] با مطالعه روی آمیزه غیرقابل امتزاج پلی (بوتیلن ترفتالات) / پلی اتیلن، نشان دادند که در صورت استفاده از مقادیر کم نانوذرات رس اصلاح شده (بین ۱ phr تا ۳phr)، این ذرات در ناحیه فصل مشترک بین دو فاز قرار می گیرند. اما با افزایش غلظت نانورس اصلاح شده، این ذرات علاوه بر فصل مشترک، در فاز قطبی پلی (بوتیلن ترفتالات) نیز قرار می گیرند. به قول این پژوهشگران، ذرات نانورس اصلاح شده از طریق دو سازوکار سبب بهبود ریزساختار آمیزه بسپاری پلی (بوتیلن ترفتالات) / پلی اتیلن می شوند. در سازوکار نخست، حضور و توزیع نایکخواخت صفحات نانورس اصلاح شده در فصل مشترک سبب کاهش تنش بین سطحی می شود که نتیجه آن توقف پدیده ائتلاف<sup>۷</sup> و شکست<sup>۸</sup> بهتر قطرات فاز پراکنده است. در سازوکار دوم، ذرات نانورس با قرارگیری در فاز قطبی پلی (بوتیلن ترفتالات) سبب افزایش گرانبوی این فاز می شود و به این ترتیب، نسبت گرانبوی دو فاز به عدد یک نزدیکتر

بسپاری به کار می روند. افزایش روزافزون اهمیت این بسپار به قیمت پایین، چگالی کم و دمای واپیچش گرمایی<sup>۱</sup> بالای آن برمی گردد [۲]. مقاومت در برابر کشش، چگالی کم، بی رنگی، سختی، مقاومت در برابر اسید، باز و حلال ها از جمله خواص پلی پروپیلن به شمار می آید.

در سال های اخیر، به دلیل هزینه های بالای سنتز مواد جدید و مشکلات آن، شتاب تولید بسپارهای جدید کاهش یافته و توجه به سوی آمیزه سازی<sup>۲</sup> بسپارهای موجود جلب شده است [۳-۵]. امروزه آلیاژسازی پلی اولفین ها با پلاستیک های مهندسی راهکاری مناسب برای بهبود خواص مکانیکی مواد بسپاری محسوب می شود. پلی (اتیلن ترفتالات) و پلی پروپیلن پلیمرهای نیمه بلورینی اند که با توجه به تفاوت زیاد در پارامتر انحلال پذیری، این دو بسپار ناسازگار و از نظر ترمودینامیکی امتزاج ناپذیرند. رفتار تبلور یک جزء بلوری در آمیزه بسپار- بسپار پیچیده است، زیرا حضور یک بسپار بلوری می تواند باعث تسریع یا توقف توانایی تبلور بسپار دیگر شود [۶].

در سال های اخیر، نانوترکیبهای بسپار- لایه های سیلیکاتی به دلیل خواص منحصر به فرد، توجه صنایع و آزمایشگاه های زیادی را به خود جلب کرده است [۷-۹]. اخیرا دانشمندان زیادی بر خواص نانوترکیبهای حاوی نانورس به تحقیق و بررسی دست زده اند [۱۰-۱۲]. در این میان نیز، تعدادی از پژوهشگران، به مطالعه رفتار تبلور نانوترکیبهای بسپاری / نانوذرات معدنی پرداختند. جعفری و همکارانش [۱۳] در مورد آلیاژ پلی (تری متیلن ترفتالات) / پلی پروپیلن / نانوذرات رس<sup>۳</sup> اظهار داشتند که آمیزه سازی بسپارهای پلی (تری متیلن ترفتالات) و پلی پروپیلن به نرخ تبلور پلی پروپیلن کمک کرده اما باعث محدودیت تبلور پلی (تری متیلن ترفتالات) می شود. افزودن نانوذرات رس نیز باعث افزایش تبلور در نمونه های بسپار / نانو ذرات رس می شود. همچنین، این دانشمندان نشان دادند که افزودن سازگار کننده در مقایسه با نانوذرات رس، بر سینتیک تبلور آمیزه پلیمری پلی (تری متیلن ترفتالات) / پلی پروپیلن تأثیر بیشتری دارد. اسدی نژاد و همکارانش [۱۴] نشان دادند که براساس نقش مطلوب بلورهای پلی (تری متیلن ترفتالات) در مرحله هسته گذاری پلی پروپیلن، آلیاژسازی این دو پلیمر سبب افزایش میزان درجه

4. Lorenzo  
5. Nucleating Agent  
6. Hong  
7. Coalescence  
8. Break-Up

1. Heat Distortion Temperature  
2. Blending  
3. PTT/PP/Nanoclay

ساخت آلمان) استفاده شد. ابتدا گرانول‌های پلی‌پروپیلن و پلی‌پروپیلن‌پیوندی با گلاسیسیدیل‌متاکریلات را به صورت فیزیکی باهم مخلوط و سپس گرانول‌ها به داخل دستگاه مخلوط‌کن ریخته می‌شوند. پس از اختلاط مذاب این مواد در دمای  $200^{\circ}\text{C}$ ، سرعت روتور  $60\text{ rpm}$  و زمان  $5$  دقیقه، ذرات نانو کلسیم کربنات به آرامی به مذاب یادشده اضافه می‌شوند. این فرآیند تا زمانی ادامه می‌یابد که نمودار گشتاور بر حسب زمان کاملاً ثابت شود. در مرحله دوم، برای تهیه آلیاژ پلی‌پروپیلن/پلی(اتیلن ترفتالات)، از اکسترودر دو مارپیچ همسوگرد (مدل ZSK ساخت آلمان،  $L/D=40$ ) استفاده شد. ابتدا گرانول‌های پلی‌پروپیلن، پلی(اتیلن ترفتالات) و پیمانیه اصلی تهیه شده در مرحله قبل، به صورت فیزیکی با هم مخلوط و سپس وارد اکسترودر شدند. نسبت ترکیب درصد ورودی به اکسترودر، مطابق جدول (۱) است. فرآیند اختلاط مذاب تحت نیمرخ دمایی  $250$ ،  $255$ ،  $260$ ،  $265$ ،  $270$  و  $270^{\circ}\text{C}$  در  $6$  ناحیه حرارتی با سرعت  $250\text{ rpm}$  انجام شد. از آنجایی که این دما از دمای ذوب پلی‌پروپیلن بسیار بالاتر است، به منظور جلوگیری از تخریب حرارتی از Irganox 1010 استفاده شده است. پس از ذوب، مواد به صورت رشته از دهانه خروجی اکسترودر وارد حمام آب سرد شد و پس از خنک‌سازی با استفاده از خردکن که در انتهای خط قرار داشت، رشته‌ها به گرانول (گلوله) تبدیل شدند. سرانجام، گرانول‌های تولید شده به مدت  $4$  ساعت و در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  در آون خشک شدند. به منظور تهیه پلی‌پروپیلن پیوندی با گلاسیسیدیل‌متاکریلات (PP-g-GMA) ابتدا آغازگر دی‌کیومیل‌پراکسید (DCP)، تک‌پار گلاسیسیدیل‌متاکریلات (GMA) و هم‌مونومر استایرن، در یک لوله آزمایشی به خوبی با یکدیگر مخلوط می‌شوند. سپس، محلول با میزان کمی استون رقیق می‌شود. در ادامه، پلی‌پروپیلن به محلول تهیه شده اضافه شده و به خوبی مخلوط می‌شود. به منظور تبخیر استون، پلی‌پروپیلن آغشته به محلول، به مدت  $5$  دقیقه زیر هود قرار می‌گیرد. مرحله آخر واکنش پیوندنی، اختلاط مذاب مواد ذکر شده است. به این ترتیب، فرآیند اختلاط مذاب در دمای  $190^{\circ}\text{C}$  و سرعت روتور  $50\text{ rpm}$ ، به مدت  $5$  دقیقه به طول می‌کشد. در انتها، پلی‌پروپیلن پیوند خورده با گلاسیسیدیل‌متاکریلات از دستگاه خارج و برای استفاده در مراحل بعدی به اندازه‌های ریز خرد می‌شود.

می‌شود. با توجه به مطالعات وو<sup>۱</sup> [۲۱]، در یک آمیزه بسپاری غیرقابل امتزاج، هرچه نسبت گرانروی دو فاز به عدد یک نزدیکتر باشد، شکست قطرات فاز پراکنده آسانتر صورت می‌گیرد و ساختار نهایی آمیزه بهتر و یکنواخت‌تر می‌شود.

از آنجا که خواص فیزیکی و مکانیکی بسپارهای بلوری به ریزساختار، درجه بلورینگی و ساختار بلورها وابسته است و نیز مطالعات چندان زیادی بر تاثیر نانوذرات کلسیم کربنات بر سینتیک تبلور آمیزه‌های پلی‌اولفین/پلی‌استر قرار نگرفته است، در این تحقیق اثر این نانوذرات و نیز سازگارکننده پلی‌پروپیلن - گلاسیسیدیل‌متاکریلات<sup>۲</sup> بر ساختار، سینتیک تبلور و خواص مکانیکی آمیزه پلی‌پروپیلن/پلی(اتیلن ترفتالات) صورت گرفته است.

## ۲- فعالیتهای تجربی

### ۱-۲ مواد

در این پژوهش، از پلی(اتیلن ترفتالات)، گرید PARS PET-BG821، محصول پتروشیمی شهید تندگویان استفاده شده است. چگالی این ماده  $0.829\text{ g/cm}^3$  و دمای ذوب آن  $248^{\circ}\text{C}$  است. پلی‌پروپیلن که در این آزمایشها به کار گرفته شده، گرید C30S محصول پتروشیمی مارون و دارای چگالی  $0.9\text{ g/cm}^3$  و شاخص جریان‌پذیری<sup>۳</sup>  $10\text{ g}/1\text{ min}$  است. نانو ذرات کلسیم کربنات تولید شده با نام تجاری CC-R از شرکت امیا پارس، نماینده شرکت امیا از کشور اتریش تهیه شده است. اندازه متوسط ذرات کلسیم کربنات حدود  $80\text{ nm}$  بود. گلاسیسیدیل‌متاکریلات با چگالی  $1.076\text{ g/cm}^3$  و جرم مولی  $142/16\text{ g/mol}$  نیز ساخت شرکت مرک<sup>۴</sup> آلمان است. به منظور جلوگیری از تخریب پلی‌پروپیلن در خلال فرآیند اختلاط مذاب از Irganox 1010 ساخت شرکت Ciba سویس، با وزن مولکولی  $1178\text{ g/mol}$  استفاده شده است.

### ۲-۲ تهیه نمونه‌ها

ابتدا به منظور خشک کردن نانوذرات کلسیم کربنات، این مواد به مدت  $2$  ساعت در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  در آون قرار داده شدند تا کاملاً خشک و عاری از رطوبت شوند. در مرحله اول، برای تهیه پیمانیه اصلی، از دستگاه مخلوط‌کن داخلی برابندر (مدل Plastograph

1. Wu
2. PP-GMA
3. Melt Flow Index (MFI)
4. Merck

جدول ۱. ترکیب درصد و کدگذاری نمونه‌های مختلف.

کد مواد	پلی پروپیلن (%)	پلی (اتیلن ترفتالات) (%)	پلی پروپیلن - گلايسيدیل متاکریلات (%)	نانو کلسیم کربنات (phr*)
PP	۱۰۰	۰	۰	۰
PET	۰	۱۰۰	۰	۰
PT	۷۵	۲۵	۰	۰
PTC5	۷۰	۲۵	۵	۰
PTC5N3	۷۰	۲۵	۵	۳
PTC5N5	۷۰	۲۵	۵	۵
PTC5N8	۷۰	۲۵	۵	۸

\*phr: در ۱۰۰ قسمت پلیمر

### ۲-۳ آزمون‌ها

به منظور بررسی ساختار و مطالعه شکل‌شناسی آلیاژ پلی پروپیلن/پلی (اتیلن ترفتالات) و نانوترکیبهای حاصل، از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup> مدل EM3200 و ساخت شرکت KYKY استفاده شد. همچنین، به خاطر درک بهتر ساختار نمونه‌های بسیاری از برنامه آنالیز تصویری<sup>۲</sup> نیز بهره گرفته شد.

خواص مکانیکی نمونه‌های دمبلی شکل مطابق استاندارد ASTM-D412 توسط آزمون کشش بررسی شد. به این منظور، نمونه‌های مختلف توسط دستگاه Zwick مدل ۶۰-۱۴۴۶، موجود در دانشگاه صنعتی اصفهان، با سرعت ۵۰ mm/min تحت کشش قرار گرفتند و مقادیر مدول کشسانی، استحکام کششی و کرنش در نقطه شکست گزارش شدند.

به منظور مطالعه رفتار حرارتی و بررسی سینتیک تبلور نمونه‌های مختلف، از آنالیز گرماسنجی روبشی<sup>۳</sup> (دستگاه Mettler ساخت آلمان) در دانشگاه صنعتی امیرکبیر استفاده شد. به منظور حذف تاریخچه حرارتی نمونه‌ها، ابتدا نمونه‌های مورد بررسی با آهنگ تغییر  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$  از دمای صفر تا  $260^{\circ}\text{C}$  و در محیط نیتروژن حرارت داده شده و در دمای  $260^{\circ}\text{C}$  به مدت ۵ دقیقه نگه داشته شدند. سپس، نمونه‌های مختلف با آهنگ تغییر  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تا دمای  $50^{\circ}\text{C}$  سرد شدند (بررسی رفتار تبلور). سرانجام نیز نمونه‌های مختلف از دمای  $50^{\circ}\text{C}$  تا  $260^{\circ}\text{C}$  با همان آهنگ تغییر  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تحت حرارت قرار گرفتند (بررسی رفتار ذوب) [۱۳].

### ۳- نتایج و بحث

در شکل (۱) (الف تا ث) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های مختلف را مشاهده می‌کنید. به ترتیبی که مشاهده می‌کنید، با افزودن ۵٪ وزنی سازگارکننده پلی پروپیلن - گلايسيدیل متاکریلات، اندازه ذرات فاز پراکنده کوچکتر و این قطرات به صورت یکنواخت تر در ماتریس پلی پروپیلن پخش شده‌اند. گروه اپوکسی موجود در گلايسيدیل متاکریلات با گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل انتهایی زنجیر پلی (اتیلن ترفتالات) واکنش داده و از این طریق سازگاری بین پلی پروپیلن و پلی (اتیلن ترفتالات) برقرار می‌شود. همچنین سازگارکننده‌ها با قرارگیری در فصل مشترک دو فاز از برخورد قطرات فاز پراکنده جلوگیری و به ریزماندن قطرات کمک می‌کند [۲۲]. از سوی دیگر، قرارگیری سازگارکننده‌ها در فصل مشترک سبب کاهش تنش بین سطحی<sup>۴</sup> می‌شود که این موضوع نیز به شکست قطرات کمک چشمگیری می‌کند.

با افزودن ۳ phr نانوذرات کلسیم کربنات به آمیزه سازگار شده پلی پروپیلن/پلی (اتیلن ترفتالات)، اندازه قطرات باز هم کوچکتر و پخش آنها یکنواخت تر شده است. نکته بسیار مهمی که در شکل (۱-پ) وجود دارد، از این قرار است که با افزودن ۳ phr نانو کربنات کلسیم به آمیزه یادشده، علاوه بر ساختار قطره-ماتریس، درصدی از ساختار هردوفاز پیوسته<sup>۵</sup> نیز مشاهده می‌شود. ایجاد ساختار هردوفاز پیوسته بر خواص مکانیکی آلیاژ بسیاری تأثیر چشمگیری می‌گذارد. البته هنگامی که مقدار نانوذرات کلسیم کربنات به ۵ phr و ۸ phr افزایش می‌یابد، اندازه قطرات

1. Scanning Electron Microscopy (SEM)

2. Image Analyzer

3. Differential Scanning Calorimeter (DSC)

4. Interfacial Tension

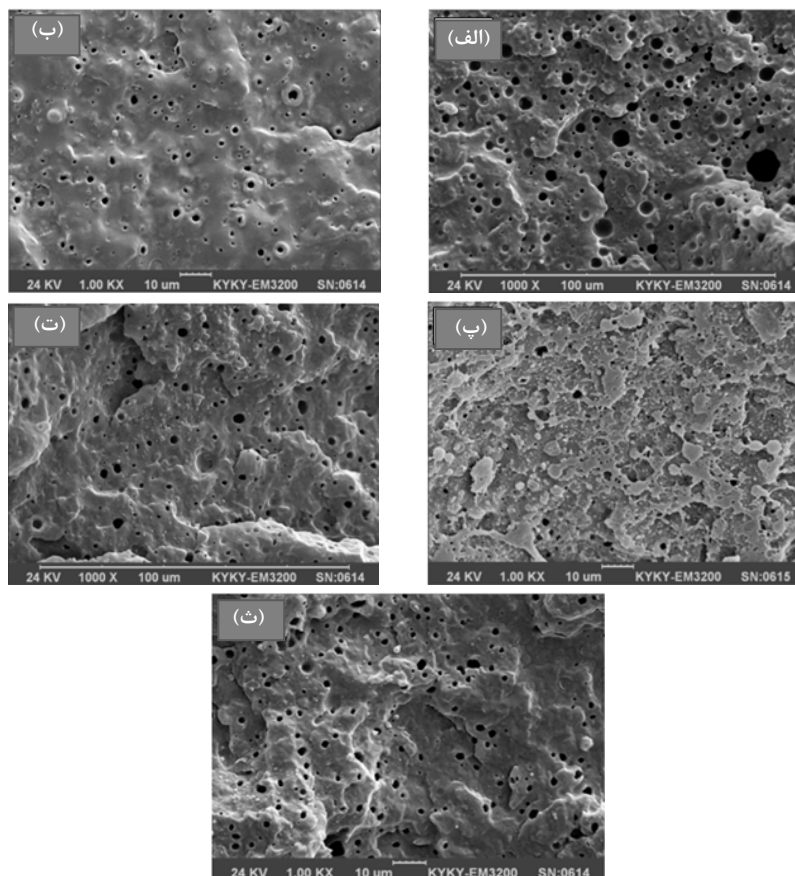
5. Co-Continues

$$D_n = \frac{\sum N_i D_i}{\sum N_i} \quad (1)$$

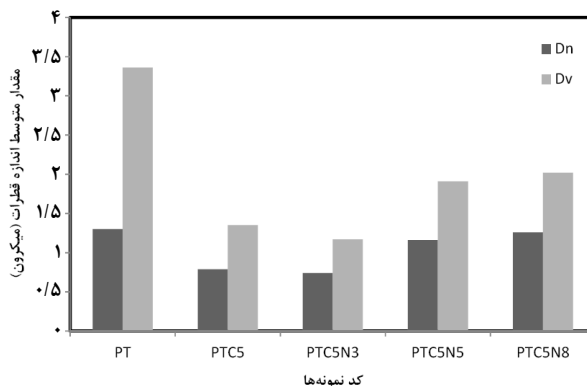
$$D_v = \frac{\sum N_i D_i^3}{\sum N_i D_i^2} \quad (2)$$

در معادلات (1) و (2)،  $N_i$  تعداد قطرات با قطر  $D_i$  می‌باشد.

فاز پراکنده کمی افزایش می‌یابد. این موضوع احتمالاً ناشی از پدیدهٔ انبوهش<sup>1</sup> نانوذرات کلسیم کربنات در غلظت‌های بالاتر است. مقادیر متوسط اندازه قطرات فاز پراکنده در نمونه‌های مختلف توسط برنامه آنالیز تصویری محاسبه و در شکل (2) نشان داده شده است. به منظور تعیین مقادیر متوسط عددی ( $D_n$ ) و حجمی ( $D_v$ ) اندازه قطرات از معادلات (1) و (2) کمک گرفته می‌شود.



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی: (الف) نمونه PT، (ب) نمونه PTC5، (پ) نمونه PTC5N3، (ت) نمونه PTC5N5 و (ث) نمونه PTC5N8.



شکل ۲. مقدار متوسط عددی ( $D_n$ ) و متوسط حجمی ( $D_v$ ) اندازه قطرات فاز پراکنده در نمونه‌های مختلف.

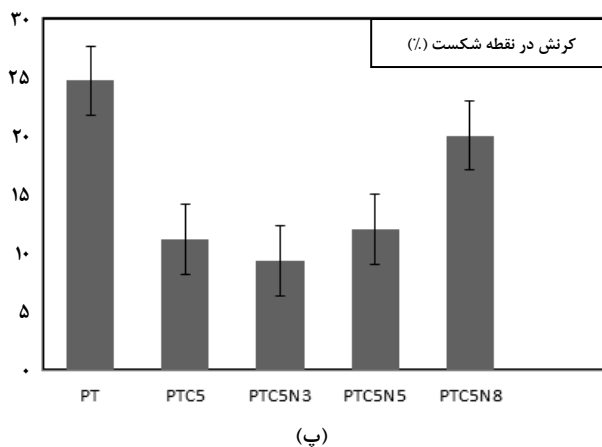
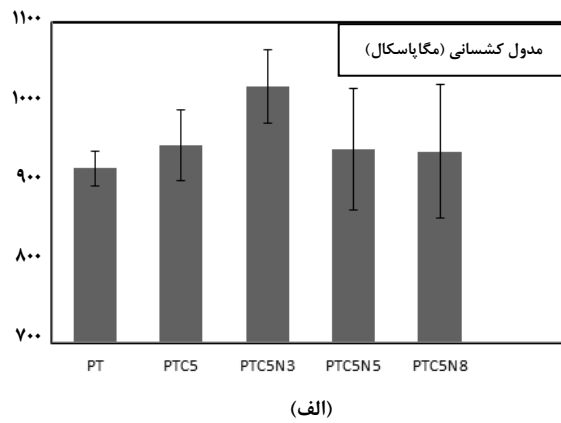
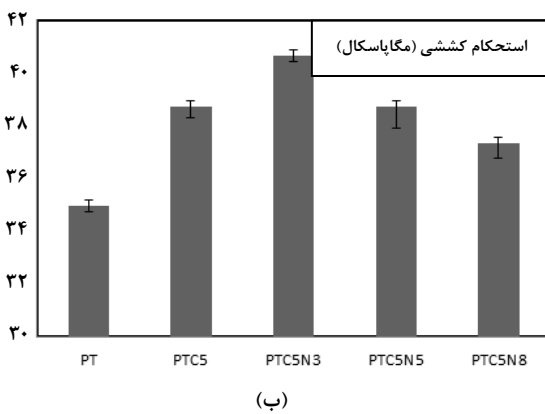
1. Aggregation

برهم‌کنش‌ها بر اثر افزودن سازگارکننده، مقدار کرنش در نقطه شکست کاهش می‌یابد.

مطابق شکل (۳)، نانوترکیب شامل ۵٪ وزنی سازگارکننده و ۳ phr نانوکلسیم کربنات بیشترین میزان مدول و استحکام کششی را بروز می‌دهد. این موضوع می‌تواند به دلیل ایجاد درصدی از ساختار هر دو فاز پیوسته در این نمونه باشد. واضح است که با افزایش میزان سفتی، مقدار کرنش در نقطه شکست کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت نانوذرات کلسیم کربنات به ۵ phr و ۸ phr، مدول و استحکام کششی نمونه‌ها مقداری کاهش پیدا کرده است. همان‌طور که قبلاً نیز گفته شد با افزایش ترکیب درصد نانوذرات کلسیم کربنات، پدیده انبوهی این نانوذرات رخ می‌دهد و خواص مکانیکی در می‌کاهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود نتایج خواص مکانیکی در تطابق بسیار خوبی با رفتار شکل‌شناسی (شکل (۱) و (۲)) هستند.

مطابق شکل (۲) نیز مشخص است، با افزودن سازگارکننده به آمیزه پلی‌پروپیلن/پلی(اتیلن ترفتالات)، اندازه قطرات فاز پراکنده کاهش یافته است. همچنین، نمونه شامل ۵٪ وزنی سازگارکننده و ۳ phr نانوکلسیم کربنات، کمترین میزان اندازه قطرات را نشان می‌دهد که حاکی از ایجاد ساختار بهینه در این نانوترکیب است. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت نانوذرات کلسیم کربنات به ۵ phr و ۸ phr، مقدار متوسط اندازه قطرات فاز پراکنده افزایش پیدا کرده است.

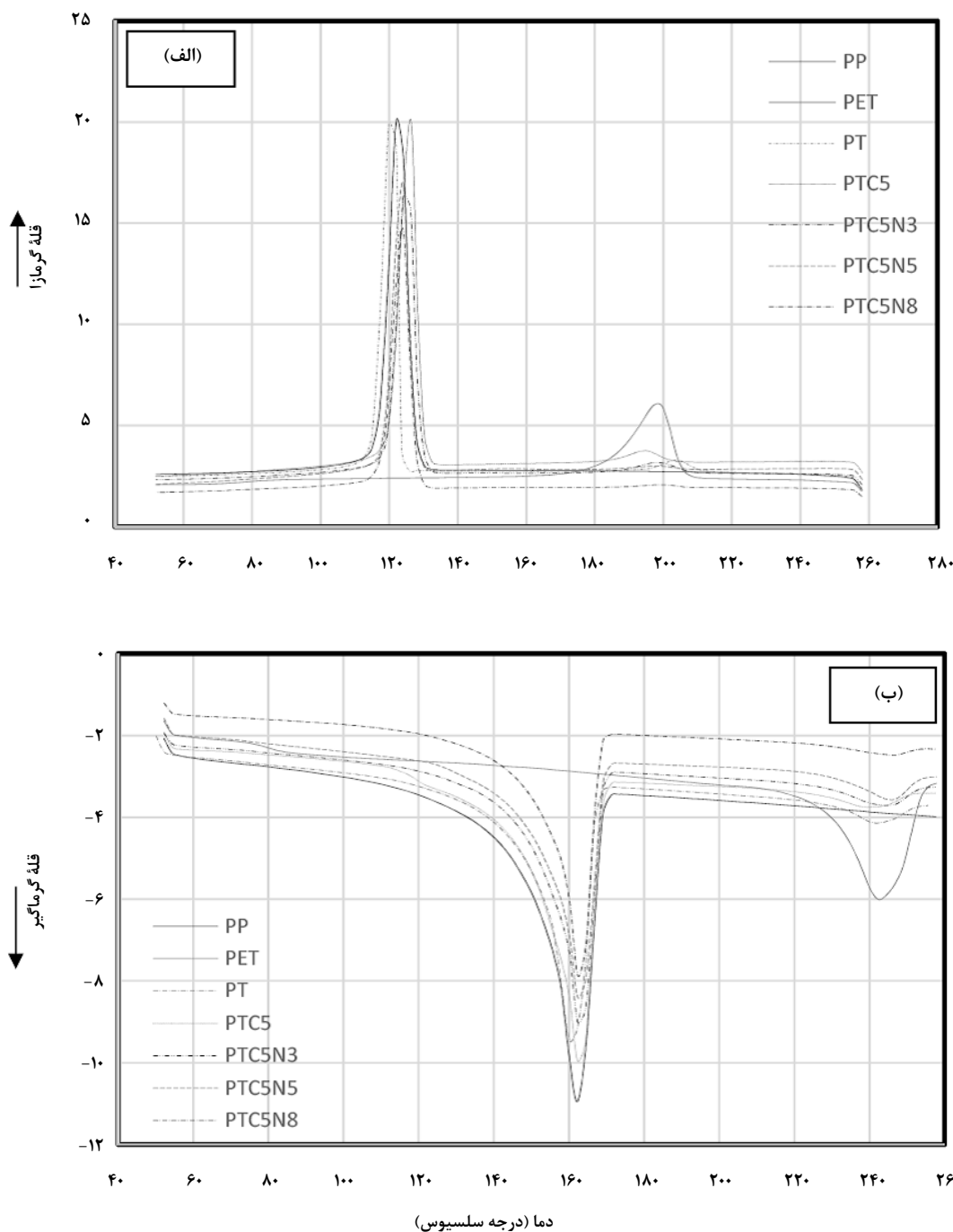
شکل (۳) (الف تا پ) تأثیر سازگارکننده و نانوذرات کلسیم کربنات بر مدول کشسانی، استحکام کششی و کرنش در نقطه شکست آمیزه پلی‌پروپیلن/پلی(اتیلن ترفتالات) را مشاهده می‌کنید. مشاهده می‌شود که با سازگارسازی آمیزه یادشده در بالا، مدول کشسانی و استحکام کششی افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، به دلیل برقراری



شکل ۳. (الف) مدول کشسانی، (ب): استحکام کششی و (پ) کرنش در نقطه شکست نمونه‌های مختلف.

نمونه‌های مختلف را مشاهده می‌کنید. برای درک بهتر از تاثیر آمیزه‌سازی، سازگارسازی و افزودن نانوذرات کلسیم کربنات بر خواص حرارتی و بلورینگی پلی‌پروپیلن و پلی(اتیلن ترفتالات)، نتایج شکل (۴) در جدول (۲) درج شده است.

به‌منظور بررسی اثر آمیزه‌سازی، افزودن سازگارکننده و نانوذرات کلسیم کربنات بر سینتیک تبلور و ذوب بسپارهای پلی‌پروپیلن و پلی(اتیلن ترفتالات) از آنالیز گرماسنجی روبشی استفاده شده است. در شکل (۴) (الف و ب)، به‌ترتیب، منحنی‌های خنک‌سازی و ذوب



شکل ۴. منحنی‌های (الف) خنک‌سازی، و (ب) ذوب نمونه‌های مختلف حاصل از آنالیز گرماسنجی روبشی.

جدول ۲. مشخصات ذوب و تبلور فاز پلی پروپیلن و پلی (اتیلن ترفتالات) در نمونه‌های مختلف.

PET					PP					انواع نمونه	خواص فیزیکی
$X_c$	$\Delta H_c$	$T_c$	$\Delta H_m$	$T_m$	$X_c^5$	$\Delta H_c^4$	$T_c^3$	$\Delta H_m^2$	$T_m^1$		
-	-	-	-	-	۵۱/۵۴	۱۰۹/۶۶	۱۲۲/۹۴	۱۰۶/۷	۱۶۲/۲	PP	
۲۸/۲۹	۴۳/۴۶	۱۹۸/۴۹	۳۹/۸۹	۲۴۲/۶۸	-	-	-	-	-	PET	
۱۸/۳۷	۵/۳۳	۲۰۳/۶۶	۶/۴۳	۲۴۳/۶۱	۵۳/۹۳	۸۸/۶۴	۱۲۱/۱۵	۸۳/۷۳	۱۶۲/۷۶	PT	
۱۶/۸۶	۵/۶۳	۱۹۴/۶۸	۵/۹	۲۴۰/۴۷	۶۰/۹	۹۱/۳۹	۱۲۵/۹۲	۹۴/۵۶	۱۶۳/۰۶	PTC5	
۲۳/۹۲	۶/۴۷	۱۹۸/۳۲	۸/۱۳	۲۴۴/۶۳	۵۲/۴۸	۸۶/۳۱	۱۲۵/۱۵	۸۱/۴۸	۱۶۳/۱۰	PTC5N3	
۲۵/۳۲	۲/۰۴	۱۹۷/۳۶	۸/۴۴	۲۴۵/۴۷	۵۴/۱۳	۸۴/۰۴	۱۲۳/۶۳	۸۱/۹۰	۱۶۲/۸۰	PTC5N5	
-	-	-	-	-	۵۵/۵۰	۸۷/۸۰	۱۲۳/۷۱	۸۶/۱۷	۱۶۲/۸۳	PTC5N8	

۱- دمای ذوب      ۲- آنتالپی ذوب      ۳- دمای تبلور      ۴- آنتالپی تبلور      ۵- درصد تبلور

همچنین، درصد تبلور فاز پلی پروپیلن در حالت افزودن نانوذرات کلسیم کربنات به آمیزه سازگار شده در مقایسه با آمیزه بدون نانوکربنات، کاهش یافته است. این موضوع احتمالاً به دلیل نقش نانوذرات کلسیم کربنات در جلوگیری از جنبش زنجیرهای پلی پروپیلن و ممانعت از رشد بلورهای این فاز است. نکته درخور توجه از این قرار است که با افزودن نانوذرات کلسیم کربنات به آمیزه سازگار شده پلی پروپیلن/پلی (اتیلن ترفتالات) دمای ذوب و تبلور و نیز درصد تبلور فاز پلی (اتیلن ترفتالات) در مقایسه با نمونه سازگار شده بدون نانوکربنات، افزایش یافته است. احتمالاً نانوذرات کلسیم کربنات نقش عوامل هسته‌زا برای فاز پلی (اتیلن ترفتالات) را ایفا می‌کنند و از این طریق میزان بلورینگی این فاز را افزایش می‌دهند. مشاهده می‌شود که در نمونه شامل ۸ phr نانوذرات کلسیم کربنات، قله یا حداکثر مربوط به ذوب و تبلور فاز پلی (اتیلن ترفتالات) نیز از بین رفته است.

به منظور بررسی سینتیک تبلور فاز پلی پروپیلن و پلی (اتیلن ترفتالات) در آمیزه‌های مختلف از مدل آورامی<sup>۱</sup> استفاده شده است [۱۳]. در این مدل که در قالب معادله (۳) بیان شده است، پارامتر K ثابت سرعت تبلور و پارامتر n ثابت آورامی است که به سازوکار هسته‌گذاری و رشد بلورها ارتباط پیدا می‌کند.

نتایج شکل (۴) و جدول (۲) حاکی از آن‌اند که آمیزه‌سازی بسپارهای پلی پروپیلن و پلی (اتیلن ترفتالات) (نمونه PT) سبب افزایش دمای تبلور فاز پلی (اتیلن ترفتالات) و کاهش دمای تبلور پلی پروپیلن در مقایسه با حالت خالص این بسپارها می‌شود. همچنین، آمیزه‌سازی این دو بسپار سبب افزایش میزان تبلور پلی پروپیلن و کاهش درصد تبلور پلی (اتیلن ترفتالات) می‌شود. افزایش درصد تبلور فاز پلی پروپیلن، احتمالاً به دلیل نقش هسته‌زایی بلورهای پلی (اتیلن ترفتالات) برای پلی پروپیلن است. همچنین، گزارش شده است که بلورینگی پلی (اتیلن ترفتالات) توسط ماتریس پلی پروپیلن در حالت مذاب به تعویق می‌افتد [۱۵].

افزودن سازگارکننده پلی پروپیلن- گلایسیدیل متاکریلات (نمونه PTC5) سبب افزایش دمای ذوب و تبلور فاز پلی پروپیلن و کاهش دمای ذوب و تبلور فاز پلی (اتیلن ترفتالات) در مقایسه با آمیزه سازگار نشده (نمونه PT) شده است. با افزودن سازگارکننده به آمیزه یادشده، درصد تبلور فاز پلی پروپیلن افزایش و درصد تبلور پلی (اتیلن ترفتالات) نیز کاهش یافته است. بر اثر افزودن نانوذرات کلسیم کربنات به آمیزه سازگار شده پلی پروپیلن و پلی (اتیلن ترفتالات) (نمونه‌های PTC5N3، PTC5N5 و PTC5N8)، دمای ذوب پلی پروپیلن نسبت به آمیزه سازگار شده (نمونه PTC5) تغییر چندانی پیدا نکرده، اما دمای تبلور آن کاهش یافته است.

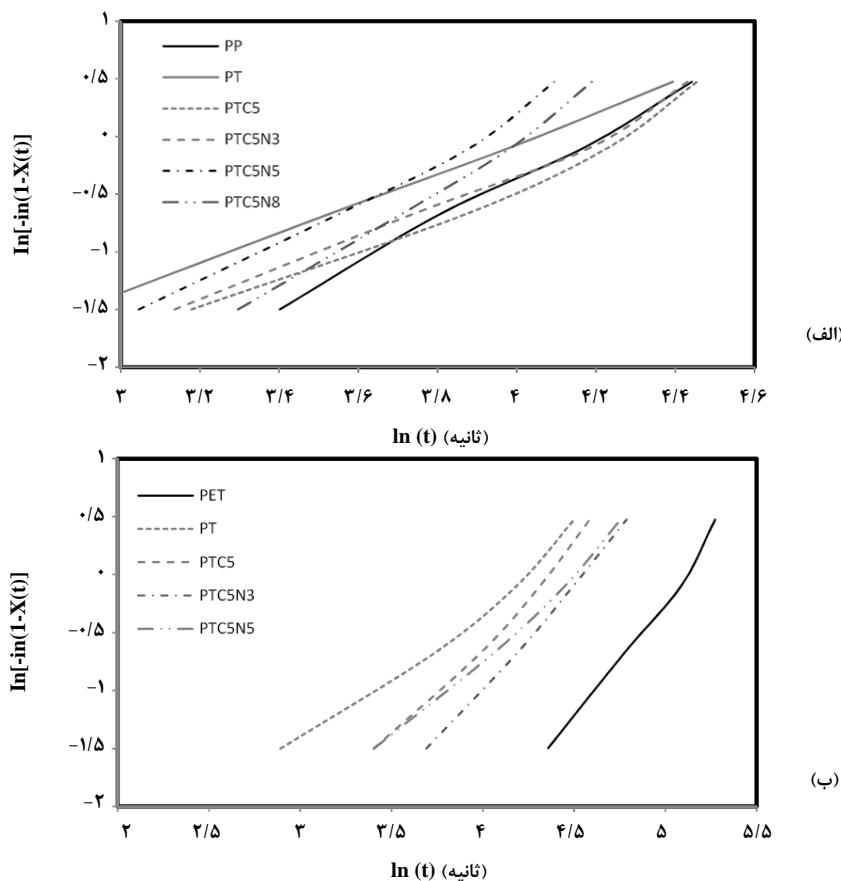
1. Avrami

فازهای پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن ترفتالات) مشاهده می‌کنید. ملاحظه می‌شود که نمودار هر دو فاز پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن ترفتالات) مطابق معادله ((۱-ب)، رفتار خطی بروز می‌دهند. مقادیر  $n$  و  $K$  معادله آورامی برای فاز پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن ترفتالات) در نمونه‌های مختلف، به ترتیب، در جدول‌های (۳) و (۴)، درج شده است.

$$X(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (۳-الف)$$

$$\ln[-\ln\{1 - X(t)\}] = n \ln(t) + \ln(K) \quad (۳-ب)$$

در معادله (۳)،  $X(t)$  درصد تبلور در زمان‌های مختلف و  $t$  زمان است. در شکل (۵) (الف و ب) برآورد نتایج تجربی با مدل آورامی را برای



شکل ۵. (الف) منحنی آورامی فاز پلی‌پروپیلن، و (ب) منحنی آورامی فاز پلی‌اتیلن ترفتالات).

جدول ۳. مقادیر  $n$  و  $K$  معادله آورامی برای فاز پلی‌پروپیلن در نمونه‌های مختلف.

Ln K	n	نمونه
-۷/۸۱	۱/۸۶	PP
-۵/۲۸	۱/۳	PT
-۶/۳۴	۱/۵	PTC5
-۶/۱۴	۱/۴۷	PTC5N3
-۷/۱۲	۱/۸	PTC5N5
-۸/۷۰	۲/۱۷	PTC5N8

جدول ۴. مقادیر  $n$  و  $K$  معادله آورامی برای فاز پلی (اتیلن ترفتالات) در نمونه‌های مختلف.

Ln K	n	نمونه
-۱۰/۶۶	۲/۰۹	PET
-۵/۰۲	۱/۱۹	PT
-۷/۱۶	۱/۶۴	PTC5
-۸/۱۴	۱/۷۹	PTC5N3
-۶/۴۴	۱/۴۳	PTC5N5
-	-	PTC5N8

پلی (اتیلن ترفتالات) در آمیزه یادشده کاهش یافته است. همچنین با افزودن نانوذرات کلسیم کربنات به آمیزه سازگار شده پلی پروپیلن / پلی (اتیلن ترفتالات)، درصد تبلور پلی پروپیلن نیز کاهش و درصد بلورینگی پلی (اتیلن ترفتالات) افزایش یافته است. به نظر می‌رسد نانوذرات کلسیم کربنات نقش عوامل هسته‌زا برای فاز پلی (اتیلن ترفتالات) را ایفا می‌کنند.

### مراجع

- [1] Demirel, B., Yaras, A., Elçiçek, H., "Crystallization Behavior of PET Material", Bau Fen Bil. Enst. Dergisi Cilt, 13, 26-35, (2011).
- [2] Carmen, I. W., Calcagno, C., Mariani, M., Teixeira, S. R., Mauler, R. S., "Morphology and Crystallization Behavior of the PP/PET Nanocomposites", Journal of Applied Polymer Science, 111, 29-36, (2009).
- [3] George, J., Ramamurthy, K., Varughese, K. T., Thomas, S., "Melt Rheology and Morphology of Thermoplastic Elastomers from Polyethylene/Nitrile-Rubber Blends: The Effect of Blend Ratio, Reactive Compatibilization, and Dynamic Vulcanization", Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 38, 1104-1122, (2000).
- [4] Wang, C., Su, J. X., Zhang, Q., Yang, H., Du, R. N., Fu, Q., "Phase morphology and toughening mechanism of polyamide 6/EPDM-g-MA blends obtained via dynamic packing injection molding", Polymer, 47, 3197-3206, (2006).
- [5] Hale, W., Keshkula, H., Paul, D. R., "Compatibilization of PBT/ABS blends by methyl methacrylate-glycidyl methacrylate-ethylacrylate terpolymers", Polymer, 40, 365-377, (1999).
- [6] Xue, M. L., Yu, Y. L., H. Chuah, H., "Reactive Compatibilization of Poly (trimethylene terephthalate)/ Polypropylene Blends by Polypropylene- graft- Maleic Anhydride. Part 2. Crystallization Behavior", Journal of Macromolecular Science: Part B: Physics, 46, 603-615, (2007).
- [7] Xue, M. L., Li, P., "Phase Morphology and Clay Distribution of Poly(trimethylene terephthalate)/ Polypropylene/ Montmorillonite Nanocomposites", Journal of Applied Polymer Science, 113, 3883-3890, (2009).
- [8] Wu, D., Zhou, C., Xie, F., Mao, D., Zhang, B., "Morphology, crystalline structure and isothermal crystallization kinetics of polybutylene terephthalate/ montmorillonite nanocomposites", Polymer Polymer Composite, 13, 61-71, (2005).
- [9] Wu, D., Zhou, C., Zhang, M., "Effect of Clay on Immiscible Morphology of Poly(butylene terephthalate)/ Polyethylene Blend Nanocomposites", Journal of Applied Polymer Science, 102, 3628-3633, (2006).
- [10] Wu, D., Zhou, C., Zhang, M., "Rheology of Isothermally Crystallized Poly (butylene terephthalate) Nanocomposites with Clay Loadings under the Percolation Threshold", Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 45, 229-238, (2007).

از آنجا که ثابت معادله آورامی ( $n$ ) در نمونه‌های مختلف بین ۱ تا ۲ است، احتمالاً سازوکار هسته‌گذاری و رشد بلورها به صورت تک بعدی (Rod-like) و دو بعدی (Disk-like) است [۱۳]. مقادیر  $K$  که معیاری از سرعت تبلور است [۲۳]، نشان می‌دهد که با عملیات آمیزه‌سازی، سرعت تبلور هر دو فاز پلی پروپیلن و پلی (اتیلن ترفتالات) افزایش یافته است. بررسی نتایج با مدل آورامی نشان می‌دهد که با سازگار سازی آمیزه یادشده، سرعت تبلور هر دو فاز کاهش می‌یابد [۲۴]. همچنین افزودن نانوذرات کلسیم کربنات نیز سبب کاهش سرعت تبلور هر دو فاز پلی پروپیلن و پلی (اتیلن ترفتالات) شده است.

### ۴- نتیجه‌گیری کلی

در این تحقیق، اثر سازگار کننده پلی پروپیلن - گلاسیفیکاتور متاکریلات و نانوذرات کلسیم کربنات بر شکل‌شناسی، خواص مکانیکی و سینتیک تبلور آمیزه پلی پروپیلن / پلی (اتیلن ترفتالات) بررسی شد. نتایج مطالعات شکل‌شناسی نشان دادند که افزودن ۵٪ وزنی سازگار کننده به همراه ۳ phr نانوذرات کلسیم کربنات، بیشترین تاثیر را بر بهبود ساختار فازی آمیزه پلی پروپیلن / پلی (اتیلن ترفتالات) داشته است. همچنین، نمونه شامل سازگار کننده و ۳ phr نانو کلسیم کربنات، بیشترین میزان افزایش خواص مکانیکی را بروز می‌دهد. با افزایش غلظت نانوذرات کلسیم کربنات به ۵ phr و ۸، اندازه قطرات فاز پراکنده افزایش و خواص مکانیکی افت پیدا کرده است. بررسی‌های سینتیک تبلور نشان دادند که با افزودن سازگار کننده، درصد تبلور فاز پلی پروپیلن افزایش و میزان بلورینگی

- [11] Wu, D., Zhou, C., Fan, X., Mao, D., Bian, Z., "Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(butylene terephthalate)/ Montmorillonite Nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 3257-3265, (2006).
- [12] Lee, K. Y., Goettler, L. A., "Structure-property relationships in polymer blend nanocomposites", *Polymer Engineering and Science*, 44, 1103-1111, (2004).
- [13] Jafari, S. H., Kalati-Vahid, A., Khonakdar, H. A., Asadinezhad, A., Wagenknecht, U., Jehnichen, D., "Crystallization and melting behavior of nanoclay-containing polypropylene/ poly (trimethylene terephthalate) blends", *Express Polymer Letters*, 6, 148-158, (2012).
- [14] Asadinezhad, A., Jafari, S. H., Khonakdar, H. A., Böhme, F., Hässler, R., Häussler, L., "Kinetics of isothermal crystallization and subsequent melting behavior of PTT/ PA12 blend", *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 1964-1971, (2007).
- [15] Entezam, M., Khonakdar, H. A., Yousefi, A. A., Jafari, H., Wagenknecht, U. Heinrich, G., "On nanoclay localization in polypropylene /poly(ethylene terephthalate) blends:Correlation with thermal and mechanical properties", *Material and Design*, 45, 110-117, (2013).
- [16] Di Lorenzo, M. L., Errico, M. E., Avella, M., "Thermal and morphological characterization of poly (ethylene terephthalate)/Calcium carbonate nanocomposites", *Journal of Materials Science*, 37, 2351-2358, (2002).
- [17] Chafidz, A., Al Haj Ali, A., Elleithy, R., "Morphological, thermal, rheological, and mechanical properties of polypropylene-nanoclay composites prepared from masterbatch in a twin screw extruder", *Journal of Material Science*, 46, 6075-6086, (2011).
- [18] Hajibaba, A., Naderi, G., Ghoreishy, M. H. R., Bakhshandeh, G. R., Razavi-Nouri, M., "Effect of Single Walled Carbon nanotube on Morphology and Mechanical Properties of NBR/PVC blends", *Iranian Polymer Journal*, 21, 505-511, (2012).
- [19] Sabetzadeh, M., Bagheri, R., Masoomi, M., "Effect of organomodifiedmontmorillonite concentration on tensile and flow properties of low-density polyethylene–thermoplastic corn starch blends", *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 27, 1022-1036, (2014).
- [20] Hong, J. S., Namkung, H., Ahn, K. H., Lee, S. J., Kim, C., "The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends", *Polymer*, 47, 3967-3975, (2006).
- [21] Wu, S. H., "Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects", *Polymer Engineering and Science*, 27, 335- 343, (1987).
- [22] Sundararaj, U., Macosko, C. W., "Drop breakup and coalescence in polymer blends – the effects of concentration and compatibilization", *Macromolecules*, 28, 2647-2657, (1995).
- [23] Li, J., Zhou, C., Wang, G., Tao, Y., Liu, Q., Li, Y., "Isothermal and non isothermal crystallization kinetics of elastomeric polypropylene", *Polymer Testing*, 21, 583-589, (2002).
- [24] Pracella, M., Chionna, D., Pawlak, A., Galeski, A., "Reactive Mixing of PET and PET/PP Blends with Glycidyl Methacrylate–Modified Styrene-b-(Ethylene-co-Olefin) Block Copolymers", *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 2201-2211, (2005).