

مطالعه پلی پروپیلن پر شده با کلسیم کربنات: اثر اندازه ذره و اصلاح

سطحی کلسیم کربنات بر استحکام ضربه ای کامپوزیت

A Study on Calcium Carbonate Filled PP: The Effect of Particle Size and Surface Modification of CaCO₃ on Impact Strength of the PP/CaCO₃ Composite

محمود محراب زاده، جلیل مرشدیان، نوید نادریور

پژوهشگاه پلیمر ایران

دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۲۷، پذیرش: ۱۳۹۹/۰۵/۲۷

چکیده

امروزه، پلی پروپیلن پر شده با ذرات جامد کاربردهای زیادی در صنعت پیدا کرده است. چون کلسیم کربنات ماده‌ای تجارتي بسیار ارزان و با خواص مطلوب است، یکی از بر مصرف‌ترین پرکننده‌هایی است که در پلی پروپیلن بکار می‌رود. استفاده از پرکننده‌ها به تنهایی مشکلاتی را دربردارد، از آن جمله تجمع ذرات و بخش نامناسب آنها در سیستم است که در نتیجه باعث افت خواص کامپوزیت می‌شود. بنابراین، وجود ماده‌ای دیگر که باعث چسبندگی بین دو فاز و همچنین تفکیک و توزیع مناسب ذرات در سیستم شود ضرورت دارد و این نقش به عهده عامل‌های جفت‌کننده است.

در این مقاله اثر مقدار، اندازه و توزیع اندازه ذرات کلسیم کربنات و اصلاح سطحی آن با عامل‌های جفت‌کننده متفاوت بر استحکام ضربه‌ای پلی پروپیلن و مکانیسم عملکرد این عوامل گزارش می‌شود. بهترین نمونه بدست آمده پلی پروپیلن پر شده با کلسیم کربنات دارای قطر متوسط کوچک و اصلاح سطحی وسیله استاتریک اسید است.

واژه‌های کلیدی: کامپوزیت، پلی پروپیلن، کلسیم کربنات، استحکام ضربه‌ای، اندازه ذره

Key Words: composite, polypropylene, calcium carbonate, impact strength, particle size

مقدمه

امروزه، پلی پروپیلن و بخصوص کامپوزیت‌های آن مصارف و کاربردهای زیادی در صنعت پیدا کرده‌اند و در جایگاه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند. یکی از این کامپوزیت‌ها پلی پروپیلن پر شده با ذرات جامد است که در تهیه قفسه‌های پلاستیکی، کپسول‌هایی با سطح چاپ پذیر، تخت کفشها، سندلها و غیره بکار برده می‌شود.

از آنجاکه کلسیم کربنات ماده تجارتي بسیار ارزان با خواص مطلوب و قابلیت‌های متناسب است، از آن به عنوان پرکننده استفاده

می‌شود. پرکننده‌ها پیشتر برای کاهش قیمت و بهبود خواص مکانیکی پلیمر با هزینه‌ای بسیار کم مصرف می‌شوند.

پرکننده‌ها را می‌توان به سه گروه خنثی، نیمه تقویت‌کننده و تقویت‌کننده دسته‌بندی کرد [۱]:

الف - پرکننده‌های خنثی که نگاه باعث تغییر خواص مکانیکی می‌شوند و نگاه اثری ندارند و فقط موجب کاهش هزینه می‌شوند. این ذرات گروه‌اند، مانند کائولن و کلسیم کربنات.

ب - پرکننده‌های نیمه تقویت‌کننده که شکل نه گروهی و نه کاملاً

نامنظم دارند، مانند بیگا.

ج - پرکننده‌های نفوذ کننده که بیشتر شکلی مانند الیاف کوتاه دارند. پرکننده‌ها به کمک چند عامل روی پلیمر اثر می‌گذارند. این عوامل موثر عبارتند از: شکل و اندازه ذرات، توزیع اندازه ذرات و سطح ذرات. این عوامل، هر کدام به نوبه خود، بطور بسیار موثری بر خواص پلیمر اثر دارند. برای بهبود خواص بهتر است از ذرات کروی در اندازه ذرات کوچک، توزیع باریک و با سطح ویژه زیاد بهره گرفت. باید توجه داشت که کاهش اندازه ذرات و افزایش سطح کل تماس در آنها باعث جذب و تجمع ذرات نشود، زیرا این دو عامل به افزایش نیروهای الکترواستاتیکی بین ذرات کمک کرده و جذب و در نتیجه تجمع و کلوخه شدن آنها را زیاد می‌کند. معمولاً از موادی مانند استاریک اسید یا استاراتها استفاده می‌شود تا ذرات از هم جدا و تفکیک شده و در ضمن چسبندگی دو فاز پلیمر و پرکننده بیشتر شود. استفاده از موادی به نام عوامل جفت‌کننده جهت بهبود خواص بسیار مفید است، زیرا این مواد بعد از اینکه روی سطح ذرات پوشش داده شوند، سطح غیرآلی ذرات را به یک سطح آلی تبدیل می‌کنند که این عمل دو نتیجه مهم به دنبال دارد [۴-۲]:

- با کاهش قطر متوسط پرکننده، ذرات کلوخه نمی‌شوند. زیرا، سطوح آلی در مقایسه با سطوح معدنی جاذبه کمتری نسبت به هم دارند. در نتیجه، امکان دستیابی به تفکیک و توزیع مناسب در پلیمر و بهبود خواص فراهم می‌شود.

- تداخل بین فاز آلی ماتریس و فاز معدنی کلسیم کربنات که با یک سطح آلی پوشش داده شده بیشتر از تداخل فاز ماتریس و پرکننده با یک سطح غیر آلی است، در نتیجه چسبندگی دو فاز افزایش می‌یابد و به بهبود خواص کمک می‌کند. مکانیسم عمل بدین ترتیب است که عامل جفت‌کننده از سر قطبی خود به سطح پرکننده متصل می‌شود و سطح آن را پوشش می‌دهد. روشن است که هر چه قطبیت گروه قطبی پرکننده و گروه قطبی عامل جفت‌کننده بیشتر باشد، این پوشش موثرتر و مستحکم‌تر خواهد بود. اما از طرف دیگر، این مواد با داشتن سرهای بلند غیرقطبی از سمت دیگر با زنجیرهای پلی پروپیلن ایجاد تداخلهای

فیزیکی می‌کند و مهمتر اینکه با تداخل این سر غیرقطبی در ماتریس پلی پروپیلن درهم‌گیریهایی بسیار مولری ایجاد می‌شوند، بطوری که بنظر می‌رسد فاز پلیمر و سطح پرکننده قویاً بهم متصل و چسبیده‌اند.

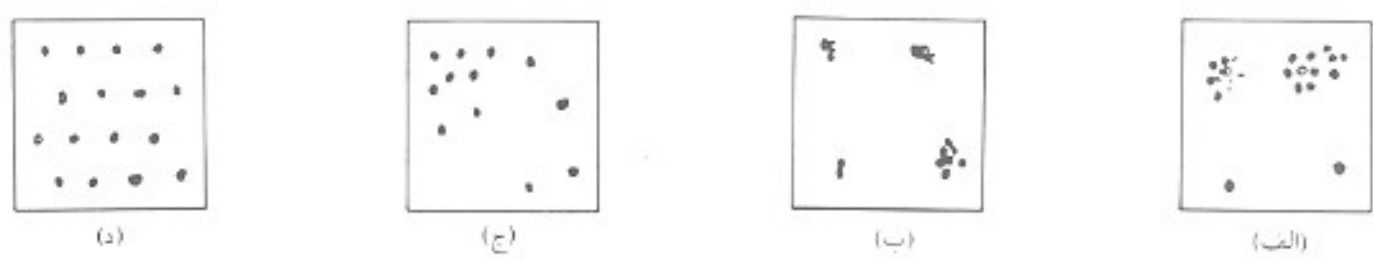
بطور کلی، پرکننده‌ها بعد از افزوده شدن به پلیمر به یکی از چهار صورت آمده در شکل ۱ درمی‌آیند.

در هر یک از صورتهای یادشده تفکیک به سطح ذرات پرکننده و اینکه آیا عمل آوری سطح انجام شده یا خیر بستگی پیدا می‌کند. در شکل ۱ قسمت الف و ب از استاراتها یا عاملهای جفت‌کننده استفاده نشده است. توزیع ذرات در هر صورت، به نوع فرایند مخلوط کردن و شرایط آن بستگی دارد.

کامپوزیتهای پلی پروپیلن پر شده با کلسیم کربنات

پلی پروپیلن یکی از پلیمرهای مهم تجاری است که کاربردهای عملی و استفاده‌های بسیار زیادی در صنعت امروز پیدا کرده است [۱۱-۵]. اگر همین ماده تجاری بوسیله کلسیم کربنات پر شده و کامپوزیتی از $PP/CaCO_3$ تهیه شود، کاربردهای این ماده به علت بهبود خواص بیشتر و گسترده‌تر می‌شود. افزایش سختی و استحکام ضربه‌ای کامپوزیت [۱۵-۱۲] در عین حال که از لحاظ اقتصادی به صرفه‌تر است، گاهی خواص بهتری نسبت به پلی پروپیلن خالص ایجاد می‌کند. اصولاً، برای پلی پروپیلن پرکننده‌های زیادی مصرف می‌شوند، از جمله تالک، میکا، کائولن، دولومیت و ولانیت (wollastonite) [۱۸-۱۶] که هر کدام خواص فیزیکی و مکانیکی متمایزی به پلی پروپیلن می‌دهند. اما، دلایل انتخاب کلسیم کربنات به عنوان پرکننده برای پلی پروپیلن عبارتند از:

- ۱- افزایش استحکام ضربه‌ای پلی پروپیلن در حدی بیشتر از پرکننده‌های دیگر.
- ۲- کم بودن انرژی لازم برای اختلاط، پرکننده‌های دیگر باعث سایدگنی پیچهای مخلوط کن و افزایش انرژی گرمایی پلیمر و در نتیجه افزایش تاربخچه گرمایی آن می‌شوند، در حالی که استفاده از کلسیم کربنات حتی در درصدهای زیاد این مشکلات را ایجاد نمی‌کند.
- ۳- ارزان بودن کلسیم کربنات نسبت به پرکننده‌های دیگر، ضمن



شکل ۱ - تفکیک و توزیع مناسب و نامناسب پرکننده در ماتریس: (الف) تفکیک نامناسب و توزیع نامناسب، (ب) تفکیک نامناسب و توزیع مناسب، (ج) تفکیک مناسب و توزیع نامناسب و (د) تفکیک مناسب و توزیع مناسب.

جدول ۱ - مشخصات پلی پروپیلن.

شرکت سازنده	پتروشیمی اراک
مشخصات صنعتی	S30S
چگالی (g/cm^3)	۰/۹۴
دمای ذوب ($^{\circ}C$)	۱۶۴
متوسط وزن مولکولی	زیاد
شاخص جریان مذاب ($g/10min$)	۱/۸
درصد تبلور	۲۷

اینکه این پرکننده با پوشش استاریک اسید در بازار به وفور یافت می شود. با توجه به دلایل یادشده انتخاب کلسیم کربنات نسبت به پرکننده های دیگر معقول بنظر می رسد.

استفاده از عاملهای جفت کننده

با توجه به مطالب یاد شده استفاده از پرکننده به تنهایی مشکلاتی را دربردارد. اول اینکه در فرایند مخلوط کردن علت حاذبه سطوح ذرات پرکننده نسبت به هم، عمل تفکیک بخوبی صورت نمی گیرد و تجمع ذرات در سیستم مشاهده خواهد شد. ثانیاً، در عمل اختلاط توزیع ذرات دچار اشکال شده و پرکننده بطور نامناسب در سیستم پخش می شود. اگر شرایط اختلاط از قبیل دما، نوع فرایند و زمان مخلوط کردن بهینه شود، فقط باعث توزیع بهتر ذرات تجمع یافته در سیستم می شود. بنابراین، ذرات تجمع یافته در واقع به عنوان ذرات درشت تر محسوب می شوند و طبق نظر گریفیت [۱۹،۲۰] مقدار تنش کمتری برای جدایی دو فاز مورد نیاز است و در نتیجه افت خواص کامپوزیت زیاد خواهد بود.

از طرفی مینویسی [۲۱] در گزارشهای خود و کارهایی که روی خواص فیزیکی و مکانیکی پلی پروپیلن پر شده با کلسیم کربنات انجام داده است، نبود چسبندگی بین دو فاز و افت شدید این خواص را نیز بیان کرده است. بنابراین، وجود پکت ماده سوم که باعث ایجاد چسبندگی بین دو فاز و همچنین تفکیک و توزیع مناسب ذرات در سیستم شود ضروری بنظر می رسد. عاملهای جفت کننده این نقش را بر عهده می گیرند و به عنوان واسطه بین دو فاز ماتریس و پرکننده عمل می کنند [۲-۴]. این سواد از آن جهت که با پوشش دادن روی

سطوح باعث تبدیل فاز معدنی سطح به فاز آلی می شوند، از میزان چسبندگی ذرات به یکدیگر شدت می کاهند. در نتیجه، تجمع و کلوخه شدن ذرات را از بین می برند و حتی اگر اندازه متوسط ذرات کاهش و سطح کل آنها افزایش یابد، به علت بیشتر شدن تداخلهای فیزیکی بین دو فاز تأثیری در تجمع ذرات نمی گذارد. بدین ترتیب، مهمترین وظیفه این دسته از مواد کاهش کلوخه ها و بعبارتی کاهش نقصهای موجود در سیستم است. اما، اثر مهم دیگری که این دسته از مواد از خود بجا می گذارند، ایجاد چسبندگی بین دو فاز است. بدین ترتیب، وجود عامل جفت کننده بسیار مفید و سودمند خواهد بود، زیرا مقدار بسیار کم آن (حد اکثر ۲/۵ درصد وزنی پرکننده) می تواند خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت را شدت بهبود دهد.

نکته مهم این است که هر عامل جفت کننده بسته به ساختار شیمیایی و نوع آن آثار متفاوتی از خود بجا می گذارد و هیچ دلیلی ندارد که مکانیسم عمل همه آنها به یک صورت باشد. اما آنچه در همه آنها مشترک است، تفکیک پرکننده و ایجاد چسبندگی مناسب دو فاز به کمک این دسته از مواد است که درون ساختار کامپوزیت ایجاد می شود. در این پژوهش اثر مقدار، اندازه و توزیع اندازه ذرات کلسیم کربنات، اثر عاملهای جفت کننده بر مدول، تنش تسلیم، استحکام کششی، ازدیاد طول، استحکام ضربه ای و تبلور و شکل شناسی بررسی شده اند و مدل های مختلف در ارتباط با مدول و استحکام کششی در نظر گرفته شده اند که در این مقاله به علت حجم بسیار زیاد آن فقط نتایج بررسی این آثار بر استحکام ضربه ای ارائه خواهد شد.

تجربی

مواد

در این پژوهش از یک ماتریس پلیمری، فاز پراکنده بعنوان پرکننده و همچنین از عامل جفت کننده استفاده شده است که مشخصات هر دسته بطور جداگانه ارائه می شود.

ماتریس: از پلی پروپیلن تک آرایش (PP) با مشخصات مندرج در جدول ۱ به عنوان فاز ماتریس و پیوسته کامپوزیت استفاده شده است.

جدول ۲ - مشخصات کلسیم کربنات.

کد	مشخصات صنعتی	چگالی	قطر متوسط ذرات (μm)	سطح ویژه (m^2/g)
D	امفیل	۲/۷۵	۱/۶۵	۵
B'	آلفا	۲/۷۵	۴/۹۷	۳/۳
C'	بتا	۲/۷۵	۱۳	۱/۹
C''	-	۲/۷۵	> ۲۰	-

و مخلوط کردن با پرکننده و تبخیر حلال پوشش داده می‌شود. جدول ۴ کدکلیسم کربنات پس از پوشش دادن با عامل جفت‌کننده را نشان می‌دهد.

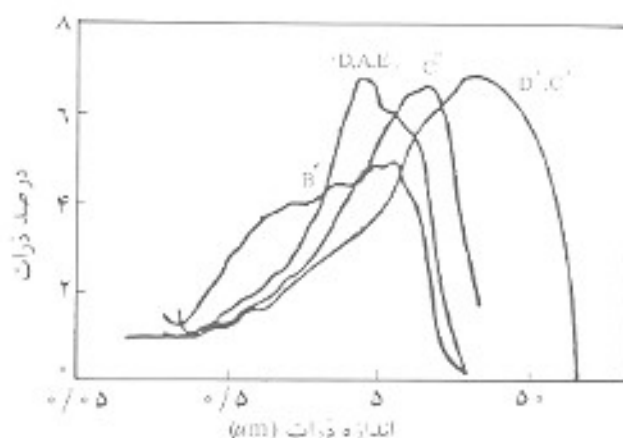
تهیه نمونه‌ها

برای تهیه نمونه‌های نهایی، ابتدا پرکننده و پلی‌پروپیلن در یک ظرف پلاستیکی طبق جدول ۵ مخلوط شده و شدت بهم زده می‌شود. در مرحله بعد در روش مخلوط کردن مذاب از اکسترودر دو پیچه collin نوع ZK۵۰ استفاده شده است.

اکسترودر دو پیچه از پنج ناحیه مجزای گرمایی تشکیل شده است که دمای نواحی مختلف آن برترتیب ۱۹۰، ۲۰۰، ۲۰۵، ۲۱۰ و ۲۲۰ C در نظر گرفته شده است و دور پیچها ۲۵ rpm انتخاب شد. نمونه‌ها پس از خروج از اکسترودر بصورت گرانول درآمدند. پس از خشک شدن نمونه‌ها به وسیله فالبگیری فشاری در دمای ۲۲۰ C و فشار ۱۰ MPa و سرعت سرد شدن ۵۰ C/min، جهت آزمایشهای موردنظر از آنها استفاده شد. اشاره می‌شود که شرایط ساخت نمونه‌ها در تمام مراحل یکسان در نظر گرفته شده است.

آزمایش ضربه

استحکام ضربه‌ای ایزود برای نمونه‌های تهیه شده با دستگاه FIE Instrument مدل ۱۰-۵۴ و با استفاده از استاندارد ASTM D2۵۶ اندازه‌گیری شده است. همه نمونه‌ها در دمای معمولی آزمایش شده‌اند. حداقل ۵ نمونه در آزمایش ضربه شرکت داده شده و میانگین



شکل ۲ - توزیع اندازه ذرات پرکننده‌ها.

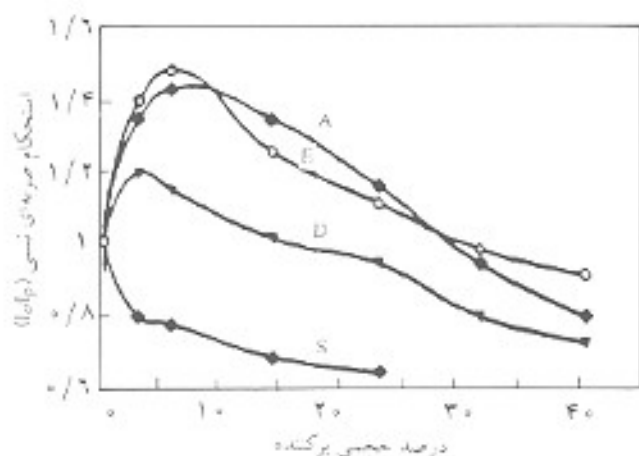
پرکننده: کلیسم کربنات با مشخصات مندرج در جدول ۲ مصرف شده است. اشاره می‌شود که از نمونه C' به دلیل داشتن اطلاعات کم یا گاهی بدست آوردن جوابهای متناقض بندرت استفاده شده است. شکل ۲ توزیع اندازه ذرات پرکننده‌های مختلف را نشان می‌دهد. در ضمن، عاملهای جفت‌کننده مندرج در جدول ۳ مصرف شده‌اند.

روشها

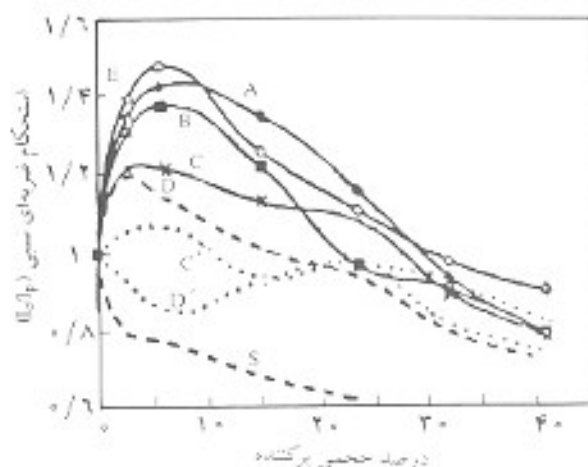
اصلاح و فعالسازی سطح کلیسم کربنات کلیسم کربنات به روش معمول حل کردن عامل جفت‌کننده در حلال مناسب

جدول ۳ - عوامل جفت‌کننده مصرفی.

فرمول شیمیایی	منابع تهیه	عامل جفت‌کننده
$C_{17}H_{35}COOH$	بازار تهران	استاریک اسید
$\begin{array}{c} C_7H_9OCH_2 \\ \left. \vphantom{C_7H_9OCH_2} \right\} \\ C-C-C-CH_2-O-Ti-OP(OC_8H_{17})_2 \\ \left. \vphantom{C-C-C-CH_2-O-Ti-OP(OC_8H_{17})_2} \right\} \\ C_7H_9OCH_2 \end{array}$	پتروشیمی کتریج آمریکا	LICA
$CH_3O-Si(CH_3)-NH(CH_2)_7-NH(CH_2)_7-CH_2H_9-CH=CH_2, HCl$	آزمایشگاه دانشگاهی از اوهاپدو - دیترویت آمریکا	Z6۰۳۲
$CH_2-O-PO(OH)_2$	بازار تهران (استر شده)	MAP _۱
$C_7H_9-O-PO(OH)_2$	بازار تهران (استر شده)	MAP _۲



شکل ۴- اثر عامل جفت کننده و عمل آوری سطح پرکننده.



شکل ۵- استحکام ضربه‌ای نسبی کامپوزیت‌های پلی پروپیلن.

بهتری نمایش داده شده است. در این بخش به بررسی عوامل موثر بر استحکام ضربه‌ای و مکانیسم عملکرد هر یک از آنها پرداخته می‌شود.

نتایج گزارش شده است.

اثر عامل جفت‌کننده

عمل آوری سطح

کامپوزیت با پرکننده E و D: نتایج آزمایش ضربه برای کامپوزیت‌های E و D در شکل ۴ نشان داده شده است. آنچه از رفتار ضربه‌ای کامپوزیت دارای پرکننده D مشخص است حاکی از افزایش استحکام ضربه‌ای تا ۲/۹ درصد پرکننده D است که پس از آن روندی کاهشی در این استحکام به چشم می‌خورد، در حالی که در کامپوزیت شامل پرکننده A، حتی ۱/۵ برابر افزایش و آن هم در ۱۲ درصد پرکننده به چشم می‌خورد. دلایل این مشاهدات در قسمت بعد بررسی می‌شود. آنچه که قابل ملاحظه است، تاثیر شدیدی است که اصلاح سطح پرکننده بر استحکام ضربه‌ای کامپوزیت و در جهت بهبود آن دارد. مکانیسم عمل در قسمت اثر نوع عامل جفت‌کننده بیان می‌شود.

جدول ۵- درصد حجمی نمونه‌های تهیه شده با پرکننده‌های E, C', C, B, A, S, D.

پلی پروپیلن	کربنات کلسیم
۱۰۰	۰
۹۷/۱	۲/۹
۹۴/۲	۵/۸
۸۶	۱۴
۷۸	۲۲
۶۸	۳۲
۶۰	۴

نتایج و بحث

استحکام ضربه‌ای یکی از خواص بسیار مهم کامپوزیت PP/CaCO₃ است که انتظار می‌رود با استفاده از پرکننده کلسیم کربنات بهبود یابد، البته سعی بر این است که در نهایت پس از بررسی رفتارهای متفاوت موجود، غلظت معینی از پرکننده با اندازه ذرات مشخص و شرایط مخلوط کردن و قابلیت‌گیری بهینه بدست آید تا افت خواص مکانیکی و بهبود خواص ضربه‌ای کامپوزیت در حد دلخواه و متعادل قرار گیرد.

جدول ۶ مقادیر نسبی استحکام ضربه‌ای (I_c/I_p) را برای کامپوزیت‌های مختلف حاصل از آزمایش‌های ضربه ایزود، نشان می‌دهد. این مقادیر در شکل ۳ و در برابر غلظت حجمی پرکننده به گونه

جدول ۴- کد کلسیم کربنات پس از عمل آوری با عامل جفت‌کننده.

نوع پرکننده و قطر آن (μm)	عامل جفت‌کننده	کلسیم کربنات پوشش داده شده
D (۱/۶۵)	استاریک اسید	A
D (۱/۶۵)	LICA	E
D (۱/۶۵)	Z۶۲۳۲	S
C' (۱۳)	استاریک اسید	C
B' (۴/۹۷)	استاریک اسید	B
D (۱/۶۵)	-	D
C' > ۲۰	دارای پوشش استاریک اسید (بازار)	C'

جدول ۶ - مقادیر نسبی استحکام ضربه‌ای (Ic/Ip) برای کامپوزیت‌های پلی پروپیلن.

درصد حجمی کلسیم کربنات							نوع کلسیم کربنات
۰/۴	۰/۳۲	۰/۲۲	۰/۱۴	۰/۰۵	۰/۰۲	۰	
۰/۸	۰/۹۴	۱/۱۶	۱/۳۵	۱/۴۳	۱/۳۵	۱	A
۰/۸	۰/۹۱	۰/۹۷	۱/۲۲	۱/۳۸	۱/۳۱	۱	B
-	-	۰/۷۹	۰/۹	۱/۰۸	۱/۱۳	۱	C
۰/۷۳	۰/۸	۰/۹۴	۱/۰۱	۱/۱۵	۱/۲	۱	D
۰/۹۱	۰/۹۸	۱/۱۱	۱/۲۶	۱/۴۸	۱/۴	۱	E
۰/۹	۱/۰۱	۱/۰۵	۰/۹۴	۱/۰۷	۱/۰۶	۱	C'
۰/۷۵	۰/۸۲	۰/۹۶	۰/۹۳	۰/۸۶	۰/۹۳	۱	D'
-	-	۰/۶۵	۰/۶۹	۰/۷۸	۰/۸	۱	S

نوع عامل جفت‌کننده

کامپوزیت دارای پرکننده A، E و S و مقایسه با D: در شکل ۴ استحکام ضربه‌ای چهار کامپوزیت تهیه شده با پرکننده‌های A، E، S و D نشان داده شده است. اشاره می‌شود که A، E و S همان پرکننده D اند که اصلاح‌های سطحی متفاوتی روی آنها انجام شده است. در بررسی اولیه بنظر می‌رسد که استحکام ضربه‌ای نمونه E به ۱/۵ برابر پلیمر خالص و بالاترین حد ممکن افزایش یافته است. پس از آن کامپوزیت‌های شامل A و D دارای نقاط حداکثر کم‌ترند و سرانجام کامپوزیت شامل پرکننده S است که نه تنها افزایشی در استحکام آن مشاهده نشده است، بلکه افت زیادی نیز در آن بوجود آمده است.

اولین سوال مهم این است که چرا در شکل‌های مربوط به استحکام کامپوزیت‌های شامل A و E و حتی D یک نقطه حداکثر وجود دارد. برای پاسخ به این سوال ساختار نیمه بلوری پلی پروپیلن بررسی می‌شود. در این ساختار وجود بلورهای عرضی دقیقاً مانند پرکننده‌های فرضی پراکنده در پلیمر بنظر می‌رسند، بطوری که چسبندگی این بلورهای فرضی بسیار عالی است، زیرا از جنس خود زنجیرهای پلی پروپیلن است.

بدیهی است که وجود چنین پیوستگی و یکپارختی در ساختار و همچنین بلورهایی که به دلیل نبود جسم خارجی رشد بیشتر و اندازه‌های بزرگتری دارند باعث می‌شود تا مناطق بی‌شکل کمتری در ساختار بوجود آید. از طرفی، وجود همین بلورهای درشت میزان تغییر شکل زنجیرها را کاهش می‌دهد. در ضمن، به هنگام اعمال تنش مقدار انرژی اتلاف شده کمتر می‌شود، زیرا قابلیت تغییر شکل زنجیرها کم و مناطق بی‌شکل برای دفع این انرژی زیاد نیست. هرگونه تغییر شکل در این حالت از نوع برشی و لغزش آبی زنجیرهاست. حال فرض می‌شود که به پلی پروپیلن در حدود ۲/۹ درصد پرکننده D اضافه می‌شود.

وجود ذرات پرکننده باعث دخالت در شبکه بلوری پلیمر و

افزایش مناطق بی‌شکل آن می‌شود. در ضمن، وجود تعداد کمی از ذرات بسیار ریز خود به هسته‌گذاری و تشکیل بلورها کمک می‌کند، اما در این صورت اندازه بلورهای ایجاد شده درشت نخواهد بود. کوچکتر شدن بلورها، مناطق بی‌شکل بین ذرات را بیشتر کرده و این خود به دفع ضربه و جذب و اتلاف انرژی آن کمک می‌کند. به همین علت، استحکام ضربه‌ای در این درصد پرکننده افزایش می‌یابد و از استحکام ضربه‌ای پلی پروپیلن خالص بیشتر می‌شود و همان‌گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود به یک مقدار حداکثر می‌رسد. وقتی غلظت پرکننده به حدود ۵/۸ درصد حجمی می‌رسد، مقدار استحکام کاهش می‌یابد که همچنان از استحکام ضربه‌ای پلی پروپیلن خالص بیشتر است. این کاهش احتمالاً به علت ایجاد بلورهای ریز بیشتر است.

اصولاً، در مورد پلیمر خالص یا کامپوزیت دارای مقدار کمی پرکننده D (که چسبندگی ضعیف به پلیمر دارد) در اثر ضربه مکانیسم تغییر شکل از نوع برشی نفوذی بر زنجیرهای پلیمر حکمفرماست که با لغزش زنجیرها روی هم اتلاف انرژی را باعث می‌شود که موجب چقرمگی می‌گردد. اما زمانی که غلظت پرکننده به محدوده ۲/۹ تا ۵ درصد حجمی می‌رسد، مکانیسم تغییر شکل از نوع چقرمگی به یک مکانیسم دیگر از همین نوع که به ریز تغییر شکل برشی محلی معروف است تبدیل می‌شود. علت وجود نقطه حداکثر در استحکام ضربه‌ای نیز دقیقاً تبدیل همین دو مکانیسم به یکدیگر است. توجه به این نکته ضروری است که تشکیل حفره همواره منجر به دفع انرژی نمی‌شود و گاهی خود باعث ایجاد پدیده ترک برداری سطحی درون کامپوزیت می‌شود. اما، زمانی که مقدار پرکننده از ۵ درصد به بالا افزایش می‌یابد، همین تغییر شکل و کرنشهای ناشی از برش محلی، به علت نبود چسبندگی قابل توجه بین ذرات، منجر به ترک‌هایی در درون ماتریس پلیمر می‌شود. افزایش این نقصها باعث تغییر شکل از نوع متناوب به شکنندگی و شکستگی از نوع ترک برداری در کامپوزیت می‌شود.

پیوندهای شیمیایی گاسته می‌شود و در پی آن قابلیت دفع انرژی و ضربه از کامپوزیت گرفته می‌شود. بدیهی است که در چنین شرایطی استحکام ضربه‌ای کامپوزیت به دلیل رفتار شکننده آن کاهش می‌یابد و روسته کاهشی در شکل بچشم می‌خورد.

اثر توزیع و اندازه ذرات پرکننده

شکل ۵ نتایج حاصل از آزمون ضربه ایزود را برای سه کامپوزیت دارای پرکننده‌های A، B و C ارائه می‌دهد. ظاهر امر نشان می‌دهد که تغییر اندازه ذرات تفاوت‌های زیادی در استحکام ضربه‌ای پلی‌پروپیلن ایجاد می‌کند، مثلاً:

الف - اندازه ذره و افزایش قطر متوسط آن موجب تغییر مقدار حداکثر می‌شود.

ب - کاهش قطر ذرات استحکام ضربه‌ای را بالاتر می‌برد.

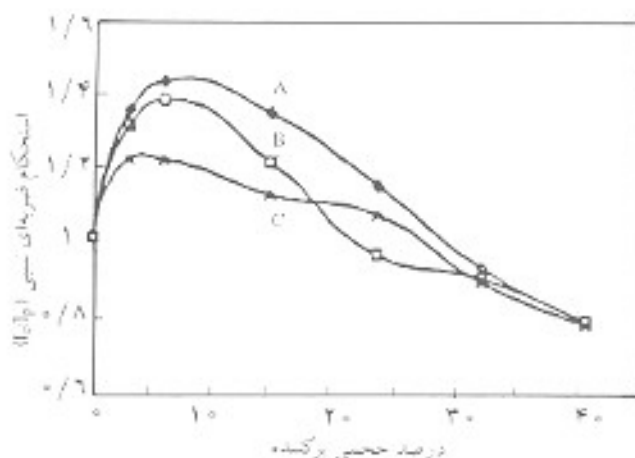
ج - توزیع بهتر در اندازه ذرات کاهش استحکام ضربه‌ای را باعث می‌شود.

در باره کامپوزیت دارای پرکننده A، قبلاً بحث شده است، اما در مورد کامپوزیت شامل پرکننده B آنچه مشهود است کاهش نقطه حداکثر و کاهش سریعتر استحکام ضربه‌ای بعد از این نقطه است. این مطلب بیانگر تمرکز بیشتر تنش در اثر توزیع بهتر ذرات و گسترش قطر متوسط ذرات به مقادیری بزرگتر از نمونه A است که به تشکیل ترکها و شکافها کمک می‌کند.

روند تغییرات استحکام ضربه‌ای پرکننده B تا نقطه حداکثر مشابه نمونه A است و این یکسان بودن مکانیسم و عملکرد ماتریس پلیمری را در ساختار نمایش می‌دهد، با این تفاوت که توزیع بهتر ذرات باعث کمتر شدن نقطه حداکثر استحکام و انتقال آن به سمت چپ، یعنی غلظت‌های کمتر پرکننده شده است. این مسئله ناشی از وجود ذرات درشت‌تر در توزیع پهن نمونه B و آن هم در درصدهای پایین است. زیرا این ذرات درشت‌تر مانع و بازدارندگی بسیار شدیدتری نسبت به نمونه A روی زنجیرها اعمال می‌کند.

نکته قابل توجه دیگر در نمونه B کاهش شدیدتر استحکام ضربه‌ای نسبت به نمونه‌های موجود، آن هم بعد از مرحله حداکثر نمونه است. بعد از ۵/۵ درصد از پرکننده B که مربوط به نقطه حداکثر نمونه است، با افزایش غلظت تا ۱۵ درصد حجمی پرکننده ناهمگنی ذرات در ساختار آن قدر شدید می‌شود که حتی مقدار استحکام ضربه‌ای از کامپوزیت شامل پرکننده C (که ذراتی درشت ولی حداقل با توزیعی باریک‌اندا نیز کمتر می‌شود).

مشاهده رفتار پرکننده C حاکی از افزایش کمتر استحکام ضربه‌ای، اما رفتاری بهتر از کامپوزیت دارای پرکننده B است. آنچه از ظاهر این نمونه مشخص است، کاهش حداکثر استحکام



شکل ۵ - اثر اندازه ذره روی استحکام ضربه‌ای کامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن.

استرایک‌امید بر خلاف I.I.C.A دارای یک شاخه بلند است، اندازه بلورهای تولیدی بسیار کوچکتر و مناطق بی‌شکل آزادی عمل بیشتری دارند. این دو اثر باعث می‌شود که مقدار استحکام ضربه‌ای نمونه دارای A از ناکمتر شده، ولی در عوض محدوده انحنای حداکثر نمودار بیشتر باشد. اما نکته قابل توجه بیشتر بودن استحکام ضربه‌ای کامپوزیت شامل A نسبت به B بعد از روند کاهش آن است.

در نمونه دارای A، چون چسبندگی و در هم‌گیرهای موجود نسبت به اندای کار مانند B کاهش چشمگیری نشان نمی‌دهد، میزان نقصهای ایجاد شده و بویژه تمرکز تنش روی ذرات شدید نیست. از طرفی، حفره‌های ایجاد شده در اطراف ذرات نیز زیاد نیستند، اما همین تعداد در اتلاف انرژی موثر واقع می‌شوند، زیرا میزان ترک‌برداری شدید و زیاد نیست. این عوامل باعث می‌شود که استحکام ضربه‌ای کامپوزیت دارای A در این محدوده بیشتر از B باشد.

سرانجام، هنگامی که غلظت پرکننده به ۲۵ درصد حجمی می‌رسد، میزان ترک‌برداری و تمرکز تنش روی آن به حدی شدید می‌شود که مکانیسم عمل را تحت اختیار قرار می‌دهد و دوباره باعث کاهش شدید استحکام ضربه‌ای می‌شود.

در مورد کامپوزیت دارای پرکننده S، نکته جالب توجه کاهش مطلق استحکام ضربه‌ای این نمونه است. بررسی ساختار این کامپوزیت نشان می‌دهد که عمل آوری سطح پرکننده (S) به کمک عامل جفت‌کننده سیلیکونی چسبندگی بسیار قوی از نوع شیمیایی و فیزیکی بوجود می‌آورد. به عبارت دیگر، می‌توان گفت که حالت چسبندگی نسبتاً خوبی بین دو فاز ایجاد می‌شود. این چسبندگی باعث بکنواختی خوبی در کامپوزیت شده است، بطوریکه نه تنها هیچ تمرکز تنشی روی ذرات وجود ندارد، بلکه هرگونه تغییر شکل و حرکتی از زنجیرها سلب می‌شود. در نتیجه، حتی انعطاف‌پذیری عامل جفت‌کننده نیز تحت تأثیر چسبندگی شدید ذرات به سطح آن قرار می‌گیرد و از ایجاد

نتیجه گیری

بطور کلی افزایش استحکام ضربه‌ای پلی پروپیلن با استفاده از پرکننده کلسیم کربنات، که پرکننده‌ای ارزان قیمت است، ممکن می‌شود.

استفاده از عامل‌های جفت‌کننده که سبب ایجاد چسبندگی بین دو فاز و همچنین تفکیک و توزیع مناسب ذرات می‌گردد، ضروری بنظر می‌رسد. از میان عامل‌های جفت‌کننده بکار برده شده استاریک اسید از همه مناسبتر است و تا حدود ۲۵ درصد پرکننده نمونه‌های کامپوزیت $PP/CaCO_3$ هنوز استحکام ضربه‌ای بیشتری نسبت به پلی پروپیلن دارد. اما، در درصدهای بالاتر استحکام ضربه‌ای کاهش می‌یابد.

تغییر اندازه ذرات پرکننده تفاوت‌های نسبتاً زیادی در استحکام

ضربه‌ای پلی پروپیلن ایجاد می‌کند که می‌توان موارد زیر را نام برد:

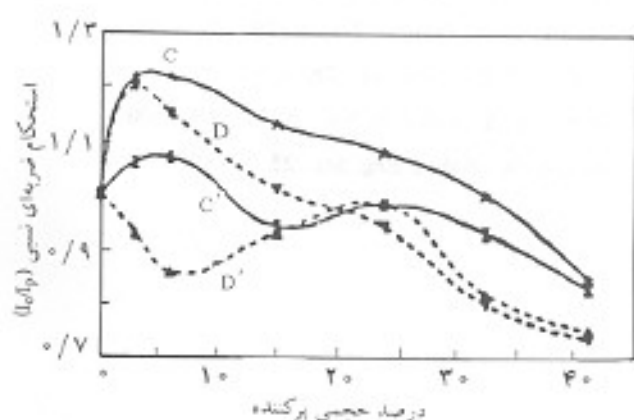
الف - اندازه ذره و افزایش قطر متوسط آن در مقدار حداکثر استحکام ضربه‌ای تغییر ایجاد می‌کند.

ب - کاهش قطر ذرات استحکام ضربه‌ای را بیشتر می‌کند.

ج - توزیع بهتر در اندازه ذرات باعث کاهش استحکام ضربه‌ای می‌شود.

مراجع

- 1 Chawla K. K.; *Composite Materials Science and Engineering*; Springer-Verlag, New York, 1987.
- 2 Han C. D., Van T. and Den W.; *Polym. Eng. Sci.*; **21**, 196, 1981.
- 3 Monte J.; *Ken React Reference Manuag-Titanate and Ziconat Coupling Agent*; Bulletin No KR-1084 L, 1985.
- 4 Maiti S. N.; *Int. J. Polym. Mater.*; **13**, 1, 1990.
- 5 Arina M., Honkanen A. and Tammela V.; *Polym. Eng. Sci.*; **19**, 30, 1979.
- 6 Seymour R. B.; *Polym. Plast. Tech. Eng.*; **7**, 49, 1976.
- 7 Maiti S. N. and Mahapatro P. K.; *J. Polym. Mater.*; **6**, 181, 1984.
- 8 Asmus K. B.; *Kunststoffe*; **70**, 336, 1980.
- 9 Han C. D.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **18**, 821, 1974.
- 10 Chacko V. P.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **28**, 2701, 1983.
- 11 Glenz W.; *Kunststoffe*; **76**, 834, 1986.
- 12 Nielsen L. E. and Landel R. F.; *Mechanical Properties of Polymers and Composites*; Marcel Dekker, New York, 1994.
- 13 Jancar J. et al.; *Polym. Eng. Sci.*; **33**, 9, 15 May 1993.



شکل ۶ - استحکام ضربه‌ای کامپوزیت‌های D و D' ، C و C' .

ضربه‌ای با افزایش اندازه ذرات و تغییر محل این حداکثر به سمت چپ است.

ذرات بسیار درشت با توزیع پهن

در شکل ۶ رفتار استحکام ضربه‌ای کامپوزیتی که شامل ذرات درشت‌تر از D (بدون پوشش، D') و درشت‌تر از C (با اصلاح سطحی، C') است نمایش داده شده است. مشاهده می‌شود که پرکننده‌های C' و D' توزیع باریکی ندارند.

مقایسه نمونه D و D' رفتاری به مراتب متفاوت با هم نمایش می‌دهند. وجود نقص‌های فراوان با افزایش پرکننده D' باعث کاهش استحکام ضربه‌ای می‌شود، زیرا مکانیسم تغییر شکل برشی نفوذی با رفتار ترک برداری به رقابت می‌پردازد و مکانیسم چقرمگی به سمت حالت شکننده سوق داده می‌شود. وقتی درصد D اضافه می‌شود، چون این پرکننده دارای سطوح کمتری نسبت به D است، تجمع و گلوخه شدن آن کمتر خواهد بود. اگر مخلوط کردن در این حالت مناسب باشد، تعداد بیشتر ذرات D' که هیچ‌گونه چسبندگی به پلیمر ندارند، محدودیت تحرک کمتری در کامپوزیت بوجود می‌آورد.

رفتار کامپوزیت دارای C' نیز نشان می‌دهد که افزایش اندازه ذرات و بهتر شدن توزیع اندازه آنها، حتی اگر سطح پرکننده اصلاح شده باشد، در درصدهایی تا حدود ۱۴/۵ درصد حجمی خواص ضعیفتری نسبت به ذرات بدون اصلاح، ولی ریز با توزیع باریک (D) ارائه می‌دهد. تنها تفاوت آنها در درصدهای بالاتر خواهد بود که به علت عدم چسبندگی و توزیع و تفکیک مناسب ذرات C' در کامپوزیت، در درصدهای بالاتر استحکام ضربه‌ای قدری از کامپوزیت D بیشتر خواهد بود.

17 Maiti S. N.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **44**, 353, 1992.

18 Jilken L. et al.; *Polymer Testing*; **10**, 329, 1991.

19 Heikens V.; *J. Mater. Sci.*; **25**, 3089, 1990.

20 Griffith A. A.; *Trans. R. Soc.*; **A221**, 163, 1920.

21 Mitsuishi K.; *Polym. Eng. Sci.*; **25**, 17, 1985.

14 Bucknall C. B.; *Toughened Plastics*; Applied Science, London, 1979.

15 *Multicomponent Polymer Material*; Paul D. R. and Sperling L. H. (Eds.) ACS, Washington, D. C., 1986.

16 Maiti S. N.; *J. Mater. Sci.*; **7**, 4605, 1992.