

## بررسی خواص مستریج پلی‌پروپیلن / تالک با دی‌اکسیدتیتان: اثر اندازه ذرات دی‌اکسیدتیتان به صورت میکرو و نانو

حمید محمد حسینی<sup>۱</sup>، محمدرضا منافی<sup>۲\*</sup>، اسماعیل قاسمی<sup>۳</sup>، پدram منافی<sup>۴</sup> و پروین احسانی نمین<sup>۵</sup>

۱ تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۷۷۷۶-۱۳۶۵

۲ تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی کاربردی

۳ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه پلاستیک، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹

۴ ماهشهر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، واحد ماهشهر، گروه مهندسی پلیمر

۵ تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، دانشکده شیمی

هدف اصلی پروژه حاضر تهیه کامپوزیت‌های ذره‌ای پلی‌پروپیلن-تالک و بررسی رنگ‌آمیزی آن با دی‌اکسیدتیتان می‌باشد. بدین منظور در این تحقیق از ذرات دی‌اکسیدتیتان به صورت میکرو و نانو به‌عنوان عامل رنگ‌کننده سفید استفاده شده است و سعی بر این بود تا تفاوت‌های عملکرد این دو نوع رنگ‌دانه مشخص شود. علاوه بر آن ویژگی‌های آمیزه‌های نهایی نظیر خواص مکانیکی و شاخص مذاب نیز بررسی گردیده است. بدین منظور آمیزه‌های پلی‌پروپیلن / تالک که شامل مقادیر مختلف از دی‌اکسیدتیتان به صورت میکرو و نانو در اکسترودر دوپیکه هم‌سوگرد تهیه گردید. برای بررسی اثر دی‌اکسیدتیتان از آزمون‌های: کشش، ضربه، شاخص جریان مذاب، میکروسکوپ الکترونی روبشی و تجزیه پرتو ایکس با انرژی پاشنده استفاده شد. نتایج نشان داد که اگرچه حضور تیتانیم دی‌اکسید چه به صورت نانو و چه به صورت میکرو در مقادیر استفاده شده تأثیر چندانی بر شاخص جریان مذاب ندارد اما خواص مکانیکی و نوری پلیمر به شدت متأثر از حضور نانو ذرات و میکرو ذرات تیتانیم دی‌اکسید است.

چکیده

تاریخ دریافت:

۹۵/۲/۱

تاریخ پذیرش:

۹۵/۵/۳۰

رنگ‌پذیری، پلی‌پروپیلن، دی‌اکسیدتیتان، اندازه ذره

واژگان کلیدی

## ۱- مقدمه

پرمصرف بودن پلی پروپیلن باعث شده است تا علاوه بر صنعتگران، محققان بسیاری نیز توجه خاصی به این پلیمر داشته باشند و همواره تحقیقات زیادی در مراکز علمی و تحقیقاتی مختلف در زمینه کاربردها، خواص فیزیکی و مکانیکی، آمیزه‌ها، مستریج ها و همچنین ارتقا خواص این پلیمر انجام پذیرد [۱، ۲].

برای دستیابی به خواص فیزیکی و مکانیکی بهتر و یا گاهی برای پایین آوردن قیمت تمام شده پلی پروپیلن از افزودنی‌ها و تقویت کننده‌های معدنی استفاده می‌کنند. این تقویت کننده‌ها که عمدتاً در ابعاد میکرومتر یا در مقیاس کمتر نانومتر هستند قابلیت ارائه خواص متنوع و دلخواهی را به پلیمر نهایی داند [۳].

در صورت اضافه کردن پرکننده‌های معدنی به پلی پروپیلن آمیزه‌ای حاصل می‌شود که در رده بندی کامپوزیت‌های پودری قرار می‌گیرد. افزودن پرکننده به پلاستیک مقاومت، کارایی و قیمت تمام شده محصول را بهبود می‌بخشد. استفاده از پرکننده‌هایی نظیر تالک، کربنات کلسیم، میکا، والستونیت و دی اکسید سیلیس در پلی پروپیلن برای رسیدن به مقاصد خاصی گزارش شده است [۳، ۴].

اضافه کردن تالک بیشتر به منظور بالا بردن دمای کارکرد قطعه و بالا بردن مدول الاستیک صورت می‌گیرد. تالک، سیلیکات منیزیم هیدراته با فرمول  $(OH)_2O_{10}Si_4Mg_3$  می‌باشد که با توجه به معادن استخراج شده و موقعیت آن‌ها، دارای مقادیر جزئی از آلومینیوم، آهن و اکسیدهای کلسیم می‌باشد. این ماده دارای سختی پایین (در حد ۱ در مقیاس Mohs) می‌باشد

که دارای ساختاری نرم و لایه‌ای و غیر ساینده می‌باشد [۵، ۶]. به علت ساختار ورقه‌ای و صفحه‌ای تالک جزو پرکننده‌های دوبعدی قرار می‌گیرد. علاوه بر آن، مقدار نسبت ابعادی بالای آن، باعث می‌شود که تالک خاصیت تقویت کنندگی مناسبی را از خود نشان بدهد به گونه‌ای که علاوه بر کاهش قیمت، موجب بهبود قابل توجه خواص آن هم می‌شود. امروزه از تالک به طور گسترده جهت تقویت و بهبود خواص پلیمرهایی نظیر PS، PVC، HDPE، PP و انواع مختلف پلی‌آمید استفاده می‌شود و همچنین در آمیزه‌های لاستیکی و پلی‌یورتانی نیز بکار گرفته می‌شود [۷-۹]. ذرات دی اکسید تیتان در سه شکل بلوری متفاوت روتایل، آناتاز و بروکیت وجود دارد که دو نوع اول آن بصورت تجاری تولید می‌گردند و دارای فعالیت نور کاتالیزوری و محافظت کنندگی در برابر تابش خورشید با ضرایب شکست به ترتیب  $2/73$  و  $2/55$  می‌باشند [۱۰].

[۱۰]. تفاوت اساسی بین روتایل و آناتاز در میزان نور کاتالیزوری

آن‌هاست به طوری که فعالیت نور کاتالیزوری آناتاز بیشتر از روتایل است. دی اکسید تیتانی آناتاز به ندرت به عنوان محافظت کننده UV در پوشش و لوازم آرایشی و بهداشتی به کار می‌رود. به همین دلیل  $TiO_2$  روتایل متداول‌تر از آناتاز است و به عنوان ماده محافظت کننده UV خیلی موثرتر است. با وجود این،  $TiO_2$  روتایل نیز دارای فعالیت نور کاتالیزوری کافی می‌باشد [۱۱]. سازماندهی یونهای دی اکسید تیتانیم و اکسیژن در داخل شبکه‌های بلور برای دونوع روتایل و آناتاز متفاوت از یکدیگر است [۱۲]. یکی از مصارف آمیزه‌های پلی پروپیلن/ تالک در قسمت‌های داخلی خودرو (اتاق) می‌باشد که در این صورت مسئله رنگ آن به شدت باید مورد توجه قرارگیرد تا با بقیه اجزای مورد استفاده در هماهنگی و تطابق باشد. شاید رنگ سفید یکی از رایج‌ترین رنگ‌های مورد استفاده در این مورد باشد که معمولاً توسط رنگ‌دانه معدنی دی اکسید تیتان ( $TiO_2$ ) حاصل می‌شود. دی اکسید تیتان یکی از رایج‌ترین و مهم‌ترین رنگ‌دانه‌های سفید بکار رفته در صنعت پلاستیک، رنگ، ساخت کاغذ و داروسازی است. [۱۳، ۱۴] در حالت کلی  $TiO_2$  به طور گسترده‌ای در رنگ‌دانه‌های سفید به خاطر روشنی و ضریب شکست بالا ( $n=2/7$ ) بکار برده می‌شود و به طور وسیعی در پلاستیک‌ها و سایر کاربردها به علت مقاومت در مقابل نور فرابنفش (UV) به عنوان یک جاذب UV استفاده می‌گردد. علاوه بر این ماده دارای خاصیت ضد باکتری قوی بوده و به طور وسیعی در صنعت آرایشی و بهداشتی نیز کاربرد دارد [۱۵، ۱۶]. برای کاربردهای محافظت کنندگی در برابر تابش UV و دیگر کاربردهایی که نیاز به فعالیت نور کاتالیزوری پایین است، باید این فعالیت به طور جدی کنترل شود. به خاطر اثرات سوء فعالیت نور کاتالیزوری  $TiO_2$ ، مطالعاتی برای کاهش آن انجام شده است. اعمال پوشش‌هایی نظیر سیلیکا، آلومینا یا زیرکونیا روی سطح ذرات  $TiO_2$ ، که بتواند اکسیدهای هیدراته روی سطح تشکیل داده و رادیکال‌های هیدروکسیل ایجاد شده در اثر تابش UV را بگیرد، در کاهش فعالیت نور کاتالیزوری ذرات می‌تواند مؤثر باشد [۱۷-۱۹].

برای این که بتوان "رنگ" را تعریف کرد، نه فقط باید مشخصات فیزیکی آن را (از قبیل ایجاد محرک به صورت نور که عملی واقعی است) در نظر گرفت، بلکه نتایج حاصله از آن را که ذهنی بوده و دریافت این محرک به وسیله چشم و تعبیر آن در مغز را در بردارد

۲/۱۶ kg انجام گرفت. آزمون رنگ سنجی توسط دستگاه HunterLab MiniscanXe Plus ساخت شرکت HunterLab با زاویه ۴۵ و طبق استاندارد ASTM D۲۴۴ انجام گرفت. بررسی سفیدی و پشت‌پوشی نمونه‌ها نیز با همین دستگاه در هندسه Diffuse و براساس استاندارد ASTM D۲۸۰۵ صورت گرفت. در این پروژه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Tescan VEGA-II ساخت کشور آمریکا مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌ها ابتدا درون نیتروژن مایع تا زیر دمای انتقال شیشه‌ای برده شده، سپس شکسته شدند و پس از پوشش دهی با طلا تحت آزمون قرار گرفتند. همچنین آزمون تجزیه پرتو ایکس با انرژی پاشنده (EDXA<sup>۱</sup>) نیز به منظور شناسایی عناصر موجود در نانوکامپوزیت و توزیع آنها توسط این دستگاه انجام پذیرفت.

### ۲-۳- نمونه‌سازی

تمام مواد اولیه قبل از آمیزه کاری به مدت ۴ ساعت در آن با دمای ۸۰ °C قرار گرفته است. تا کاملاً خشک شود و از اثرات رطوبت صرفه نظر گردد. آمیزه‌سازی در دستگاه اکسترودر دو مارپیچه هم‌سوگرد (مدل TSE۲۰ از شرکت برابندر) با پروفایل دمایی ۱۷۰ تا ۱۹۰ °C و دور ۸۰ rpm نمونه‌ها پس از گذاشتن از حمام آب سرد خنک شده و توسط دستگاه گرانول ساز به صورت گرانول برای آزمایش بعدی تهیه گردید. جدول ۱ فرمولاسیون آمیزه‌های تهیه‌شده را نشان می‌دهد.

همان‌طور که از جدول مشخص است. آمیزه پلی‌پروپیلن با ۲۰ درصد تالک به‌عنوان نمونه شاهد در نظر گرفته شد و درصدهای وزنی ۰/۵، ۱، ۲/۳ از ذرات میکرودی‌اکسیدتیتان در پلی‌پروپیلن تالک آمیزه‌سازی گردید. برای تهیه نمونه‌های آزمون‌های موردنظر در این مطالعه از دستگاه تزریق ایمن ماشین (فشار ۸۰ bar، دما ۲۰۰ °C) استفاده گردید.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- شاخص جریان مذاب

به‌منظور تهیه آمیزه‌های رنگی که بتوانند در ساخت قطعات تزریقی مختلف خصوصاً قطعات رنگی خودرو کاربرد داشته باشند می‌بایست خواص فرایندی و رئولوژیکی آمیزه را مدنظر قرار داد. به‌طورکلی گزارش شده است که افزایش پودر تالک باعث کاهش شاخص جریان مذاب (MFI) و تغییر در خواص رئولوژیکی پلی‌پروپیلن می‌شود [۲۲].

نیز باید در نظر گرفته شود. با توجه به اینکه رنگ تنها در مغز بیننده به وجود می‌آید، بنابراین نتایج ذهنی یعنی چگونگی دریافت چشم و تعبیر مغز از تحریکات ایجادشده در بیننده، در بحث رنگ بسیار مهم می‌باشند. قابل ذکر است که تخصیص اعداد به رنگ دارای مزیت‌های فراوانی است. زیرا علاوه بر اینکه توسط این اعداد می‌توان یک رنگ را برای شخص دیگر در محلی دیگر، و در مقطع زمانی دیگر به‌طور صحیح و قاطعانه تشریح کرد، می‌توان عمل رنگ همانندی را نیز انجام داد [۲۰، ۲۱].

هدف اصلی پروژه حاضر تهیه کامپوزیت‌های ذره‌ای پلی‌پروپیلن-تالک و بررسی رنگ‌آمیزی آن با دی‌اکسیدتیتان می‌باشد. بدین منظور در این تحقیق از ذرات دی‌اکسیدتیتان به‌صورت میکرو و نانو به‌عنوان عامل رنگ کننده سفید استفاده شده است و سعی بر این بوده است تا تفاوت‌های عملکرد این دو نوع رنگ‌دانه مشخص شود. دلیل انتخاب آمیزه پلی‌پروپیلن با ۲۰ درصد تالک به عنوان شاهد برای استفاده در تولید یک قطعه خاص در صنعت خودروسازی داخلی می‌باشد چراکه در این ترکیب درصد خواص مطلوبی دیده نمی‌شود. علاوه بر آن ویژگی‌های آمیزه نهایی نظیر خواص مکانیکی و شاخص مذاب نیز بررسی گردیده است.

### ۲- تجربی

#### ۲-۱- مواد

پلی‌پروپیلن مورد استفاده در این تحقیق بانام تجاری V۳۰S از شرکت پتروشیمی اراک با چگالی ۰/۹ gr/cm<sup>3</sup> و شاخص جریان مذاب ۱۶ gr/۱۰ min دمای ۲۳۰ °C و وزنه ۲/۱۶ kg بود. پودر تالک بانام تجاری IT-Extra از شرکت Mondo Minerals با چگالی ۲/۷۷ gr/cm<sup>3</sup> بود. ذرات میکرو دی‌اکسیدتیتانوم بانام تجاری Cristal ۱۳۴ از شرکت National Titanium Dioxide Co. Ltd. با متوسط اندازه ذرات ۰/۲۲ μm بود. ذرات نانو دی‌اکسیدتیتانبا نام US۳۵۲۲ از شرکت NanomaterialsUS Research آمریکا با متوسط اندازه ذرات ۳۰ nm بود.

#### ۲-۲- دستگاه‌ها و شناسایی نمونه‌ها

آزمون کشش براساس استاندارد ASTM D۶۳۸، با دستگاه کشش (ساخت شرکت Thiwan مدل ۲۰۰) با سرعت ۵۰ mm/min گردید. آزمون ضربه براساس استاندارد ASTM D۲۵۶ با دستگاه Zwick مدل D۷۹۰۰ ساخت کشور آلمان چارپی انجام گرفت. توسط دستگاه Zwick در دمای ۲۳۰ °C و وزنه‌ی

1 Energy dispersive X-ray analysis



جدول ۱) ترکیب درصد آمیزه‌های تهیه شده

شماره	نام نمونه	مقدار PP (wt%)	مقدار تالک (wt%)	نانو دی اکسید تیتان	میکرو دی اکسید تیتان
1	PP-20T	80	20		
۲	PP-20T-0.5n	79.5	20	0.5	
۳	PP-20T-1n	79	20	1	
۴	PP-20T-2n	78	20	2	
۵	PP-20T-3n	77	20	3	
۶	PP-20T-3n	79.5	20		5/0
۷	PP-20T-1M	79	20		1
۸	PP-20T-2M	78	20		2
۹	PP-20T-3M	۷۷	۲۰		۳

اما همان طور که در جدول بالا دیده می شود افزودن ذرات دی اکسید تیتان در درصدهای مورد استفاده در این تحقیق تأثیر محسوسی بر شاخص جریان مذاب نداشته است. همچنین نتایج نشان می دهد که اندازه ذره دی اکسید تیتان افزوده شده تأثیری بر روی تغییرات شاخص جریان مذاب ندارد. با افزایش سهم دی اکسید تیتان چه در مقیاس نانو و چه در مقیاس میکرو شاهد کاهش بسیار جزئی در شاخص جریان مذاب هستیم که می توان آن را به افزایش جز پرکننده در ماتریس ربط داد اما این مقادیر کاهش در شرایط فرآیندی صنعتی همچون تزریق هیچ گاه نقش مؤثری نخواهد داشت و قابل چشم پوشی است.

### ۳-۲- آزمون کشش

آزمون خواص کششی به عنوان یکی از آزمون های مهم در ارزیابی خواص نانو کامپوزیت ها ی پلیمری مطرح است. در این قسمت تلاش شده است تا نمونه شماره ۱ (پلی پروپیلن / تالک) به عنوان مرجع در نظر گرفته شود و تأثیر افزودن میکرو دی اکسید تیتان و نانو دی اکسید تیتان با درصدهای مختلف بر روی این آمیزه هریک به طور جداگانه بررسی شود و در نهایت مقایسه ای کلی بین نانوذرات دی اکسید تیتانیم و میکرو ذرات دی اکسید تیتانیم انجام پذیرد. شکل ۱ منحنی نمونه تنش - کرنش را برای نمونه های پلی پروپیلن / تالک و نانو کامپوزیت های آن با نانودی اکسید تیتانیم نشان می ده نتایج آزمون کشش در قالب سه خاصیت مدول کششی، تغییر طول در شکست و استحکام کششی در جدول ۳ ارائه شده است. همان طور که از این جدول مشخص است، استحکام کششی با حضور نانوذرات دی اکسید تیتان افزایش نسبی داشته و در نمونه با ۳ wt%

همان طور که قابل پیش بینی بود، در نمونه پلی پروپیلن حاوی ۲۰ درصد پودر تالک، شاخص جریان مذاب نسبت به نمونه پلی پروپیلن خالص افت محسوسی نشان می دهد. وجود ذرات معدنی تالک بین زنجیرهای پلیمری منجر به ممانعت برای حرکت زنجیرهای پلیمر مذاب شده و گرانیروی را افزایش می دهد. به بیان دیگر، حضور ۲۰ درصد پودر معدنی تالک، از یک طرف موجب تشکیل شبکه های سه بعدی بین ذرات تالک می شود و از طرف دیگر برهمکنشی را با زنجیرهای PP به وجود می آورد که این دو عامل تا حدی مانع لغزش زنجیرها بر روی یکدیگر شده و برای حرکت آن ها نیروی بیشتری لازم است که در نهایت کاهش مقدار شاخص جریان مذاب را به همراه دارد.

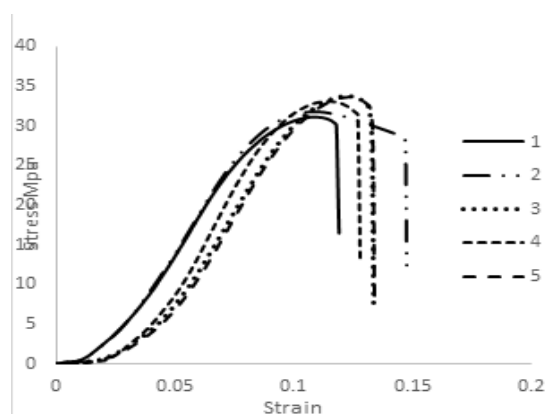
جدول ۲) نتایج آزمون شاخص جریان مذاب

نام نمونه	شاخص جریان مذاب (۲/۱۶ gr/۱۰ °C, ۲۳۰ min)
پلی پروپیلن خالص	16
PP-20T	13.9
PP-20T-0.5n	13.8475
PP-20T-1n	13.795
PP-20T-2n	13.69
PP-20T-3n	13.585
PP-20T-0.5M	15.475
PP-20T-1M	14.95
PP-20T-2M	14.425
PP-20T-3M	12.85

مدول نمونه‌ها با افزایش مقدار نانوذرات روند صعودی داشته و از  $12,2 \pm 1295$  در نمونه بدون نانوذره به  $1378 \pm 2/12$  MPa در نمونه با  $3\text{wt}\%$  نانودی اکسیدتیتانیم افزایش یافته است. ماهیت نانوذرات به دلیل معدنی بودنشان (دارای مدول بسیار بالایی هستند) و با توجه به قانون مخلوطها موجب اثربخشی مثبت و بالا رفتن مدول پلیمر می‌شود.

### ۳-۳- رنگ سنجی

نتایج حاصل از رنگ سنجی را می‌توان به طرق مختلفی بیان نمود. در بعضی مواقع برحسب مقادیر تقریب CIE X,Y,Z و بعضی مواقع دیگر از مقیاس‌های دیگری که تقریباً با درک بصری مربوطه مطابقت دارد نیز استفاده می‌گردد. یک سری معمول مرکب است از  $L^*$  یعنی روشنایی (که با Y مطابقت دارد)،  $a^*$  (قرمزی در صورت مثبت بودن و یا سبزی اگر منفی باشد) و  $b^*$  (زرردی در صورت مثبت بودن یا آبی بودن اگر منفی باشد). این نوع محاسبات توسط روش‌های الکترونیکی در داخل دستگاه انجام می‌گیرد. بنابراین دستگاه، نتایج عددی ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) را مستقیماً در دسترس قرار می‌دهد. همچنین برای بیان تفاوت رنگ دو نمونه به‌طور معمول از شاخص  $\Delta E$  استفاده می‌شود. این شاخص که با محاسبات ریاضی و براساس نتایج  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  به دست می‌آید به صورت کمی تفاوت رنگ دو نمونه را نشان می‌دهد. به بیان دیگر  $\Delta E$  برابر با صفر به معنی تطابق رنگ دو شیء را نشان می‌دهد. شکل ۲ تغییرات  $\Delta E$  را برای نمونه‌های تهیه شده نشان می‌دهد. در این تحقیق جهت محاسبه  $\Delta E$  در آزمون رنگ سنجی، نمونه

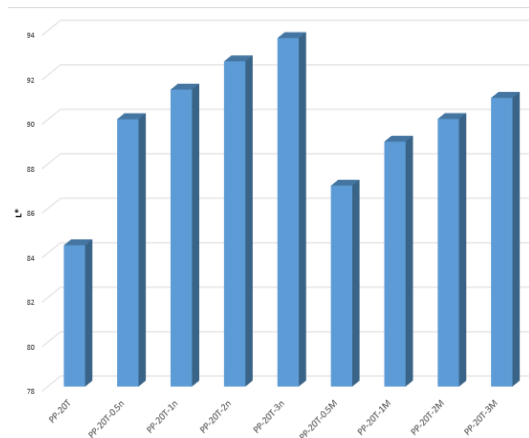


شکل ۱) منحنی تنش - کرنش برای نمونه‌های پلی پروپیلن / تالک و نانو کامپوزیت‌های آن با نانودی اکسیدتیتانیم

نانو دی اکسیدتیتان بیشترین مقدار استحکام کششی مشاهده می‌شود. افزایش استحکام کششی در نانو کامپوزیت بیانگر این واقعیت است که برهمکنش مناسبی بین نانوذره و ماتریس پلیمری برقرار است که منجر به انتقال تنش از پلیمر به نانوذره و بالا رفتن استحکام پلیمر است. در این جا به نظر می‌رسد که افزودن ذرات نانو توانسته است سطح مشترک بین ذرات تالک و ماتریس را افزایش داده است. حدس بر این است که ذرات نانو یا برروی تالک قرار گرفته یا توانسته است بین فضای سطح مشترک تالک / پلی پروپیلن قرار بگیرد که در این صورت می‌تواند این سطح مشترک را تقویت و موجب افزایش استحکام کششی گردد. همچنین از دیاد طول در شکست تمامی نمونه‌ها نسبت به نمونه مرجع افزایش نشان داده است که حاکی از برهمکنش مناسب نانوذرات با پلیمر است که منجر به انتقال تنش از پلیمر به نانوذرات شده است و مقادیر بالاتری

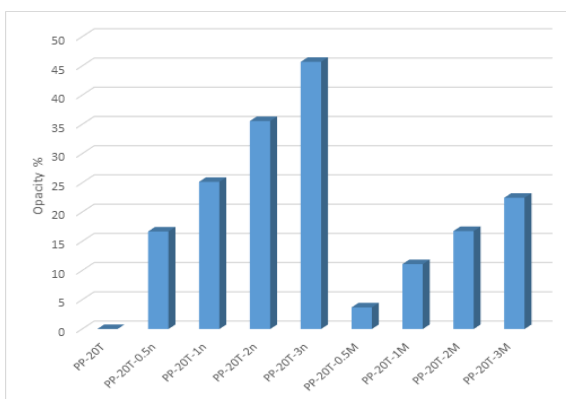
### جدول ۳) نتایج آزمون شاخص جریان مذاب

شماره	نام نمونه	مدول کششی (Mpa)	تغییر طول در شکست (%)	استحکام کششی (Mpa)
۱	PP-20T	295.2 ± 3	11.90 ± 2	31.141 ± 3
۲	PP-20T-0.5n	307.05 ± 3	14.75 ± 2	31.82 ± 3
۳	PP-20T-1n	310.58 ± 3	13.35 ± 2	33.691 ± 3
۴	PP-20T-2n	326.1 ± 3	12.77 ± 2	33.044 ± 3
۵	PP-20T-3n	337.8 ± 3	13.41 ± 2	33.71 ± 3
۶	PP-20T-0.5M	307.05 ± 3	10.6 ± 2	32.003 ± 3
۷	PP-20T-1M	320.19 ± 3	13.61 ± 2	34.218 ± 3
۸	PP-20T-2M	330 ± 3	12.20 ± 2	32.913 ± 3
۹	PP-20T-3M	342.27 ± 3	11.872 ± 2	32.578 ± 3

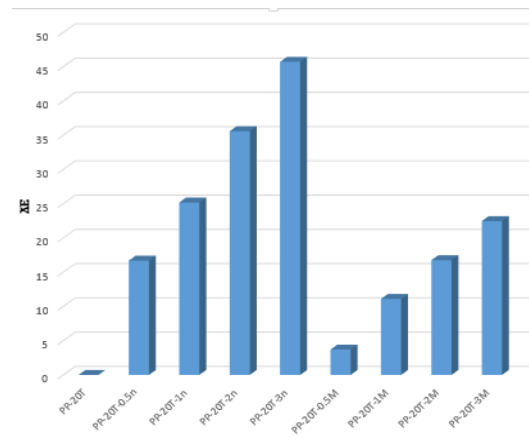


شکل ۳) مقدار سفیدی نمونه‌ها

شکل ۴ پشت‌پوشی آمیزه‌های رنگی تهیه‌شده از نانودی اکسید تیتانیم و میکرودی اکسید تیتانیم را نشان می‌دهد. در آزمون پشت‌پوشی ابتدا از یک صفحه سفید رنگ که مخصوص آزمون می‌باشد (نمونه مرجع)  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  گرفته شد و بعد از فیلم‌های تهیه‌شده از نمونه‌های (۱ الی ۹)  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  گرفته شد و  $\Delta E$  نمونه‌ها از نمونه ۱ الی ۹ نسبت به نمونه مرجع را باهم مقایسه گردید که با این روش می‌توان میزان پوشش دهی نمونه‌ها را باهم مقایسه کرد. همان‌طور که در بخش قبلی هم توضیح داده شد، با کاهش ابعاد ذرات، تعداد ذرات در یک وزن مشخص بسیار بیشتر می‌شود و در نتیجه سطح گسترده‌تری را پوشش می‌دهد. به عبارتی با افزایش میزان سطح به حجم در نمونه‌های حاوی نانوذرات با افزایش مقادیر بسیار کمتر از رنگ‌دانه دی اکسید تیتانیم می‌توان نتایج بهتری را به دست آورد. بایستی توجه داشت که علی‌رغم ابعاد بسیار کوچک نانوذرات به دلیل فرایند به کار گرفته‌شده برای باز کردن تجمعات در اکسترودر و روش اختلاط مذاب، ابعاد تجمعات نانوذرات به اندازه‌ای نیست که کوچک‌تر از ۴۰۰ nm باشد و نانوذرات دیده نشوند.



شکل ۴) پشت‌پوشی آمیزه‌های رنگی تهیه‌شده از نانودی اکسید تیتانیم و میکرودی اکسید تیتانیم



شکل ۵) تغییرات  $\Delta E$  نمونه‌های تهیه‌شده

مرجع پلی پروپیلن - تالک گرفته‌شده و  $\Delta E$  هر نمونه با توجه به نمونه مرجع محاسبه شد. همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود با افزایش میزان نانوذرات میزان  $\Delta E$  نسبت به نمونه مرجع (پلی پروپیلن / تالک) افزایش زیادی را نشان می‌دهد. روند افزایش  $\Delta E$  با میزان افزایش مقدار نانوذرات به صورت خطی است (نمونه ۲ الی ۵) هرچند با افزایش میزان نانوذرات شاهد کاهش اندکی در نرخ رشد  $\Delta E$  هستیم. در مورد نمونه‌های حاوی میکروذرات نیز شاهد این تغییرات هستیم هرچند در این نمونه‌ها علی‌رغم روند افزایش میزان مصرف ذرات، تغییرات  $\Delta E$  کم است به نحوی که افزایش ۲ wt% میکرو ذرات (نمونه ۸) برابر ۰/۵ wt% نانوذرات (نمونه ۲) از خود به نمایش می‌گذارد.

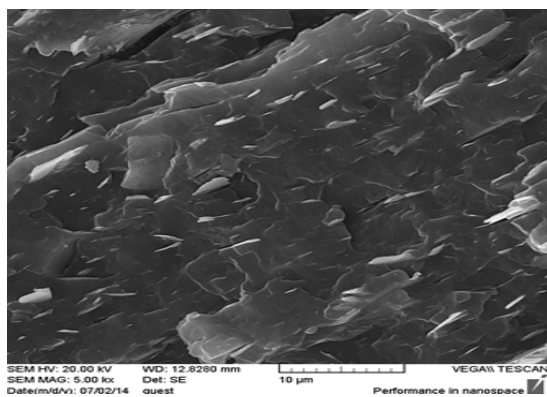
این امر می‌تواند به این دلیل باشد که با کاهش ابعاد ذرات میزان تعداد ذرات در یک وزن مشخص بسیار بیشتر بوده و سطح گسترده‌تری را پوشش می‌دهد. به عبارت دیگر با افزایش میزان سطح به حجم در نمونه‌های حاوی نانوذرات با افزایش مقادیر بسیار کمتر می‌توان نتایج بهتری را به دست آورد.

### ۳-۴- سفیدی و پشت‌پوشی نمونه‌ها

همواره اصلی‌ترین هدف استفاده از ذرات دی اکسید تیتانیم رنگ سفید منحصربه‌فرد آن و همچنین قدرت پشت‌پوشی بالای این ماده معدنی است. در این قسمت میکرو ذرات و نانوذرات دی اکسید تیتانیم از لحاظ سفیدی و پشت‌پوشی که در نمونه‌ها ایجاد می‌کنند بررسی می‌شود.

همان‌طور که بیان شد در آزمون رنگ سنجی شاخص  $L^*$  نشانگر میزان روشنایی نمونه نیز می‌باشد شکل ۳ تغییرات این شاخص را برای نمونه‌ها نشان می‌دهد.





شکل ۵) تصویر SEM از نمونه ۱

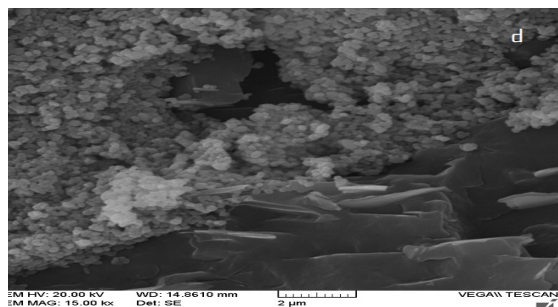
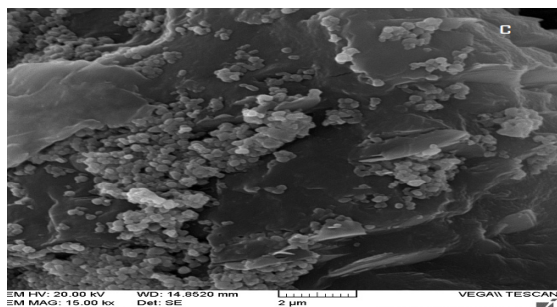
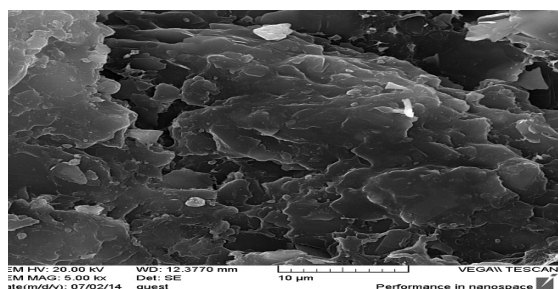
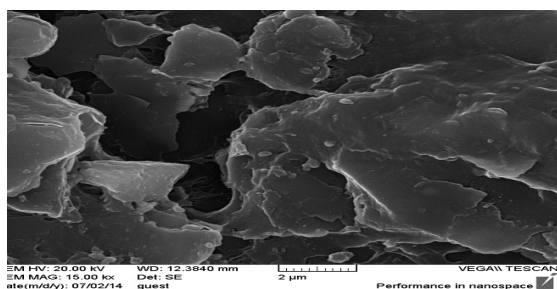
است. شکل ۴-۷ تصاویر SEM از نانو کامپوزیت‌ها را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۶ دیده می‌شود نانو ذرات دی اکسید تیتان به صورت ذرات کروی سفید رنگ در ابعاد نانو متری به خوبی در شکل‌ها نمایان است. یا توجه به شکل ۶ در نمونه‌های حاوی ۱ و ۵ wt% نانو تیتان، نانو ذرات به خوبی در بستر پلیمر پخش و توزیع شده‌اند. همچنین در نمونه حاوی ۲ wt% توزیع و پخش مناسب تا حد قابل قبولی اتفاق افتاده است اما در نمونه با ۳ wt% نانو دی اکسید تیتان در پلیمر کامل توزیع نشده و به صورت انباشته‌ها یا کلوخه‌هایی قابل تشخیص است. کلوخه شدن نانو تیتان دی اکسید در درصد‌های بالاتر قابل پیش بینی بود. کلوخه‌ای شدن در نمونه‌ها همواره منجر به نقاط تمرکز تنش و افت خواص مکانیکی نمونه می‌گردد. که البته این خواص به وضوح در آزمون

بنابراین در نمونه‌های تولید شده با نانودی اکسید تیتانیم شاهد رنگ سفید و پشت‌پوشی بسیار بالاتری نسبت به نمونه‌های حاوی میکرودی اکسید تیتانیم هستیم.

### ۳-۵- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آزمون تجزیه پرتو ایکس با انرژی پاشنده (EDXA)

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در مطالعه ریخت شناسی پلیمرها و آمیخته‌های پلیمری کاربرد دارد. توسط این دستگاه می‌توان اجزایی را که حداکثر ابعاد آن‌ها تا چند میکرون و ضخامت آن‌ها در حد ۱۰۰ آنگستروم است، را مشاهده نمود. بزرگنمایی این دستگاه می‌تواند در محدوده وسیعی از ۲۰ تا ۳۰۰۰۰۰ برابر تغییر کند. در میکروسکوپ الکترون‌ها به سطح نمونه که قبلاً لایه‌ای نازکی از طلا به ضخامت ۱۰۰-۵۰۰ آنگستروم بر روی آن قرار گرفته، برخورد می‌کند و پس از بازگشت الکترون‌ها تصویری از نمونه مشخص می‌شود. برای دست‌یابی به یک دیدگاه کلی در مورد ریخت شناسی (مورفولوژی) نمونه نانو کامپوزیتی لازم است تصاویر SEM از نمونه بدون حضور نانو ذرات و سپس نانو کامپوزیت‌های دارای نانو تیتان مورد بررسی قرار گیرند. شکل ۵ تصویر SEM از نمونه ۱ (۲۰T-PP) را نشان می‌دهد.

همانطور که در شکل دیده می‌شود در این تصویر علاوه بر ماتریس پلیمری، ذرات سفید رنگی در تصویر قابل مشاهده است که ذرات تالک می‌باشد. شکل ۵ به خوبی بیانگر این مطلب است که پرکننده معدنی تالک به خوبی در بستر پلی پروپیلن پخش و توزیع شده



شکل ۶) تصاویر SEM از نانو کامپوزیت‌ها، a: نمونه (PP-20T-0.5n) و b: نمونه (PP-20T-1n) و c: نمونه (PP-20T-2n) و d: نمونه (PP-20T-3n)



شکل ۷) تصویر EDXA از نمونه ۱

گوشه‌ای از تصویر نشانگر کلوخه‌ای شدن نانو ذرات است. نتایج آزمون EDXA به خوبی آزمون‌های خواص مکانیکی و همچنین ریخت شناسی نمونه‌ها را تأیید می‌کند.

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق آمیزه پلی پروپیلن / تالک با مقادیر مختلف از ذرات دی اکسید تیتان به صورت میکرو و نانو تهیه گردید. آزمون‌های مکانیکی و رنگ سنجی روی نمونه‌ها انجام گردید و نتایج زیر حاصل شد:

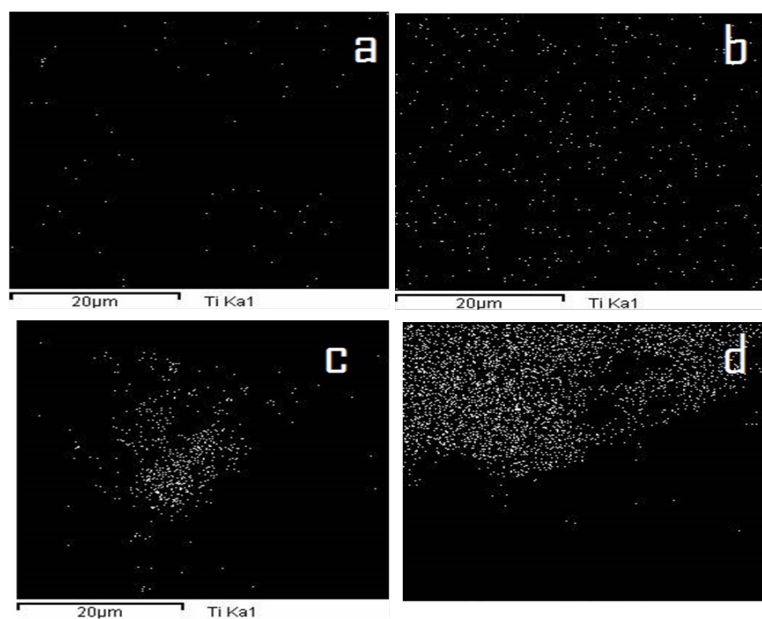
- نتایج آزمون شاخص جریان مذاب نشان داد که حضور ۲۰ درصد پودر تالک در نمونه سبب کاهش شاخص جریان مذاب نسبت به پلی پروپیلن خالص گردید. با این وجود حضور ذرات دی اکسید تیتان چه به صورت میکرو چه به صورت نانو اثر معنی‌داری را از خود نشان نداد.

مشاهده شد. به بیان دیگر نتایج SEM تاییدی است بر نتایج به دست آمده در آزمون ضربه.

آزمون تجزیه پرتو ایکس با انرژی پاشنده تجزیه عنصری تمامی عناصر سنگین موجود در نمونه را میسر می‌سازد. بدین ترتیب شناسایی مواد معدنی که در آمیزه‌های پلیمری به کار می‌روند و نحوه توزیع آنها امکانپذیر می‌شود. شاید ساده‌ترین راه برای اثبات حضور نانو تیتان دی اکسید در پلی پروپیلن، آزمون EDXA باشد. برای این منظور سطح مقطع شکست نانو کامپوزیت مورد آزمون EDXA قرار گرفت. شکل زیر توزیع عنصر Ti را به عنوان شاخص اصلی تیتانیوم دی اکسید در بستر پلیمر نشان می‌دهد.

شکل ۷ تصویر EDXA از نمونه اول (بدون نانو تیتان دی اکسید) را نشان می‌دهد. این شکل پخش عنصر تیتان یا به بیان دیگر (map of Ti) را به تصویر می‌کشد. همانطور که دیده می‌شود یک صفحه کانال مشکی و یکنواخت بدست آمده است. بسیار واضح است زیرا در این نمونه تیتانیوم دی اکسید وجود ندارد و طبیعتاً عنصر معدنی Ti هم وجود نخواهد داشت. شکل ۸ تصاویر از دیگر نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

همانطور که در شکل ۸ دیده می‌شود در نمونه حاوی ۰/۵ wt% و ۱ نانو تیتانیوم دی اکسید پخش و توزیع نمونه‌ها به خوبی انجام شده است. در نمونه حاوی ۲ wt% اگرچه تا حدودی پخش نانو تیتان دی اکسید مناسب است اما به خوبی نانو ذرات توزیع نشده‌اند و نهایتاً در نمونه حاوی ۳ wt% تجمع نانو ذرات به صورت انباشته در



شکل ۸) تصاویر EDXA از نانو کامپوزیت‌ها، a: نمونه (PP-20T-0.5n) و b: نمونه (PP-20T-1n) و c: نمونه (PP-20T-2n) و d: نمونه (PP-20T-3n)



- 6- Albano, C., et al., Application of different macrokinetic models to the isothermal crystallization of PP/talc blends. *Composite structures*, 2003. 62(3): p. 291-302.
- 7- Ersoy, O.G. and N. Nugay, A new approach to increase weld line strength of incompatible polymer blend composites: selective filler addition. *Polymer*, 2004. 45(4): p. 1243-1252.
- 8- DENG, Z.-w., et al., The Effects of Talc Particle Size on Properties and Coefficient of Thermal Expansion of PVC/Talc Composites [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2009. 4: p. 022.
- 9- Wiebking, H.E., The performance of ultrafine talc in rigid PVC. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 1996. 2(3): p. 187-189.
- 10- Koo, J.H., *Polymer nanocomposites*. 2006: McGraw-Hill Professional Pub.
- 11- Baer, D.R., P.E. Burrows, and A.A. El-Azab, Enhancing coating functionality using nanoscience and nanotechnology. *Progress in Organic Coatings*, 2003. 47(3): p. 342-356.
- 12- Capelle, H.A., Titania pigment surface modification for improved plastic dispersion. 2006.
- 13- Hong, C.H., et al., Preparation and mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites for automotive parts application. *Journal of applied polymer science*, 2005. 98(1): p. 427-433.
- 14- Shelesh Nezhad, K. and A. Taghizadeh, Shrinkage behavior and mechanical performances of injection molded polypropylene/talc composites. *Polymer Engineering & Science*, 2007. 47(12): p. 2124-2128.
- 15- Johnson, J.E., N. Bian, and C.P. Galloway, Modified pigments having improved dispersing properties. 2002, Google Patents.
- 16- Jolanki, R., L. Kanerva, and T. Estlander, Organic pigments in plastics can cause allergic contact dermatitis. *Acta dermato-venereologica. Supplementum*,

- نتایج آزمون کشش نشان داد که مدول کششی نمونه‌ها با افزایش مقدار نانوذره روند صعودی از خود نشان داده است. این روند در استحکام کششی نیز مشاهده شده است و بیانگر برهمکنش خوب ذرات نانو با ماتریس پلیمری می‌باشد.
- آزمون رنگ سنجی نشان داد که با افزایش مقدار نانو مقدار  $\Delta E$  نسبت به نمونه مرجع افزایش زیادی داشته است. این روند در مورد ذرات نانو به نسبت به ذرات میکرو بالاتر می‌باشد.
- نتایج پشت‌پوشی نشان داد که تأثیر نانودی‌اکسیدتیتانیم به دلیل نسبت سطح به حجم بالای آن بسیار بهتر از میکرودی‌اکسیدتیتانیم است.
- صرف‌نظر از مسائل اقتصادی، در درصدهای استفاده شده همواره نانودی‌اکسیدتیتانیم تأثیر بسیار بهتری بر خواص مکانیکی و نوری نمونه‌ها داشته است.
- نتایج آزمون SEM و EDXA به خوبی آزمون‌های خواص مکانیکی و همچنین ریخت‌شناسی نمونه‌ها را تأیید می‌کند.

### قدردانی

از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، برای حمایت هایشان از این طرح پژوهشی تشکر و قدردانی می‌شود.

### مراجع

- 1- Karger-Kocsis, J., *Polypropylene structure, blends and composites*. Vol. 2. 1995: Springer Science & Business Media.
- 2- Karian, H., *Handbook of polypropylene and polypropylene composites, revised and expanded*. 2003: CRC press.
- 3- Harper, C.A., *Handbook of plastics, elastomers, and composites*. Vol. 4. 2002: McGraw-Hill New York.
- 4- Miller, E., *Introduction to plastics and composites*. MECHANICAL ENGINEERING-NEW YORK AND BASEL-MARCEL DEKKER-, 1996.
- 5- Rybníkář, F., Orientation in composite of polypropylene and talc. *Journal of applied polymer science*, 1989. 38(8): p. 1479-1490.

1986. 134: p. 95-97.

17- Germinario, L.T. and P.P. Shang, Advances in nano thermal analysis of coatings. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008. 93(1): p. 207-211.

18- El-Dessouky, H.M. and C.A. Lawrence, Nanoparticles dispersion in processing functionalised PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites: distribution and properties. Journal of Nanoparticle Research, 2011. 13(3): p. 1115-1124.

19- Patton, T.C., Pigment handbook. 1973: Wiley.

20- Müller, A., Coloring of Plastics: Fundamentals-Colorants-Preparations. 2012: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.

21- چ. دوم. ed. مرادیان, س., اصول علم و تکنولوژی رنگ - 1374: کتابهای علمی فاند. 538.

22- Da Silva, A., et al., Mechanical and rheological properties of composites based on polyolefin and mineral additives. Polymer Testing, 2002. 21(1): p. 57-60.