Iranian Journal of Polymer Science and Technology Vol. 27, No. 5, 423-439 December 2014-January 2015 ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883

Effect of Mesoporous Silica and Hydroxyapatite Nanoparticles on the Tensile and Dynamic-Mechanical Thermal Properties of Polypropylene and Polypropylene Foam

Alireza Albooyeh* and Abdolhosien Fereidoon

Department of Mechanical Engineering, Semnan University, P.O. Box: 35195363, Semnan, Iran

Received: 25 January 2014, accepted: 9 August 2014

ABSTRACT

The main purpose of this paper is the experimental study on the tensile and dynamicmechanical thermal properties of polypropylene (PP) and polypropylene foam reinforced with mesoporous silica (MCM-41), hydroxyapatite (HA) and the composite of mesoporous silica and hydroxyapatite (MCM41-HA) nanoparticles. Nanocomposites and nanocomposite foams containing PP, maleic anhydride grafted polypropylene, different nanoparticles and chemical blowing agent (for foam samples) are mixed using the melt-compounding technique in a twin-screw extruder. The results of the tests show that at the same nanoparticles content, all the nanofillers cause better mechanical properties than neat PP and PP foam. Also, due to the porous structure of the foam samples, these samples have the higher damping characteristics and lower tensile properties than the solid samples. Because of higher rigidity and higher strength of HA nanoparticles, the greatest increase in modulus and tensile strength occurs by adding these nanoparticles to neat PP and PP foam. The highest damping factor is obtained by adding MCM-41-HA nanoparticles to PP and PP foam, because of the porous nature of the MCM-41 particles which were reinforced by HA particles. The results of differential scanning calorimetry show that the addition of different nanoparticles does not have any significant effect on crystallinity and melting behavior of PP. Scanning electron microscopy images show that the nanomaterials were fine and uniformly dispersed within the polymer matrix. Furthermore, the addition of different nanoparticles to PP foam causes to increase the cell density, to reduce the cell sizes and to improve the cell sizes distribution. In this respect, the lowest cell sizes and the highest cell density are created by adding HA and MCM41-HA nanopaticles to PP foams.

(*)To whom correspondence should be addressed. E-mail: a_albooyeh@sun.semnan.ac.ir

Keywords:

nanocomposite foam, tensile properties, dynamic-mechanical thermal properties, mesoporous silica, hydroxyapatite

اثر نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا و هیدروکسی آپاتیت بر خواص کششی و گرمایی مکانیکی – دینامیکی پلیپروپیلن و اسفنج پلیپروپیلن

عليرضا البويه*، عبدالحسين فريدون

سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی مکانیک، صندوق پستی ۳۵۱۹۵۳۶۳

دریافت: ۹۲/۱۱/۵، یذیرش: ۹۳/۵/۱۸

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیست و هفتم، شماره ۵. صفحه ۲۳۹-۲۳۳ . ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883

چکيده

واژههای کلیدی

اسفنج نانوکامپوزیتی، خواص کرمایی مکانیکی ـ دینامیکی، سیلیکای میانمتخلخل، هیدروکسیآپاتیت

هدف اصلی این مقاله، بررسی تجربی خواص کششی و گرمایی مکانیکی – دینامیکی پلیپروییلن و اسفنج پلیپروپیلن تقویت شده با نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا، هیدروکسی آپاتیت، کامپوزیت میانمتخلخل سیلیکا و هیدروکسی آیاتیت است. نانوکامیوزیتها و اسفنجهای نانوکامیوزیتی شامل یلی پروییلن، سازگارکننده پلی پروییلن، نانوذرات مختلف و اسفنجکننده شیمیایی (برای نمونههای اسفنجی) به روش اختلاط مذاب در اکسترودر دوپیچی با یکدیگر مخلوط شدند. نتایج حاصل از آزمون ها نشان داد، افزایش تمام نانو درات پرکننده با درصد وزنی یکسان، باعث بهبود خواص مکانیکی پلیپروپیلن خالص و اسفنج پلیپروپیلن میشود. همچنین، ساختار متخلخل نمونههای اسفنجی باعث میشود، این نمونهها، مشخصات میرایی بیشتر و خواص کششی کمتری نسبت به نمونههای جامد داشته باشند. به دلیل صلبیت و استحکام بسیار زیاد نانوذرات هیدروکسی آپاتیت، بیشترین افزایش مدول و استحکام کششی با افزودن این نانوذرات به پلی پروییلن خالص و اسفنج پلىپروپيلن اتفاق مىافند. بيشترين ضريب ميرايى با افزايش نانوذرات ميانمتخلخل سيليكا – هيدروكسى آپاتيت به پلى پروپيلن خالص و اسفنج آن حاصل مى شود كه به دليل ماهيت متخلخل ذرات میانمتخلخل سیلیکاست که با ذرات هیدروکسی آیاتیت تقویت شدهاند. نتایج آزمون DSC نشان داد، افزایش نانوذرات مختلف اثر بسزایی بر رفتار تبلور و ذوب پلیپروپیلن خالص ندارند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی حاکی از پراکنش خوب و همگن نانوذرات مختلف درون ماتريس پليمري است. افزودن نانوذرات مختلف به اسفنج پليپروييلن باعث افزايش چگالي سلول، کاهش اندازه و بهبود توزیع اندازه آنها نیز میشود. همچنین، کمترین اندازه سلول و بیشترین چگالی سلول با افزایش نانوذرات هیدروکسی آپاتیت و میانمتخلخل سیلیکا – هیدروکسی آپاتیت به اسفنج يلى يروييلن ايجاد مىشود.

> * مسئول مكاتبات، پيامنگار: a_albooyeh@sun.semnan.ac.ir

مقدمه

کاهش دامنه ارتعاشات در سازه ها، موضوع مهمی در طراحی مکانیکی به شمار می آید. معمولاً جاذب های ارتعاشی به شکل اسفنجی استفاده می شوند تا حفره های بسته موجود در ساختار آنها قدرت جذب ارتعاش را افزایش دهد. از طرفی، وجود حفره ها در ساختار جاذب، محل تمرکز تنش است و باعث آسیب دیدن آن هنگام اعمال بارهای کششی و ضربه ای می شود. بنابراین، مطالعه درباره مواد جدیدی که هم خواص مکانیکی مطلوب و هم میرایی زیادی داشته باشند، مورد توجه پژوه شگران قرار گرفته است [1].

در سالهای اخیر، پژوهشهای گستردهای روی نانوکامپوزیتهای آلی – معدنی انجام شده است که شامل نانوذرات معدنی و پلیمرهای آلی هستند. نانوذرات معدنی به مقدار قابل توجهی خواص مکانیکی، گرمایی، جذب ارتعاش و انرژی را در مقایسه با سایر نانوذرات بهبود می بخشند [۲،۳].

از نانوذرات معدنی که به طور گستر ده ای استفاده می شوند، نانو ذرات میان متخلخل سیلیکا (MCM-41) با آرایش شش ضلعی از کانال های یکنواخت هستند. این نانو ذرات با مشخصات منحصر به فرد نسبت به سایر نانو ذرات مشابه، با ابعاد حفره بزرگتر، توزیع باریک تر حفره ها و سطح ویژه بسیار زیاد (بیش از 2^{/2} ۲۰۰۰) می توانند باعث افزایش قابل توجه خواص مکانیکی و گرمایی ماتریس های پلیمری شوند [۶–۴]. کم بودن پایداری آب گرمایی (hydrothermal) مواد میان متخلخل سیلیکا به دلیل ناز ک بودن دیواره سلول ها، باعث تضعیف استحکام مکانیکی آنها می شود. از راه های افزایش ضخامت دیواره همکاران [۸۷] نشان دادند، ترکیب نانو ذرات مونت موریلونیت (MMT) با ذرات میان متخلخل سیلیکا باعث تقویت دیواره سلول ها می شود که همکاران [۲۸] نشان دادند، ترکیب نانو ذرات مونت موریلونیت (MMT) به کامپوزیت پلی پروپیلن – سیلیکای میان متخلخل به دنبال دارد. در افزایش قابل توجه خواص کششی و ضربه ای پلی پروپیلن را نسبت به کامپوزیت پلی پروپیلن – سیلیکای میان متخلخل به دنبال دارد. در

هیدروکسی آپاتیت جزء اصلی مواد معدنی استخوان است. بعضی از پژوهشگران، هیدروکسی آپاتیت را به دلیل داشتن سختی و استحکام زیاد و نسبت منظر زیاد بهعنوان جزء استحکام دهنده پلیمرها قرارداده و انواع مختلفی از کامپوزیت ها با خواص مکانیکی مناسب تولید کردند [۱۱–۹].

شایان ذکر است، با توجه به استحکام بسیار زیاد این نانوذرات میتوان، از آنها برای تقویت دیواره سلولی و بهبود خواص مکانیکی و گرمایی نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا استفاده کرد.

نیاز به سبککردن پلاستیکها برای برخی کاربردها نظیر ضربه گیرها،



شکل ۱- تصویر کلی از نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا با آرایش شش ضلعی.

جاذبهای ارتعاشی و عایقهای گرمایی و صوتی سبب شد تا اسفنجهایی از جنس پلاستیک تهیه شوند. امروزه اسفنجهای پلاستیکی مهم ترین اسفنجهای جامد به شمار می آیند [۱۲]. ترکیب نانو ذرات با اسفنجهای پلیمری باعث ایجاد دسته ای از مواد با نام اسفنجهای نانو کامپوزیتی پلیمری شده است. خواص مکانیکی اسفنجهای نانو کامپوزیتی به نوع نانو ذرات استفاده شده در آنها وابسته است، اما به طور کلی نانو ذرات باعث بهبود شکل شناسی سلول ها می شوند. در نتیجه، خواص گرمامکانیکی نهایی اسفنجها را افزایش می دهند [۱۳،۱۴].

Saiz-Arroyo و همکاران [۱۵] نشان دادند، نانو ذرات سیلیکا می توانند شکل شناسی سلولی اسفنج پلی اتیلن را با افزایش سرعت هسته زایی و به تعویق انداختن رشد سلول در مراحل اولیه فرایند اسفنجی شدن بهبود بخشند. نتایج پژوهش های انجام شده توسط زکیان و همکاران [۱۶] نشان داد، افزایش نانو ذرات سیلیکا می تواند باعث کاهش ابعاد سلول، افزایش چگالی سلول و بهبود شکل شناسی اسفنج پلی استیرن شود.

آزمون گرمایی مکانیکی – دینامیکی ابزاری مفید برای اندازه گیری خواص نانوکامپوزیتها در حالت جامد در شرایط دینامیکی (اعمال بارهای متناوب) به عنوان تابعی از دما و بسامد است. مطالعات گستردهای برای بررسی خواص گرمایی مکانیکی – دینامیکی نانوکامپوزیتها انجام شده است. کرمیپور و همکاران [۱۷] خواص گرمایی مکانیکی – دینامیکی نانوکامپوزیتهای پلی پروپیلن – دOaCO را مطالعه کردهاند. Mang و همکاران [۱۸] خواص گرمایی مکانیکی – دینامیکی لاستیک طبیعی تقویت شده با نانوذرات میان متخلخل سیلیکا را بررسی کردند. آنها نشان دادند، خواص گفته شده با افزایش نانوذرات به ماتریس، بهبود مییابد. خواص گرمایی مکانیکی – دینامیکی پلیمرهای مختلف تقویت شده با نانوذرات هیدروکسی آپاتیت نیز بررسی شده است [۱۹،۲۰]. در این پژوهش، خواص کششی و گرمایی مکانیکی – دینامیکی

در این پژوهش، حواص کششی و کرمایی مکایکی - دینامیکی نانوکامپوزیتها و اسفنجهای نانوکامپوزیتی پلیپروپیلن تقویتشده

با نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا، هیدروکسی آپاتیت و ترکیب میانمتخلخل سیلیکا – هیدروکسی آپاتیت بررسی شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی برای ارزیابی شکل شناسی و نحوه پراکنش نانوذرات در ماتریس و نیز برای محاسبه ابعاد، چگالی و نحوه توزیع سلولهای نمونههای اسفنجی استفاده شدهاند. خواص گرمایی مکانیکی – دینامیکی تمام نانوکامپوزیتهای استفاده شده، خواص گرمایی و بلورینگی هیبرید نانوکامپوزیتی نانوکامپوزیتی و خواص گرمایی و بلورینگی هیبرید نانوکامپوزیتی پلی پروپیلن – سیلیکای میانمتخلخل – هیدروکسی آپاتیت برای اولین بار بررسی شدهاند.

تجربى

مواد

از هوموپلیمر پلیپروپیلن با نام تجاری 570P محصول شرکت پتروشیمی Sabic عربستان استفاده شد. بنا بر گزارش کارخانه، این محصول دارای شاخص جریان مذاب ۸ g/10min (براساس استاندارد A۰۵ kg/m³ در دمای ۲۳۰°C و بار ۲/۱۶ kg و چگالی ۹۰۵ kg/m³ بوده و برای تولید محصولات گوناگون به روش قالب گیری تزریقی مناسب است.

نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا، هیدروکسی آپاتیت و ترکیب سیلیکای میانمتخلخل – هیدروکسی آپاتیت از شرکت نانونافذ ایران تهیه شدند. مشخصات نانوذرات استفاده شده در جدول ۱ آمده است. همچنین، از پلی پروپیلن پیوندخورده با مالئیک انیدرید (PP-g-MA) تولید شرکت کرانگین ایران با ٪/۱ مالئیک انیدرید و شاخص جریان مذاب r g/10min بهعنوان سازگارکننده و تقویتکننده پیوند سطح مشترک بین پلی پروپیلن و نانوذرات استفاده شد. عامل دمش شیمیایی آزودی کربوکسامید ($_{2}H_{4}N_{4}O_{2}$)، (یدسنجی ٪۸۹) محصول Merck آلمان با چگالی 1/۸۷ و دمای تجزیه ۲۵۵۲–۲۰۰ بهکار گرفته شد. همچنین، نحوه تجزیه عامل اسفنج کننده به شکل گرمازا بود.

جدول ۱- مشخصات نانوذرات استفاده شده.

دستگاهها و روشها

تهیه نانو کامپوزیتها و اسفنجهای نانو کامپوزیتی

برای آمادهسازی نانوکامپوزیتها، ابتدا پلیپروپیلن، سازگارکننده پلیپروپیلن و نانوذرات مختلف در کوره خلأ بهمدت ۱۲ در دمای ۵۰۰۲ خشک شدند تا رطوبت احتمالی در سطوح آنها از بین برود. کوره خلأ استفاده شده ساخت شرکت Carbolite انگلستان بود.

عليرضا آلبويه، عبدالحسين فريدون

اختلاط گرانولها در تولید نمونههای پلیپروپیلن خالص، اسفنج پلیپروپیلن و نانوکامپوزیتهای آن، به روش مذاب در اکسترودر دوپیچی نوع DSE 25 ساخت شرکت Brabender با قطر پیچ T۵ mm و نسبت طول به قطر (L/D) ۴۰ انجام شد. سرعت پیچ برابر ۱۰۰ rpm و دمای اکسترودر از محل تغذیه تا قالب به ترتیب روی ۱۷۰، ۱۸۰، ۱۹۰، ۱۷۰ و C° ۱۶۰ تنظیم شد [۲۱]. ترکیبات به دست آمده با آسیاب نوع چکشی ساخت شرکت Wieser آلمان به شکل گرانول درآمدند. سیس نمونه ها طبق استاندارد، برای انجام آزمون کشش تکمحوری تزریق شدند (با استفاده از ماشین قالبگیری تزریقی اصلانیان، نوع EM89 ساخت ایران). دمای نازل تزریق بین C°۲۰۰ تا C°۲۰۰، دمای قالب برابر با ۲۵°C و فشار تزریق برابر با ۱۳۵ bar تنظیم شد. آمادهسازی نمونهها برای انجام آزمون گرمایی مکانیکی - دینامیکی با پرس هیدرولیکی داغ نوع MP-S ساخت شرکت Toyoseki انجام شد. دمای پرس C°۲۲۰ و مدت زمان انجام پرس ۱۰ min بود. پلی پروییلن خالص نیز با شرایط مشابه برای مقایسه خواص، بهعنوان نمونه شاهد تولید شد. عنوان اختصاری، مواد استفاده شده و درصد وزنی اجزای نمونه های مختلف در جدول ۲ آمده است.

خواص گرمایی

رفتارهای تبلور و ذوب نمونههای نانوکامپوزیتی و پلیپروپیلن خالص با گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) نوع PL-DSC ساخت شرکت Polymer Laboratories انگلستان بررسی شد. کالیبرهکردن دستگاه با ایندیم و نقره و اندازه گیریها در جو نیتروژن با سرعت جریان M mg انجام شد. مقدار تقریباً M m از هر نمونه در گستره دمایی ۲۵۰۲ تا ۲۳۰۰۲ با سرعت گرمادهی ۲۰۰۲ گرم و

دمای ذوب (C°)	چگالی (g/cm ³)	قطر حفرہ (nm)	حجم حفره ویژه (cm³/g)	سطح ویژہ (m²/g)	نانوذرات
187.	٢/١	٣/١	• /٨۴	۱۰۸۱	سيليكاي ميانمتخلخل
120.	٣/•۵	-	_	۵۳	هيدروكسيآپاتيت
181.	۲/۵	٩/٧١	•/%	۲۸.	سیلیکای میانمتخلخل – ہیدروکسیآپاتیت

*

عليرضا آلبويه، عبدالحسين فريدون

اسفنج کننده (./wt)	سازگارکننده (wť/.)	نانوذرات (./wt)	پلىپروپيلن (./wt)	مواد مصرفي	نمونه
•	•	*	1	پلىپروپيلن خالص	الف
•	٣	٣	٩۴	پلىپروپيلن - سيليكاي ميانمتخلخل - سازگاركنندە	ب
•	٣	٣	94	پلیپروپیلن – ہیدروکسیآپاتیت – سازگارکنندہ	ج
•	٣	٣	94	پلىپروپيلن – سيليكاى ميانمتخلخل – ھيدروكسى آپاتيت – سازگاركننده	د
١	•	•	٩٩	پلىپروپيلن – اسفنجكنندە	٥
١	٣	٣	٩٣	پلیپروپیلن -سیلیکای میانمتخلخل - سازگارکننده -اسفنجکننده	و
١	٣	٣	٩٣	پلىپروپيلن – ھيدروكسىآپاتيت – سازگاركنندە – اسفنجكنندە	ز
١	٣	٣	٩٣	پلىپروپيلن – سيليكاى ميانمتخلخل – ھيدروكسىآپاتيت –	5
				سازگارکننده – اسفنجکننده	

جدول ۲- مواد استفاده شده و درصد وزنی اجزای نمونههای مختلف تهیه شده.

بهمدت ۵ min ۵ نگه داشته شد تا تاریخچه گرمایی و تنشهای پس ماند بهوجود آمده طی فرایند از بین برود. سپس، نمونهها با همان سرعت تا دمای ۲۵°۵۵ سرد و مجدداً بهمدت ۵ min ۵ در این دما قرار داده شدند. درنهایت، گرمایش نمونهها از ۲۵°۲ تا 2°°۲۲ با همان سرعت انجام شد. دمانگاشتهای تبلور و ذوب به ترتیب از مراحل سرمایش و گرمایش دوم بهدست آمد. دمای ذوب ($_{\rm m}$) و دمای تبلور ($_{\rm r}$) از دمانگاشتهای DSC معین شدند. درصد تبلور ($_{\rm x}$) نیز با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد:

$$X_{c}(\%) = \frac{\Delta H_{m}}{W_{pp}\Delta H_{m}^{0}} \times 100$$
⁽¹⁾

در این معادله، ΔH_m آنتالپی ذوب نمونه و ΔH_m آنتالپی ذوب نمونه ۱۰۰٪ بلوری پلیپروپیلن است که برابر J/g ۲۰۹ درنظر گرفته شد [۲۲]. همچنین، W_{pp} جزء وزنی پلیپروپیلن در ترکیب است.

آزمون کشش

آزمون کشش برای بررسی مدول کشسانی و استحکام کششی نمونهها و مقایسه آنها با نتایج حاصل از آزمون گرمایی مکانیکی – دینامیکی انجام شد. برای آزمون کشش از نمونههای دمبلی شکل با سطح مقطع ۳۲ mm ۲۰×۲۰ براساس استاندارد ASTM D638 استفاده شد. این آزمون با سرعت GOTECH با دستگاه GOTECH نوع 2000 نوع در دمای محیط انجام شد. برای کاهش خطای فردی و آزمون در استخراج نتایج نهایی هر نمونه، آزمون روی پنج نمونه انجام و میانگین نتایج مربوط استخراج شدند.

تجزیه گرمایی مکانیکی - دینامیکی (DMTA)

تجزیه گرمایی مکانیکی – دینامیکی روی نمونه های مستطیلی با طول ۲۰۰ عرض ۱۱ mm و ضخامت ۱۳ m با استفاده از دستگاه Tritec 2000 ساخت شرکت Triton Technology انگلستان طبق استاندارد ASTM D4065 انجام شد. این آزمون در بسامد Hz و در حالت خمش سهنقطه ای و در محدوده دمایی C°۲۱- تا C°۰۶ با سرعت گرمادهی ۳۰۰(سند، وی پنج نمونه آزمایشگاهی اجرا شده و میانگین نتایج محاسبه شد. مقادیر مدول ذخیره یا مقدار انرژی کشسانی و برگشت پذیر ('E)، مدول اتلاف یا مقدار انرژی تلف شده ("E)، ضریب میرایی یا نسبت انرژی تلف شده به بیشینه انرژی ذخیره شده ((T)) و دمای انتقال شیشه ای (T) برای نمونه های مختلف به دست آمدند.

خواص شكلشناسي

برای بررسی ساختار تخلخلهای نانوذرات میانمتخلخلسیلیکا و هیدروکسی آپاتیت و نحوه قرارگرفتن آنها در کنار یکدیگر، از میکروسکوپ الکترونی عبوری نوع CM20 ساخت شرکت Philips استفاده شد. برای بررسی شکل شناسی سطح شکست و تعیین مشخصات ساختاری اسفنجها، تصاویر حاصل از میکروسکوپی الکترونی پویشی نوع VEGA ساخت شرکت TESCAN کشور چک به کار گرفته شد. پیش از تصویربرداری، ابتدا نمونهها در نیتروژن مایع شکسته شده و سپس برای جلوگیری از تجمع الکترونی و ایجاد پالسهای زائد و نیز افزایش رسانایی الکترونی، سطح شکست نمونهها با طلا در دستگاه پوشش دهی طلای نوع 450-kk ساخت شرکت Emitech ی

محاسبه چگالی نمونهها

چگالی نمونههای مختلف براساس روش جابهجایی- آب ارشمیدس (استاندارد ASTM D792) محاسبه شد. ترازوی نوع GE-200 ساخت شرکت A & D ژاپن با دقت ۱ mg بهکار گرفته شد.

محاسبه چگالی سلول اسفنجها

برای تعیین چگالی سلول، نمونههای اسفنجی بهمدت min در نیتروژن مایع غوطهور شده و سپس شکسته شدند. سطوح شکسته شده با طلا پوشش داده شدند. درنهایت، به کمک میکروسکوپ الکترونی پویشی با بزرگنمایی ۴۰۰ برابر و ولتاژ ۱۵ kV از سطح مقطع عرضی نمونهها عکسبرداری شد. چگالی سلولها با شمارش تعداد سلولهای موجود در یک عکس از معادله (۲) معین شد [۱۳]:

$$N_{0} = \left[\frac{NM^{2}}{A}\right]^{3/2} \left[\frac{\rho}{\rho_{f}}\right]$$
(Y)

در این معادله، _N₀ چگالی سلول در واحد حجم، A مساحت تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی، N تعداد سلولهای شمارش شده در مساحت A، M بزرگنمایی تصویر میکروسکوپی الکترونی پویشی، مساحت 4، M بزرگنمایی تصویر میکروسکوپی الکترونی پویشی، میاد متوسط سلولها نیز با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی و با نرمافزار پردازش تصویر Image I معین شد.

نتايج و بحث

خواص گرمایی

شکلهای ۲ و ۳ به ترتیب دمانگاشتهای سرمایش و گرمایش نمونههای (الف) تا (د) را نشان می دهند. مقادیر دمای ذوب، دمای تبلور و درصد تبلور نانوکامپوزیتهای مختلف و پلی پروپیلن خالص در جدول ۳ آمده است. نتایج به دست آمده از آزمون DSC نشان می دهد، به طورکلی افزایش نانوذرات مختلف اثر بسزایی بر رفتار تبلور و را تغییر نمی دهد. با افزودن تمام نانوذرات به ماتریس پلی پروپیلن خالص دمای تبلور افزایش می یابد که بیشترین افزایش دمای تبلور مربوط به نانوذرات معدنی جامد در ترکیب، به تعویق افتاده و این موضوع موجب افزایش ابعاد بلورها می شود و دمای تبلور را افزایش می دهد [۳۳].



عليرضا آلبويه، عبدالحسين فريدون

شکل ۲- دمانگاشتهای سرمایش نمونههای الف تا د.

نسبت به پلیپروپیلن، نمونههای نانوکامپوزیتی دمای ذوب و مقاومت گرمایی بیشتری نسبت به پلیپروپیلن خالص دارند [۲۴]. افزون بر این، بیشتربودن دمای ذوب ذرات هیدروکسی آپاتیت نسبت به سایر نانوذرات باعث می شود که نمونه (ج) بیشترین دمای ذوب را داشته باشد.

با افزایش نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا به پلیپروپیلن، درصد تبلور آن به مقدار ٪/۶۹/ افزایش مییابد. در حالی که درصد تبلور پلیپروپیلن خالص با افزودن نانوذرات هیدروکسیآپاتیت و میانمتخلخل سیلیکا – هیدروکسیآپاتیت به ترتیب ۲/۰۸ و ٪/۴۶/ کاهش مییابد. اثر نانوذرات بر تبلور پلیپروپیلن خالص از دو دیدگاه قابل بررسی است. از یک سو، این ذرات بهعنوان عوامل هستهزا برای پلیپروپیلن خالص عمل میکنند و باعث سرعت بخشیدن به فرایند تبلور پلیپروپیلن میشوند. از سوی دیگر، بهبود تعامل بین



ِ نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا و هیدروکسیآپاتیت بر خواص کششی و گرمایی مکانیک

-	-		
درصد تبلور	دماي تبلور	دمای ذوب	
(/.)	(°C)	(°C)	ىمونە
۴۳/۲	119/7	181/8	الف
43/0	119/3	187/1	ب
۴۳	111/9	183/4	ج
۴۲/۳	114/1	187/1	د

جدول ۳- دمای ذوب، دمای تبلور و درصد تبلور نمونههای مختلف.

ماتریس و نانوذرات که با گرهخوردگی و پخش داخلی ایجاد شده، ممکن است، باعث محدودکردن تحرک زنجیر پلی پروپیلن خالص شود و تبلور را کاهش دهد. نتایج گفته شده در حقیقت منعکسکننده تضاد و رقابت بین دو دلیل گفته شده برای نانوذرات مختلف است [۲۲].

افزایش تبلور ایجاد شده به وسیله نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا، در اثر فعالیت هستهزایی این ذرات در ماتریس پلیپروپیلن است. از طرفی، ماهیت متخلخل ذرات میانمتخلخل سیلیکا باعث میشود که زنجیرهای پلیپروپیلن درون حفرههای آن گسترش یابد و ضمن ایجاد تعامل قوی بین ماتریس و نانوذرات، کاهش تحرک زنجیر پلیمری اتفاق نیفتد. نتایج بهدستآمده با مطالعه انجام شده توسط Wang و همکاران [۲۲] همخوانی دارد. در این پژوهش نشان داده شد، افزایش نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا به ماتریس پلیپروپیلن باعث افزایش دمای ذوب (به مقدار ۲۰/۱۰)، دمای تبلور (به مقدار ۷°C) و درصد بلورینگی (به مقدار ۲/۰۷۰)، میشود.

وجود نانوذرات هیدروکسی آپاتیت در ماتریس پلی پروپیلن مانع از رشد بلورها در پلیمر شده و تبلور پلی پروپیلن را کاهش می دهد. زیرا، نانوذرات بسیار صلب و سخت هیدروکسی آپاتیت با ایجاد تعاملی قوی با ماتریس پلی پروپیلن باعث کاهش تحرک زنجیر پلیمری شده و تبلور را کاهش می دهند. نتایج به دست آمده منطبق بر پژوهش های انجام شده در مراجع [۱۱–۹] است. در این مطالعات نشان داده شده است، افزایش ذرات هیدروکسی آپاتیت موجب افزایش دمای ذوب و دمای تبلور و کاهش تبلور ماتریس های پلیمری پلی پروپیلن، پلی اتیلن و پلی (کاپرولاکتون فومارات) می شود.

نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا – هیدروکسی آپاتیت تقریباً اثری بر تبلور پلیپروپیلن خالص ندارند. از یک طرف، وجود ذرات میانمتخلخل سیلیکا باعث افزایش تبلور و از طرف دیگر وجود ذرات هیدروکسی آپاتیت در ترکیب این نانوذرات موجب کاهش تبلور هیبرید نانوکامپوزیتی پلیپروپیلن – میانمتخلخل سیلیکا – هیدروکسی آپاتیت نسبت به پلیپروپیلن خالص میشود. درنهایت، کاهش بسیار اندکی در تبلور نمونه (د) نسبت به نمونه (الف) اتفاق میافتد.

چگالی

چگالی نمونههای مختلف در جدول ۴ آمده است. مقادیر بهدست آمده نشان میدهد، چگالی نمونههای اسفنجی از نمونههای جامد آن به دلیل حفرههای ایجاد شده در ساختار اسفنجها با عامل اسفنج کننده، كمتر است. این موضوع باعث بهینهسازی خواص پلیمر نسبت به وزن آن شده و کاهش وزن پلیمر در ترکیب نهایی موجب صرفهجویی اقتصادی می شود [۱۳،۱۶]. از طرف دیگر، با توجه به بیشتربودن چگالی نانوذرات نسبت به پلیپروپیلن خالص، افزودن نانوذرات به پلیپروپیلن و اسفنج آن باعث افزایش چگالی آنها میشود. چگالی نمونه های نانو کامپوزیتی (ب)، (ج) و (د) بهترتیب ۶/۱۸، ۱/۳۲ و ./۳/۵۳ بیشتر از پلیپروپیلن خالص است. اما درباره نمونههای اسفنجی افزایش چگالی بیشتر است، بهطوری که نمونههای اسفنج نانوكامپوزيتي (و)، (ز) و (ح) نسبت به اسفنج پليپروپيلن بهترتيب ۲۴/۸۷، ۳۴/۸۷ و ٪۲۴/۸۷ افزایش چگالی دارند. افزایش نانوذرات به اسفنجهای پلیمری موجب افزایش گرانروی مذاب شده و مقاومت نسبت به رشد سلول را افزایش میدهد. با کاهش سرعت رشد سلولها در طول فرایند اسفنجشدن، اندازه متوسط سلولها کم شده و درنتيجه چگالي اسفنجهاي نانوكاميوزيتي افزايش مي يابد [۱۳،۱۶].

اثر تبلور بر چگالی

با افزایش تبلور، زنجیرهای پلیمری در کنار یکدیگر چیدمان مرتبتری پیدا میکنند و این موضوع باعث میشود که تعداد بیشتری از زنجیرها کنار یکدیگر قرار گرفته و چگالی افزایش یابد [۱۵]. از آنجا که طبق نتایج بهدستآمده نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا باعث افزایش تبلور پلیپروپیلن میشوند، چگالی نمونه (ب) از نمونه (الف) بیشتر است. همچنین، با وجود کاهش تبلور ناشی از افزایش نانوذرات

جدول ۴- چگالی نمونههای مختلف.

چگالی (kg/m³)	نمونه
٩٠۵	الف
981 ± 11	ب
$91V\pm \Lambda$	5
۹۳۷ \pm ۱۰	د
$\bigstar \flat \flat \star \lor$	٥
$k \wedge k \mp d$	و
$\texttt{DDT} \pm \texttt{1} \boldsymbol{\cdot}$	j
Δ) Y \pm A	5

هیدروکسی آپاتیت و میانمتخلخل سیلیکا – هیدروکسی آپاتیت چگالی نمونههای (ج) و (د) از پلی پروپیلن خالص بیشتر است. دلیل اصلی این موضوع را می توان به وجود ذرات بسیار صلب هیدروکسی آپاتیت با چگالی زیاد نسبت داد که نه فقط اثر منفی کاهش تبلور بر چگالی را از بین می برند، بلکه باعث افزایش چگالی نمونههای گفته شده نیز می شوند.

خواص کششی

در جدول ۵ خواص کششی نمونهها شامل استحکام کششی، مدول کششی و ازدیاد طول تا پارگی نشان داده شده است. همچنین، در شکلهای ۴ تا ۶ خواص کششی نمونههای مختلف همراه با حدود خطا و مقادیر متوسط برای مقایسه بهتر، نشان داده شدهاند. شکل ۴ نشان میدهد، استحکام کششی نانوکامپوزیتهای (ب)، (ج) و هیبرید نانوكامپوزيتي (د) به ترتيب ۶/۴۷، ۲۶/۵۷ و ٪۲۲/۸۵ نسبت به نمونه (الف) يعنى پلىپروپيلن خالص بيشتر است. همانطور كه در شكل ۵ مشاهده می شود، افزایش مدول کششی نسبت به پلی پروپیلن خالص، برای نمونه (ب) ٪۷/۶۹، برای نمونه (ج) ٪۳۰/۷۷ و برای نمونه (د) ./۲۳/۰۸ است. بنابراین، بیشترین افزایش استحکام و مدول کششی پلىپروپيلن خالص مربوط به نانوذرات هيدروكسي آپاتيت است. اين موضوع با توجه به صلبیت بسیار زیاد، نسبت منظر زیاد و به هم پیوستگی مكانيكي بسيار خوب اين نانوذرات ايجاد مي شود [٢،٩،١١]. از طرفی، صلبیت زیاد نانوذرات هیدروکسی آپاتیت باعث ایجاد همبستگی قوی با ماتریس پلیپروپیلن شده و درهمگیری مکانیکی اتفاق میافتد و همین موضوع افزایش قابل توجه خواص کششی را به دنبال دارد.

بهبود خواص کششی در نمونه (ب)، از ساختار متخلخل نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا ناشی میشود. ساختار سهبعدی سیلیکا باعث

ازدیاد طول تا پارگی (٪)	مدول کششی (MPa)	استحکام کششی (MPa)	نمونه
$\rm A/Mt\pm 7/47$	$17 \pm 79/4$	$VV/\Lambda \mathcal{P} \pm \cdot/\mathcal{P} \Delta$	الف
$\textrm{Va/Aa}\pm\textrm{V/Aa}$	14± 31/9	$*\cdot/$ $ml \pm \cdot/$ $\vee\cdot$	ب
71/11 ± •/4٣	$1 \vee \cdot \cdot \pm \vee 4 / 7$	41/91 ± •/14	ج
11/40 \pm ./41	۱۶۰۰ \pm ۳۸/۷	$49/01 \pm \cdot/10$	د
$19/\Lambda \Delta\pm\boldsymbol{\cdot}/\mathrm{M}\Delta$	$\Lambda \Delta \cdot \pm 1/\Delta$	٣•/11±•/۵٢	٥
$17/1 \Lambda \pm \cdot/79$	1.0. \pm 74/m	$\gamma\gamma\gamma/1 V \pm \cdot/2 \cdot$	و
$11/40 \pm \cdot/14$	$11\pm$ TD/V	$\mathrm{VO/ST}\pm \mathrm{1/SV}$	ز
$17/VT \pm \cdot/T1$	1 • • • ± 74/7	۳۴/V•±•/۶۱	5

جدول ۵- خواص كششى نمونه هاى مختلف.



عليرضا آلبويه، عبدالحسين فريدون

شکل ۴- استحکام کششی نمونههای مختلف.

ایجاد شبکه صلب غیرآلی برای بهبود استحکام و مدول کششی می شود [۴،۱۸]. بهعبارت دیگر، خواص منحصر بهفرد نانوذرات میان متخلخل سیلیکا شامل اندازه حفره خوب، توزیع باریک حفره ها و سطح ویژه بسیار زیاد باعث جذب ماتریس پلیمری در سطح آنها شده و پیوند بین ماتریس پلیمری و نانوذرات تقویت کننده قوی تر می شود، در نتیجه خواص کششی بهبود می یابد [۵،۵]. اما از طرف دیگر، نازک بودن دیواره حفره های نانوذرات میان متخلخل سیلیکا باعث تخریب سریع تر آنها هنگام اعمال بارهای کششی در مقایسه با نانوذرات هیدروکسی آپاتیت شده و به همین دلیل خواص کششی نمونه (ب) از نمونه (ج) کمتر است.

نتایج به دست آمده نشان می دهد، ترکیب نانوذرات هیدروکسی آپاتیت و میان متخلخل سیلیکا، خواص کششی پلی پروپیلن را بهتر از نانوذرات میان متخلخل سیلیکا بهبود می بخشد. بدین سبب که افزایش نانوذرات هیدروکسی آپاتیت دیواره حفره های ذرات میان متخلخل سیلیکا



مجله علمی ـ پژوهشی، علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیست و هفتم، شماره ۵، آذر – دی ۱۳۹۳



شکل ۶- ازدیاد طول تا پارگی نمونهها.

را تقویت میکند. بنابراین حفرهها، زیر بارگذاری کششی دیرتر تخریب میشوند و خواص کششی بهبود مییابد. از اینرو، خواص کششی هیبرید نانوکامپوزیتی پلیپروپیلن – سیلیکای میانمتخلخل – هیدروکسی آپاتیت از نانوکامپوزیت پلیپروپیلن میانمتخلخل سیلیکا بیشتر است. نتایج بهدست آمده با نتایج سایر پژوهشگران [۸۸] در توافق است.

شکل ۶ نشان میدهد، افزایش نانوذرات مختلف به پلی پروپیلن خالص باعث كاهش درصد ازدياد طول تا پارگی می شود. كاهش ازدیاد طول تا پارگی در نانوکامپوزیتهای پلیمری نسبت به پلیمرهای خالص متداول است [۲۵]. درواقع، افزایش نانوذرات به ماتریس پلیمری باعث کاهش تغییرشکل ماتریس در مقابل افزایش استحکام مکانیکی آن میشود. به عبارت دیگر، کاهش ازدیاد طول تا پارگی منجر به پیوند بهتر بین نانوذرات پرکننده با ماتریس پلیمری میشود که این موضوع کاهش تحرک زنجیر پلیمری و سختتر و سفت ترشدن نانو کامپوزیت را به دنبال دارد [۲۶]. برای نمونه (ب) کاهش ازدیاد طول تا پارگی در مقایسه با سایر نانوکامپوزیتها کمتر است. ساختار سەبعدى متخلخل سيليكا باعث ايجاد شبكەاي مىشود که بارهای اعمال شده می توانند در طول آن ذخیره شوند. بنابراین ازدیاد طول تا پارگی، کاهش کمتری نسبت به پلیپروپیلن خالص دارد [۴]. از سوی دیگر، ماهیت متخلخل نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا باعث می شود تا زنجیر پلیمری در منافذ با ابعاد نانو، در طول کانالها تا دهانه گسترش یابد و با وجود تعامل قوی بین ماتریس و تقویتکننده، کاهش تحرک زنجیر پلیمری محسوسی در این ترکیب اتفاق نیفتد. این موضوع دلیلی بر کاهش اندک ازدیاد طول تا پارگی نمونه (ب) نسبت به پلیپروپیلن خالص است. نتایج بهدست آمده توسط ساير پژوهشگران نيز گزارش شده است [۴،۱۸].

همان طور که در شکل های ۴ تا ۶ نشان داده شده است، اسفنجی کردن نمونهها، خواص کششی آنها را بهشدت کاهش میدهد. با توجه به کاهش چگالی نمونههای اسفنجی در اثر حفرههای ایجاد شده در ساختار آنها، که پیشتر بررسی شد، این نمونهها خواص کششی ضعیف تری نسبت به نمونه های جامد (اسفنج نشده) دارند [۱۵]. نتیجه مهم دیگر این است که تنش نهایی اسفنجهای نانوکامپوزیتی (و)، (ز) و (ح) از اسفنج پلیپروپیلن بیشتر و ازدیاد طول تا پارگی آنها كمتر است. توليد حفرهها، همواره استحكام را به دليل كمشدن مقدار تحمل بار، کاهش میدهد. با وجود این، در اسفنجهای نانوکامپوزیتی بیشتر بار یا نیرو به وسیله نانوذرات تحمل می شود و وظیفه ماتریس انتقال نيرو و محافظت نانوذرات از محيط است. بنابراين، خواص کششی اسفنجهای نانوکامپوزیتی نسبت به اسفنج پلیپروپیلن بیشتر است [۲۷]. همچنین، ناحیه اطراف حفرههای موجود در اسفنجها محل تمركز تنش است و افزايش نانوذرات باعث افزايش ضخامت ديواره حفرهها مي شود و مي تواند به ويژه در اين منطقه، به انتقال تنش و بهبود استحکام و مدول کششی کمک کند [۲۷].

افزایش مدول کششی اسفنجهای تقویت شده با نانوذرات، قابلیت حفرهها را برای تغییرشکل و کشیدگی در جهت تنش کششی اعمال شده کاهش می دهد. این موضوع تمرکز تنش نسبتاً زیادی را در اسفنجهای تحت بارگذاری کششی ایجاد می کند و باعث کاهش ازدیاد طول تا پارگی در این نمونهها می شود. به عبارت دیگر، برای دستیابی به بیشترین استحکام کششی نهایی، حفرهها باید در طول محوری که نیرو به آن اعمال می شود، تغییر شکل دهند. این کار، شعاع انحنا را در طول محور متقاطع (عرضی) بر محور اعمال نیرو افزایش داده و تمرکز تنش را کاهش می دهد [۲۷]. این موضوع در شکل ۷ به طور کلی نشان داده شده است. شکل ۷–الف اسفنج پیش از تغییر شکل و شکل ۷–ب اسفنج پس از بارگذاری و تغییر شکل را زیر تنش کششی نشان می دهد.

اثر تبلور بر خواص کششی

کاهش تبلور اثری منفی بر خواص مکانیکی می گذارد. از اینرو، نانوکامپوزیت با درجه تبلور بیشتر به ترکیب قوی تر و سفت تر منجر می شود [۹]. با توجه به اثر اندک نانوذرات مختلف بر تبلور پلی پروپیلن خالص انتظار می رود، تبلور اثر قابل ملاحظهای بر خواص کششی نمونهها نداشته باشد. با وجود این، دلایل افزایش استحکام و مدول کششی نمونه (ب) نسبت به پلی پروپیلن خالص را می توان به افزایش تبلور ایجاد شده به وسیله ذرات میان متخلخل سیلیکا در ترکیب مربوط نسبت داد [۲۲]. در نمونههای (ج) و (د) با وجود



شکل ۷- طرح کلی دوبعدی تغییرشکل حبابهای موجود در اسفنج: (الف) بدون تنش و (ب) با تنش کششی.

کاهش تبلور ایجاد شده در اثر افزایش نانوذرات هیدروکسی آپاتیت و میان متخلخل سیلیکا-هیدروکسی آپاتیت، مشاهده می شود، این دو نمونه بیشترین خواص کششی را دارند. صلبیت بسیار زیاد و به هم پیوستگی مکانیکی بسیار خوب نانوذرات هیدروکسی آپاتیت از یک طرف و تعامل قوی بین نانوذرات گفته شده و ماتریس پلی پروپیلن از طرف دیگر موجب می شود، اثر منفی کاهش تبلور بر خواص کششی این نمونه ها قابل چشم پوشی باشد. این نتیجه در نانوذرات هیدروکسی آپاتیت موافق با نتایج در مرجع ۹ است.

تجزیه گرمایی مکانیکی - دینامیکی

شکل ۸ اثر افزایش نانوذرات مختلف بر مدول ذخیره ('E) پلی پروپیلن خالص و اسفنج پلی پروپیلن را در محدوده دمایی ۲۵۰۵ – تا ۲۰۰° نشان می دهد. همان طور که در این شکل نشان داده شده است، با افزایش دما به سمت دمای ذوب و در پی آن افزایش تحرک زنجیر پلیمری، مدول ذخیره تمام نانوکامپوزیتها به شدت کاهش می یابد و به سمت مدول پلی پروپیلن خالص میل می کند. این کاهش مدول ذخیره معمولاً برای گرمانرمهای نیمه بلوری مانند پلی پروپیلن اتفاق می افتد [۱۷]. البته این موضوع در نانواسفنجها نیز برقرار است و با افزایش دما، مدول ذخیره آنها نیز به سمت مدول ذخیره اسفنج پلی پروپیلن میل می کند. این پدیده نشان می دهد، در دماهای زیاد، مدول ذخیره نانوکامپوزیتها و نانواسفنجها از مدول ذاتی پلیمر پیروی می کند. این نتیجه توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است [۲۸،۲۹].

همان طور که در شکل ۸ نشان داده شده است، با افزایش نانوذرات به ماتریس پلیمری، مدول ذخیره پلیپروپیلن و اسفنج پلیپروپیلن افزایش مییابد. بدین دلیل که اثر سفتکنندگی ذرات تقویتکننده، به مقدار قابل توجهی بخش گرانرو یا چسبناک پلیمر را کاهش داده و با محدودکردن جریان پلیمری باعث سخت ترشدن نانوکامپوزیت می شود [۳۰]. این گرایش متناظر با مدول کشسانی ارائه شده از آزمون

کشش است (شکل ۴). نکته قابل توجه دیگر اینکه در نانوکامپوزیتها و اسفنجهای نانوکامپوزیتی مدول ذخیره تابعی از جنس نانوذرات نیز است. بدین ترتیب، مدول ذخیره نمونه (ج) در نانوکامپوزیتها و نمونه (ز) در نانواسفنجها یعنی نمونههایی که نانوذرات هیدروکسی آپاتیت در آنها وجود دارد، از سایر نمونهها بیشتر است. علت این موضوع استحکام زیاد نانوذرات هیدروکسی آپاتیت و بههم پیوستگی مکانیکی زیاد نسبت به سایر نانوذرات است که باعث کاهش بیشتر تحرک زنجیر یلیمری شده و مدول ذخیره را افزایش می دهد [۱۹].

از نتایج مهم دیگر در شکل ۸ این است که نمونههای اسفنجی مدول ذخیره کمتری نسبت به نمونههای جامد آن دارند. افزایش نانوذرات به اسفنج پلیپروپیلن نیز باعث بهبود مدول ذخیره آن میشود (مشابه مدول کشسانی). دلیل این موضوع در بحث خواص کششی توضیح داده شد. در منحنی دینامیکی مدول–دما، مدول ذخیره در دمایی مشخص دارای حداکثر انحناست که در آن نقطه مدول اتلاف قله بیشینهای با نام دمای انتقال شیشهای (T) دارد [۳۱]. مدول اتلاف نمونههای مختلف برحسب دما در شکل ۹ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشخص است، دمای انتقال شیشهای برای تمام نمونههای (ج) و (ز)، نانو کامپوزیت و نانواسفنجی که در ساختار آنها از نانوذرات هیدروکسی آپاتیت به عنوان تقویت کننده استفاده شده است، بیشتر از سایر نمونههاست.

دلیل اصلی این پدیده را میتوان به تعامل قوی بین نانوذرات صلب و سخت هیدروکسی آپاتیت و ماتریس پلیپروپیلن نسبت داد که باعث جذب مولکولهای ماتریس پلیپروپیلن روی سطح نانوذرات پرکننده میشود. این پدیده میتواند به مقدار قابل توجهی تحرک اجزای زنجیر



شکل ۸- مدول ذخیره برحسب دما برای نمونههای مختلف.

پلیمری را محدود کند و _gT را به مقدار محسوسی افزایش دهد [۲۰]. به از طرفی، در نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا و میانمتخلخل سیلیکا – دم هیدروکسی آپاتیت با وجود تعامل سطحی قوی بین نانوذرات و ماتریس دم پلیمری، ماهیت متخلخل ذرات تقویتکننده باعث شکل گیری زنجیر پلیمری پلیمری بین تخلخل ها می شود. درنتیجه، کاهش تحرک زنجیر پلیمری

پلیمری بین تخلخلها میشود. درنتیجه، کاهش تحرک زنجیر پلیمری مشابه آنچه در نانوذرات هیدروکسیآپاتیت وجود دارد، اتفاق نمیافتد. بنابراین، افزایش _gT نسبت به پلیپروپیلن خالص در این نمونهها کمتر است [۱۸].

شکل ۹ نشان میدهد، مدول اتلاف برای نانوکامپوزیتها و نانواسفنجها، بیشتر از پلی پروپیلن خالص و اسفنج پلی پروپیلن است. افزایش مدول اتلاف با اصطکاک زیادی که بین ذرات و ماتریس در طول بارگذاری متناوب ایجاد می شود، رابطه مستقیم دارد. از طرفی، تعامل و پیوند سطحی قوی بین نانوذرات و پلی پروپیلن باعث افزایش بیشتر اصطکاک و محدودیت تحرک پرکننده شده و درنتیجه افزایش انرژی اتلاف را در پی دارد [۳۲]. بنابراین، بیشترین مقدار افزایش مدول اتلاف مربوط به نانوذرات هیدروکسی آپاتیت و میان متخلخل سیلیکا – هیدروکسی آپاتیت است که به دلیل صلبیت زیاد ذرات هیدروکسی آپاتیت و تعامل قوی با ماتریس پلیمری اتفاق می افتد.

اتلافهای مکانیکی در بارگذاری متناوب، بهطور عمومی بهعنوان میرایی شناخته می شوند. به همین دلیل عملکرد میرایی مواد درباره سفتی آنها می تواند توصیف خوبی از کل میرایی ماده باشد [۱۹،۲۰]. شکل ۱۰ نمودار tanδ بر حسب دما را برای نمونههای مختلف نشان می دهد. همان طور که در این شکل نشان داده شده است، در دماهای کمتر از قله نمودار tanδ، مقدار میرایی کوچک بوده و تقریباً تمام انرژی ذخیره شده در تغییر شکل مواد، هنگامی که تنش برداشته شود،



شکل ۹- مدول اتلاف برحسب دما برای نمونههای مختلف.

بهسرعت بازسازی میشود. از طرفی، لغزشهای مولکولی در این دماها بسیار ناچیز است و این موضوع دلیلی بر کمبودن میرایی در دماهای کمتر از قله نمودار است. در دمایی که میرایی (tanδ) بیشینه است، بعضی از اجزای زنجیر مولکولی می توانند آزادانه حرکت کنند، درحالی که بخشی دیگر از این اجزا بی حرکت هستند. هنگامی که تنش به بخش بی حرکت در زنجیر اعمال میشود، جزء به گونهای شروع به حرکت میکند که تنش روی خود را کاهش دهد. بنابراین پس از حرکت، به دلیل کاهش تنش، جزء مدنظر مقدار انرژی ذخیره شده کمتری دارد و انرژی مازاد آن روی قله میرایی به شکل گرما هدر می رود. در محدوده دمایی کوچکی پس از قله ۲۵۸ بخش قابل توجهی از زنجیر پلیمری متحرک شده و موجب کاهش چسبندگی پلیمر میشود، درنتیجه اتلاف انرژی کاهش می یابد [۲۰].

از نتایج مهم دیگر در شکل ۱۰ اینکه افزایش نانو ذرات میان متخلخل سیلیکا – هیدروکسی آپاتیت و میان متخلخل سیلیکا باعث بهبود قابل توجه مشخصات میرایی پلی پروپیلن خالص می شود. دلیل این موضوع را می توان، ابعاد نانومتری تخلخل های میان متخلخل سیلیکا و سطح ویژه بسیار زیاد ذرات میان متخلخل (بیش از 1/² ۲۰۰۰) عنوان کرد که باعث افزایش برهم کنش سطحی نانو ذرات با ماتریس پلیمری شده و میرایی را بهبود می بخشد. افزون بر این، افزایش نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت به ماتریس باعث کاهش شدید ضریب میرایی آن شده است. در این حالت، تلفیق نانو ذرات باعث ایجاد سدی در برابر تحرک زنجیر پلیمری شده و حرکت آن در اثر چسبیدن روی سطح ذرات تقویت کننده صلب، محدود می شود. این موضوع با افزایش مقدار _gT در این نانو کامپوزیت سازگار است [۱۹،۲۰]. در



مجله علمی ـ پژوهشی، علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیست و هفتم، شماره ۵، آذر – دی ۱۳۹۳

مقابل ماهیت متخلخل نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا و میانمتخلخل سیلیکا-هیدروکسی آپاتیت، باعث افزایش قدرت جذب انرژی در محل تخلخل ها شده و درنتیجه مقدار میرایی بیشتر می شود. موضوع گفتنی دیگر درباره نمودار Kan برحسب دما، اینکه نمونههای اسفنجی خواص میرایی بهتری نسبت به نمونههای اسفنج نشده آن نشان می دهند. به عبارت دیگر، عامل اسفنج کننده با ایجاد حفرههای سلول بسته در ساختار نمونهها، باعث افزایش قدرت جذب ارتعاش و انرژی در محل حفرهها می شود. با توجه به شکل های ۸ و ۱۰، با افزایش دما و نزدیک شدن به دمای ذوب، به دلایل زیر، میرایی تمام نمونهها افزایش و مدول ذخیره آنها کاهش می یابد [۱۹]:

- پيوند بين پليمر و پرکننده شکسته مي شود.

- تمرکز تنش در اطراف ذرات پرکننده باعث ایجاد ترکهای بسیاری در پلیمر می شود.

- آثار کرنشهای بزرگ غیرخطی در ماتریس ایجاد می شود. در جدول ۶ خلاصهای از نتایج به دست آمده از آزمون گرمایی مکانیکی – دینامیکی نمونهها آمده است. نتایج حاصل مطابق با مراجع [۲۰–۱۸] است. مقایسه مقادیر مدول ذخیره و مدول اتلاف در این جدول با نتایج حاصل از آزمون کشش درباره مدول کشسانی حاکی از تطابق مقادیر به دست آمده درباره نمونههای مختلف است که این موضوع نتایج هر دو آزمون را تأیید می کند.

شکلشناسی

در شکل ۱۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا – هیدروکسیآپاتیت نشان داده شده است. در این تصویر تخلخلهای میانمتخلخل سیلیکا به همراه لکههای تیره رنگی دیده میشود. این نواحی مربوط به نانوذرات بیضی شکل هیدروکسیآپاتیت هستند که درون حفرههای میانمتخلخل سیلیکا شکل گرفتهاند. ابعاد تقریبی این نانوذرات ۳۸ ۶۰ در طول و ۳۵ ۲۵ در عرض است.

تصاویر SEM از سطوح شکست نمونههای آزمون کشش (الف تا د) در شکل ۱۲ نشان داده شده است. برای مقایسه بهتر و تشخیص نانوذرات در ماتریس، تصویر SEM پلیپروپیلن خالص در شکل ۱۲-الف نشان داده شده است. همچنین برای تحلیل دقیق تر شکل شناسی نانوذرات، اندازه تعدادی از آنها در شکل ۱۲ معین شده است.

بهطور واضح، نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا بهطور همگن در ماتریس پلیمری پخش شدهاند (شکل ۱۲– ب). همانطور که در شکل ۱۲– ب نشان داده شده است، تعداد زیادی از ذرات میانمتخلخل سیلیکا درون ماتریس وجود دارند و این موضوع نشاندهنده چسبندگی خوب بین

جدول ۶- خواص گرمایی مکانیکی - دینامیکی نمونهها.

E" در دمای ۳۰°C (MPa)	'E در دمای GPa) ۳۰°C	م <i>قد</i> ار قله tanδ	T _g (°C)	نمونه
111/26	1/498	•/140	٣/٧٣	الف
7346/.4	١/۶٨٩	•/198	9/22	ب
MR8/V8	Y/VAA	•/١٣٨	۸/۴	ج
$\gamma \cdot n/n$	۲/•99	•/\.	۶/۱V	د
144/91	• /٨٩۵	•/198	37/92	٥
27V/1A	•/٩٩٧	•/7/•	۶/۴۱	و
274/08	١/٣٨٩	•/741	۸/۲	ز
292/90	1/1••	•/٣١٧	9/•4	5

ذرات و ماتریس پلیمری است. سطح ویژه زیاد و کانالهای سهبعدی ذرات میانمتخلخل سیلیکا نقش مهمی را در هم بستگی بین دو فاز ایفا می کند. به عبارت دیگر، ماهیت متخلخل نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا باعث می شود که زنجیر پلی پروپیلن درون منافذ گسترش یابد و افزون بر بهبود اختلاط ماتریس و نانوذرات، از انباشتگی و تجمع نانوذرات جلوگیری کند [1۸].

ذرات هیدروکسی آپاتیت نیز عموماً بهطور همگن درون ماتریس پلیمری پخش شدهاند. این نانوذرات کلوخه نیستند و اندازه نانوذرات اختلاف زیادی با یکدیگر ندارند (شکل ۱۲- ج). دلیل این موضوع



شكل ۱۱- تصوير TEM نانوذرات ميانمتخلخل سيليكا -هيدروكسي آپاتيت.

صلبیت بسیار زیاد و به هم پیوستگی مکانیکی بسیار خوب نانوذرات هیدروکسی آپاتیت است که باعث ایجاد تعامل و همبستگی قوی بین نانوذرات و ماتریس پلیپروپیلن میشود. به همین دلیل نمونه (ج) خواص مکانیکی بسیار خوبی دارد.

پراکندگی نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا – هیدروکسی آپاتیت نیز در شکل ۱۲–د نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشخص است، نانوذرات کلوخه نیستند و اندازه آنها تفاوت چندانی با یکدیگر ندارد. این موضوع حاکی از چسبندگی و تعامل قوی بین





شکل ۱۲- تصاویر SEM سطوح شکست نمونه های آزمون کشش: (الف) نمونه الف (ب) نمونه ب، (ج) نمونه ج و (د) نمونه د.

٤٣٥

ماتریس پلیمری و نانوذرات تقویتکننده است و اثر قابل توجهی بر بهبود خواص مکانیکی دارد. تعامل قوی سطحی بین نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا-هیدروکسیآپاتیت و پلیپروپیلن باعث انتقال تنشهای سطحی اعمالی می شود و درنتیجه آن پراکنش بهتر نانوذرات در ماتریس بهدست می آید. این موضوع خواص کششی و گرمایی مکانیکی – دینامیکی خوب این نانوکامپوزیت را تأیید می کند.

نتایج مربوط به مشخصات ساختاری نمونههای اسفنجی در جدول ۷ آمده است. تصاویر SEM مربوط به نمونههای (ه) تا (ح) در شکلهای ۱۳-الف تا ۱۳-د نشان داده شدهاند. با توجه به تصاویر SEM و دادههای جدول ۷ مشخص است که ترکیب و پراکنش نانوذرات مختلف در ماتریس پلیپروپیلن و سپس اسفنجی شدن آن باعث افزایش چگالی سلول با توجه به اثر هستهزایی نانوذرات می شود [۳۳]. چگالی سلول بیشتر که براساس ترکیب اثر هستهزایی و سخت شوندگی کرنش مذاب (افزایش استحکام مذاب) ناشی از افزایش نانوذرات به ترکیب، ایجاد می شود، کوچک تر شدن اندازه سلولها را به دنبال دارد [۳۳]. به

جدول ۷- مشخصات ساختاری نمونههای اسفنجی.

چگالی متوسط سلول (cell/cm ³)	اندازه متوسط سلول (μm)	نمونه
•/*×1• [%]	107/7	٥
•/٩×١• ^۶	178/4	و
1/V×1•°	V&/Y	ز
۱/٨×۱ • ۶	VV/A	5

عبارت دیگر، هر یک از نانوذرات به عنوان یک مرکز هستهزایی عمل میکند و هنگام ایجاد حالت دوفازی در فرایند اسفنج شدن، ذرات گاز به این مراکز پیوسته و در آن نقطه تشکیل هسته می دهند. درنتیجه این عمل، تعداد هسته های مستعد رشد افزایش یافته و سرانجام باعث افزایش چگالی سلول در اسفنج نهایی می شود. از طرف دیگر، افزودن نانوذرات به اسفنج پلی پروپیلن باعث افزایش گرانروی ترکیب مذاب می شود. این موضوع نه تنها موجب هسته گذاری بیشتر می شود، بلکه



(الف)



شكل ١٣- تصاوير SEM: (الف) نمونه ه، (ب) نمونه و، (ج) نمونه ز و (د) نمونه ح.

از بههم پیوستن سلولها جلوگیری میکند و شکلشناسی اسفنج نهایی را بهبود میبخشد [۱۲].

مقایسه تصاویر SEM اسفنجهای نانوکامپوزیتی (۱۳ – ب تا ۱۳ – د) با اسفنج پلیپروپیلن (۱۳ –الف) نشان می دهد، با افزایش تمام نانوذرات به اسفنج پلیپروپیلن افزون بر کاهش ابعاد سلول، توزیع اندازه آنها نیز بهبود یافته است (توزیع باریکتر اندازه سلولها). با توجه به مطالب گفته شده می توان نتیجه گرفت، اسفنجهای نانوکامپوزیتی ارائه شده در این مقاله ساختار سلولی همگن تر و خواص کششی، گرمایی و مکانیکی بهتری نسبت به اسفنج پلی پروپیلن خالص دارند. نتایج بهدست آمده با مراجع [۱۶، ۵۵ – ۱۳] همخوانی دارد.

مقایسه بین اندازه متوسط سلولها و چگالی سلول مربوط به اسفنجهای نانوکامپوزیتی مختلف در جدول ۷ و تصاویر SEM نشان می دهد، نمونههای (ز)، (ح) و (و) به ترتیب کمترین اندازه سلول و بیشترین چگالی سلول را دارند. وجود نانوذرات بسیار صلب هیدروکسی آپاتیت در نمونههای (ز) و (ح) باعث ممانعت از رشد ابعادی سلولها می شود. بنابراین، افزایش تعداد بیشتر سلولها در برابر اندازه کوچکتر آنها را به دنبال دارد. ساختار سلول شامل ابعاد سلول، توزیع ابعاد و چگالی آن نقش اساسی در محاسبه خواص مکانیکی اسفنجهای پلیمری دارد. بنابراین، خواص مکانیکی و گرمایی مکانیکی – دینامیکی نمونه (ز) و پس از آن نمونه (ح)

نتيجه گيرى

در این پژوهش، خواص کششی و گرمایی مکانیکی – دینامیکی پلیپروپیلن و اسفنج پلیپروپیلن تقویت شده با سه نمونه از نانوذرات، شامل میانمتخلخل سیلیکا، هیدروکسی آپاتیت و ترکیب میانمتخلخل سیلیکا – هیدروکسی آپاتیت به روش تجربی بررسی شد. برای بررسی اثر نانوذرات مختلف بر تبلور پلیپروپیلن آزمون DSC روی نمونهها اثر نانوذرات مختلف بر تبلور پلیپروپیلن آزمون SEd روی نمونهها انجام شد. همچنین، از تصاویر SEM برای بررسی شکل شناسی سطح شکست و نحوه پراکنش نانوذرات در ماتریس و نیز برای محاسبه ابعاد، چگالی و نحوه توزیع سلولهای نمونههای اسفنجی استفاده شد. نتایج درمجموع نشان میدهد، افزایش تمام نانوذرات استفاده شده، باعث بهبود قابل توجه خواص کششی و گرمایی مکانیکی – دینامیکی

پلی پروپیلن و اسفنج پلی پروپیلن می شود. بیشترین خواص کششی، مدول ذخیره، مدول اتلاف و کمترین مقدار ضریب میرایی مربوط به نانوکامپوزیت پلی پروپیلن – هیدروکسی آپاتیت است. بیشترین افزایش خواص میرایی مربوط به هیبرید نانوکامپوزیتی پلی پروپیلن – میان متخلخل سیلیکا – هیدروکسی آپاتیت است. ضمن اینکه ترکیب مزبور پس از نانوکامپوزیت پلی پروپیلن – هیدروکسی آپاتیت بیشترین مقادیر خواص کششی، مدول ذخیره و مدول اتلاف را دارند.

با ترکیب نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا و هیدروکسی آپاتیت و پراکنش آن در ماتریس پلیپروپیلن، نانوهیبرید جدید پلیپروپیلن – میانمتخلخل سیلیکا – هیدروکسی آپاتیت ایجاد می شود که درمجموع خواص کششی و گرمایی مکانیکی – دینامیکی بسیار خوبی دارد. نتایج بهدست آمده از آزمون DSC نشان می دهد، نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا، درصد تبلور پلیپروپیلن را به مقدار اندکی افزایش و نانوذرات هیدروکسی آپاتیت و میانمتخلخل سیلیکا – هیدروکسی آپاتیت آن را به مقدار ناچیزی کاهش می دهند. افزودن تمام نانوذرات به ماتریس پلیپروپیلن، باعث افزایش دمای تبلور و دمای ذوب ماتریس پلیمری می شود.

تصاویر SEM نشان میدهد، تمام نانوذرات بهطور همگن و بدون كلوخگى درون ماتريس پلىپروپيلن پراكنده شدهاند كه اين موضوع حاکی از تعامل قوی بین نانوذرات و پلیپروپیلن است. از نتايج مهم ديگر اين است كه اسفنجكردن نمونهها باعث افزايش خواص میرایی و کاهش خواص کششی نمونهها میشود. افزایش تمام نانوذرات به اسفنج پلیپروپیلن باعث بهبود خواص کششی، گرمایی مکانیکی – دینامیکی و شکلشناسی اسفنج پلیپروپیلن می شود. تصاویر SEM نشان میدهد، اسفنجهای نانوکامپوزیتی پلىپروپيلن - ھيدروكسى آپاتيت، پلىپروپيلن - ميانمتخلخل سيليكا-هیدروکسیآپاتیت و پلیپروپیلن – میانمتخلخل سیلیکا به ترتیب دارای کمترین اندازه سلول، بیشترین چگالی سلول و توزیع باریکتر اندازه سلولها هستند. با توجه به نتایج بهدست آمده می توان از هیبرید نانوكامپوزيتي پليپروپيلن-ميانمتخلخل سيليكا - هيدروكسيآپاتيت و اسفنج آن که خواص کششی و گرمایی مکانیکی – دینامیکی آنها برای اولین بار در این پژوهش ارائه شدهاند، به دلیل خواص میرایی و کششی بسیار خوب نسبت به سایر مواد دردسترس، در کاربردهای مختلف بهعنوان جاذب ارتعاشی قوی استفاده کرد.

مراجع

- Asare T., In Fabrication and Damping Behavior of Particulate BaTiO₃ Ceramic Reinforced Copper Matrix Composites, MSc Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, July 2004.
- Li K. and Tjong S., Preparation and Characterization of Isotactic Polypropylene Reinforced with Hydroxyapatite Nanorods, J. Macromol. Sci., 50, 1983-1995, 2011.
- Cerrada M.L., Pérez E., Lourenço J.P., Bento A., and Ribeiro M., Decorated MCM-41/Polyethylene Hybrids: Crystalline Details and Viscoelastic Behavior, *Polymer*, 54, 2611-2620, 2013.
- Ji X.L., Hampsey J.E., Hu Q.Y., He J.B., Yang Z.Z., and Lu Y.F., Mesoporous Silica-Reinforced Polymer Nanocomposites, *Chem. Mater.*, 15, 3656-3662, 2003.
- Wang N., Zhang J., Fang Q.H., and Hui D., Influence of Mesoporous Fillers with PP-g-MA on Flammability and Tensile Behavior of Polypropylene Composites, *Composites B*, 44, 467-471, 2013.
- Gao N., Wang N., Fang Q., Chen E., and Shao Y., Microstructure and Mechanical Properties of Polypropylene/Polystyrene Blend Filled with As-Synthesized MCM-41 Prepared by Melt-Compounding, *J. Mater. Sci.*, 45, 3052-3057, 2010.
- Wang N., Zhao C., Shi Z., and Shao Y., Co-incorporation of MMT and MCM-41 Nanomaterials Used as Fillers in PP Composite, *Mater. Sci. Eng. B*, 157, 44-47, 2009.
- Wang N., Fang Q., Shao Y., and Zhang J., Microstructure and Properties of Polypropylene Composites Filled with Coincorporation of MCM-41 and OMMT Nanoparticles Prepared by Melt-Compounding, *Mater. Sci. Eng. A*, **512**, 32-38, 2009.
- Liu Y. and Wang M., Fabrication and Characteristics of Hydroxyapatite Reinforced Polypropylene as a Bone Analogue Biomaterial, J. Appl. Polym. Sci., 106, 2780-2790, 2007.
- Li K. and Tjong S., Preparation and Mechanical and Tribological Properties of High-Density Polyethylene/Hydroxyapatite Nanocomposites, *J. Macromol. Sci. B: Physics*, **50**, 1325-1337, 2011.
- Wang S., Kempen D., Yaszemski M., and Lu L., The Roles of Matrix Polymer Crystallinity and Hydroxyapatite Nanoparticles in Modulating Material Properties of Photocrosslinked Composites and Bone Marrow Stromal Cell

Responses, Biomaterials, 30, 3359-3370, 2009.

- Afshartaremi F. and Hosienloo A., Uncrosslinked Polyethylene Foam Production with Chemical Blowing Agents, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, 26, 303-316, 2006.
- Seraji S.M., Razavi Aghjeh M.K., Davari M., Salami Hosseini M., and Khelgati Sh., Effect of Clay Dispersion on the Cell Structure of LDPE/Clay Nanocomposite Foams, *Polym. Compos.*, 10, 1095-1105, 2011.
- Kuboki T., Mechanical Properties and Foaming Behavior of Injection Molded Cellulose Fiber Reinforced Polypropylene Composite Foams, J. Cellular Plast., 50, 129-143, 2014.
- Saiz-Arroyo C., Rodríguez-Pérez M.A., Velasco J., and de Saja A., Influence of Foaming Process on the Structure-Properties Relationship of Foamed LDPE/Silica Nanocomposites, *Composites B*, 48, 40-50, 2013.
- Zakiyan S.E., N. Famili M.H., and Ako M., Heterogeneous Nucleation in Batch Foaming of Polystyrene in Presence of Nanosilica as a Nucleating Agent, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* (*In Persian*), 25, 231-240, 2012.
- Karamipour S., Ebadi-Dehaghani H., Ashouri D., and Mousavian S., Effect of Nano-CaCO₃ on Rheological and Dynamic Mechanical Properties of Polypropylene: Experiments and Models, *Polym. Test.*, **30**, 110-117, 2011.
- Wang N., Fang Q., Zhang J., Chen E., and Zhang X., Incorporation of Nano-sized Mesoporous MCM-41 Material Used as Fillers in Natural Rubber Composite, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**, 3321-3325, 2011.
- Tham W.L., Chow W.S., and Mohd Ishak Z.A., Effects of Titanate Coupling Agent on the Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Poly(methyl methacrylate)/ Hydroxyapatite Denture Base Composites, *J. Compos. Mater.*, 45, 2335-2345, 2011.
- Pan Y., Xiong D., and Gao F., Viscoelastic Behavior of Nano-Hydroxyapatite Reinforced Poly(vinyl alcohol) Gel Biocomposites as an Articular Cartilage, *J. Mater. Sci., Mater. Med.*, 19, 1963-1969, 2008.
- Furlana L.G., Ferreira C.I., Dal Castel C. Santos K.S., Mello A.C.E., Liberman S.A., Oviedo M.A.S., and Mauler R.S., Effect of Processing Conditions on the Mechanical and Thermal Properties of High-impact Polypropylene Nanocomposites,

Mater. Sci. Eng. A, **528**, 6715-6718, 2011.

- Wang N., Fang Q., Chen E., Zhang J., and Shao Y., Structure, Crystallization Behavior, and Thermal Stability of PP/MCM-41 Nanocomposite, *Polym. Eng. Sci.*, 49, 2459-2466, 2009.
- Cerrada M., Pérez E., Lourenco J., Campos J., and Ribeiro M.R., Hybrid HDPE/MCM-41 Nanocomposites: Crystalline Structure and Viscoelastic Behavior, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 130, 215-223, 2010.
- Gholami R., Ghanbarzadeh B., and Dehghannia J., Potato Starch/Montmorillonite-Based Nanocomposites: Water Sensitivity, Mechanical and Thermal Properties and XRD Profile Study, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, 26, 91-100, 2013.
- Liao C.Z. and Tjong S.C., Effects of Carbon Nanofibers on the Fracture, Mechanical, and Thermal Properties of PP/SEBS-g-MA Blends, *Polym. Eng. Sci.*, 51, 948-958, 2011.
- Wang N., Shao Y.W., Shi Z.X., Zhang J., and Li H.W., Influence of MCM-41 Particle on Mechanical and Morphological Behavior of Polypropylene, *Mater. Sci. Eng. A*, **497**, 363-368, 2008.
- Rutz B.H. and Berg J.C., A Review of the Feasibility of Lightening Structural Polymeric Composites with Voids without Compromising Mechanical Properties, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 160, 56-75, 2010.

- Drozdov A.D., Jensen E.A., and Christiansen J.C., Nonlinear Time-dependent Response of Polypropylene/Nanoclay Melts: Experiments and Modeling, *Comput. Mater. Sci.*, 47, 807-816, 2010.
- Abu-Zurayk R., Harkin-Jones E., McNally T., Menary G., Martin P., Armstrong C., and McAfee M., Structure-Property Relationships in Biaxially Deformed Polypropylene Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 1353-1359, 2010.
- Adam J., Korneliusz B.A., and Agnieszka M., Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Biocomposites Based on PLA and PHBV-A Comparative Study to PP Counterparts, *J. Appl. Polym. Sci.*, 130, 3175-3183, 2013.
- Mortezaei M., Navid Famili M.H., and Kokabi M., Effect of Surface Modification of Nanosilica on the Viscoelastic Properties of Its Polystyrene Nanocomposite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, 6, 523-531, 2007.
- Ferran M.F., Francisco V., Amparo R.G., Adolfo B.B., and Concha S.B., Flour Rice Husk as Filler in Block Copolymer Polypropylene: Effect of Different Coupling Agents, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 1823-1831, 2006.
- Velasco J., Antunes M., Realinho V., and Ardanuy M., Characterization of Rigid Polypropylene-Based Microcellular Foams Produced by Batch Foaming Processes, *Polym. Eng. Sci.*, **51**, 2120-2128, 2011.