

## نانوکامپوزیت پلی پروپیلن EPDM//نانو رُس: مروری بر میکروساختار و ویژگی‌های مکانیکی، نفوذپذیری و الکتریکی

Polypropylene/EPDM/Nano clay Nano composite: Review on Microstructure and Mechanical, Permeability, and Electrical Properties

### چکیده:

بهره‌گیری از نانو مواد مانند نانو رُس، یکی از کارآمدترین روش‌ها برای بهبود ویژگی‌های کامپوزیت پلی پروپیلن (PP)-ترپلیمر اتیلن پروپیلن دیان مونومر (EPDM)، است. در این مطالعه، پس از معرفی EPDM، PP، آلیاژ PP/EPDM و نانوکامپوزیت PP/EPDM/نانو رُس (PEN)، به بررسی نتیجه‌های به دست آمده از مطالعه‌های صورت گرفته بر روی نانوکامپوزیت‌های PEN، شامل بررسی روش‌های تهیه، تأثیر اصلاح و اعمال درصد‌های مختلف نانو رُس بر ویژگی‌های مکانیکی، الکتریکی، نفوذپذیری و ریزساختار نانوکامپوزیت PEN تهیه شده به وسیله اکسترودر دوپیچه، تکامل میکروساختار نانوکامپوزیت PEN در طول مسیر اکسترود شدن در اکسترودر دوپیچه و در نهایت تغییر شکل نانوکامپوزیت PEN در اثر اعمال نیروی فشاری و برشی پرداخته می‌شود.

بر اساس نتیجه‌های یاد شده، ویژگی‌های کششی نانوکامپوزیت‌های PEN دارای حداکثر ۵ درصد وزنی نانو رُس در مقایسه با آمیزه‌ی خالص، به دلیل تغییر در ویژگی‌های فصل مشترک و ایجاد محدودیت در حرکت و جابه‌جایی زنجیرهای پلیمری، به واسطه‌ی وجود نره‌های خارجی، بهبود پیدا می‌کند. استفاده از ۵ درصد نانوروی رُس، نفوذپذیری نانوکامپوزیت نهایی را به میزان ۶ درصد، نسبت به اکسیژن، مقاومت الکتریکی حجمی را تا ۷۰ درصد و ثابت دی‌الکتریک را به میزان ۶ درصد کاهش می‌دهد. همچنین دمای انتقال شیشه‌ای و مقاومت به شعله را به میزان ۱۰۰ °C افزایش می‌دهد. روشن است که افزایش و استحکام و مدول کششی، به درجه‌ی پراکندگی لایه‌های نانو رُس در محمل پلیمری وابسته است و هرچه درجه‌ی پراکنش ساختار بیشتر باشد، احتمال رسیدن به ساختار پراکنشی بیشتر می‌شود و در نتیجه به بالاترین کیفیت مطلوب نانوکامپوزیت خواهیم رسید. همچنین بهترین روش تهیه‌ی نانوکامپوزیت، استفاده از اکسترودر دوپیچه است، به طوری که تمامی اجزا به طور هم‌زمان وارد اکسترودر شوند.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، اتیلن پروپیلن دیان مونومر، پلی پروپیلن، نانو رُس.

نوع مقاله: مروری

سحر عبداللهی باغبان

دانشجوی دکتری، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، گروه مهندسی پلیمر و رنگ، ایران

\* عهده‌دار مکاتبات: saharabdollahi34@aut.ac.ir تاریخ دریافت: ۹۷/۲/۲۰ تاریخ بازنگری: ۹۷/۱۰/۲۷ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۱/۱۶

مقدمه

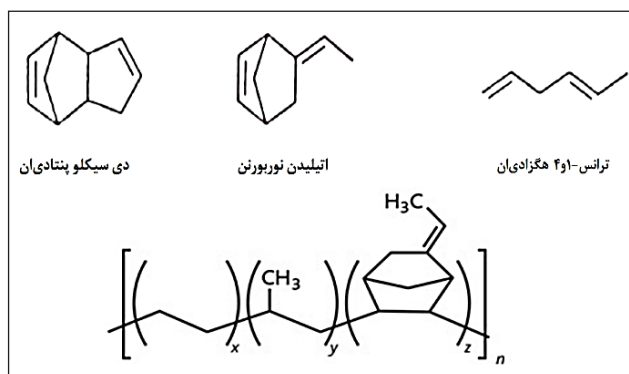
مروری بر ساختار و ویژگی‌های پلی‌پروپیلن

پلی‌پروپیلن (PP) یک پلیمر هیپروکربنی خطی کاملاً اشباع است. تنها وجه تمایز ساختار این پلیمر با پلی‌اتیلن (PE) اضافه شدن یک گروه متیل به ساختار PE است که موجب تغییر برخی از ویژگی‌های آن نسبت به PE شده است؛ اما این دو از نظر ویژگی‌های مکانیکی، رفتار در محلول‌ها و سایر ویژگی‌های بنیادین، شباهت بسیار زیادی باهم دارند. مهم‌ترین تأثیر حضور گروه متیل، ایجاد پیکربندی‌های گوناگون در ساختار کلی پلیمر و انواع گوناگون پیکربندی فضایی، شامل اتاکتیک<sup>(۱)</sup>، ایزوتاکتیک<sup>(۲)</sup> و سیندیوتاکتیک<sup>(۳)</sup> بوده است. PP پلیمری نیمه بلورین است که سه نوع بلور مونوکلینیک ( $\alpha$ )<sup>(۴)</sup>، هگزاگونال ( $\beta$ )<sup>(۵)</sup>، تریکلینیک ( $\gamma$ )<sup>(۶)</sup> دارد. ساختار بلوری  $\alpha$  نسبت به سایر ساختارها بسیار معمول‌تر است و حالت  $\gamma$  با اعمال تنش ساده‌ای در طول محور، به فرم  $\alpha$  درمی‌آید.

تأثیر دیگر حضور گروه متیل بر روی زنجیر، از بین رفتن تقارن و افزایش سختی زنجیر است. PP در برابر اکسیدکننده‌های قوی مانند نیتریک اسید، پراکسید هیدروژن و کلر مرطوب، به‌ویژه در دماهای بالا، بسیار ناپایدار است. همچنین به دلیل داشتن هیدروژن نوع سوم، با تابش مستقیم نور خورشید تجزیه می‌شود. برای حل این مشکل، از نوده یا سایر پایدارکننده‌های نوری در آن استفاده می‌شود [۱]. حلال‌های آروماتیک و حلال‌های کلریدار در دمای نقطه‌ی جوششان، اثرهای تخریبی بر روی PP دارند [۱ و ۲]. مهم‌ترین نقطه‌ضعف این ماده، مقاومت ضربه‌ای پایین آن است که برای برطرف کردن این مشکل و افزایش چقرمگی، آن را با کائوچوی اتیلن پروپیلن دی‌ان مونومر (EPDM)<sup>(۷)</sup> مخلوط می‌کنند؛ یعنی PP به‌عنوان محمل بوده و EPDM برای بهبود ویژگی‌ها، به آن اضافه می‌شود یا از انواع کوپلیمرهای PP مقاوم به ضربه استفاده می‌کنند [۲].

مروری بر ساختار و ویژگی‌های EPDM

EPDM برای اولین بار در سال‌های ۱۹۵۴ تا ۱۹۶۰ میلادی، به شکل آزمایشگاهی در ایتالیا و ایالات متحده تولید شد. این محصول به شکل تجاری در سال ۱۹۶۲ میلادی، به صورت محدود و در مقدارهای کم، در ایالات متحده آمریکا، به شکل تجاری تولید و عرضه شد؛ در نهایت در سال ۱۹۶۳ میلادی تولید عمده‌ی آن آغاز شد و میزان تولید و مصرف آن با ضریب رشد بالایی، رو به افزایش گذاشته است [۲]. بزرگ‌ترین بازار مصرف EPDM در حوزه‌ی صنعت خودرویی، برای تولید قطعه‌هایی مانند شیلنگ رادیاتور و گرم‌کن، رزگیر در و پنجره، حلقه‌ها و واشرها، سیم‌ها، کابل‌ها و دیافراگم‌هاست. همچنین این الاستومر به‌عنوان پوشش‌های عایق رطوبتی و روکش کالاهای الاستومری مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳]. کائوچوی اتیلن-پروپیلن (EPR)<sup>(۸)</sup>، یک کوپلیمر شامل مونومرهای اتیلن و پروپیلن است، درحالی‌که کائوچوی EPDM یک تریلیمر شامل اتیلن، پروپیلن و مقداری مونومر دی‌انی غیرمزوج (۳ تا ۹ درصد) است که این مونومر مکان‌های فعالی را برای ولکانش یا دیگر واکنش‌ها فراهم می‌کند. دی‌ان مورد استفاده در تولید EPDM شامل دی‌سیکلو پنتادیان (DCPD)<sup>(۹)</sup>، ۱ و ۴-هگزادیان (HX)<sup>(۱۰)</sup>، اتیلین نوبورنن (ENB)<sup>(۱۱)</sup> و وینیل نوبورنن (VNB)<sup>(۱۲)</sup> است (شکل ۱) [۲ و ۳].



شکل ۱- ساختار کلی سه مونومر متفاوت دی‌انی برای تهیه‌ی تریلیمر EPDM (بالا) و ساختار شیمیایی EPDM (پایین) [۳]

- |                                    |                              |                      |                   |              |              |
|------------------------------------|------------------------------|----------------------|-------------------|--------------|--------------|
| 1. Atactic                         | 2. Isotactic                 | 3. Syndiotactic      | 4. Monoclinic     | 5. Hexagonal | 6. Triclinic |
| 7. Ethylene Propylene Diene Rubber | 8. Ethylene Propylene Rubber | 9. Dicyclopentadiene | 10. 1,4-Hexadiene |              |              |
| 11. Ethylidene Norbornene          | 12. Vinyl Norbornene         |                      |                   |              |              |

پارامترهای مؤثر بر ویژگی‌های کوپلیمر و تریپلیمرهای اتیلن-پروپیلن

#### پروپیلن

پارامترهای زیادی بر روی ویژگی‌های الاستومرهای EPDM و EPM مؤثرند که مهم‌ترین آن‌ها شامل موردهای زیر هستند:

۱- میزان اتیلن: کوپلیمرهای دارای ۴۵ تا ۵۵ درصد اتیلن، کاملاً بی‌شکل (آمورف) بوده و مقاومت چندانی در برابر تنش‌های مکانیکی ندارند؛ اما در نسبت بالای اتیلن بین ۶۰ تا ۸۰ درصد، پلیمر دارای توالی اتیلن طولانی‌ست که این امر سبب افزایش بلورینگی در الاستومر و تغییر ویژگی‌های نهایی، به‌ویژه افزایش مقاومت کششی، سختی و جهندگی<sup>(۱)</sup> می‌شود [۵].

۲- نوع و میزان مونومر دی‌انی: DCP اولین مونومر دی‌انی مورد استفاده در تهیه EPDM است اما به دلیل این‌که دو باند دوگانه غیراشباع در آن تقریباً با یکدیگر یکسان هستند، در حین پلیمریزاسیون آن ساختارهای ژلی رخ می‌دهد و مونومر توانایی پخت کامل را نخواهد داشت. به‌طورکلی در حضور DCP تنها ۳ تا ۶ باند دوگانه در ۱۰۰۰ اتم کربن به‌وجود می‌آید؛ درحالی‌که با استفاده از ENB در ساختمان EPDM، ۶ الی ۱۵ پیوند دوگانه در بین ۱۰۰۰ اتم کربن توزیع خواهد شد. این نکته دارای اهمیت است که واکنش‌پذیری و فعالیت باندهای دوگانه‌ی موجود در مونومر دی‌انی، باید متفاوت باشند، به‌گونه‌ای که واکنش‌پذیری پیوند دوم نسبت به گوگرد یا هر عامل پخت دیگر بالا باشد تا ویژگی‌های مطلوبی را فراهم کند. هزینه و قیمت نهایی نیز عامل مهم دیگری در انتخاب مونومر دی‌انی خواهد بود [۶].

۳- توزیع توالی<sup>(۲)</sup>: همان‌طور که گفته شد کوپلیمرهای حاوی ۴۵ تا ۵۵ درصد اتیلن، کاملاً بی‌شکل (آمورف) هستند، درحالی‌که در درصد بالای اتیلن بین ۶۰ تا ۸۰ درصد، کوپلیمر بلورینه خواهد بود. رفتار فرایندی این دو حالت، تفاوت چشم‌گیری نسبت به حالت بی‌شکل دارد، به‌طوری‌که ناحیه‌های نیمه بلورین که به‌صورت جزئی بلورینه شده‌اند، دارای شبکه‌های

این الاستومر به دلیل تنوع در جرم مولکولی پلیمر، نسبت وزنی PE به PP، درصد و نوع مونومر سوم، دارای درجه‌بندی‌های بسیار متنوع است. این کاتئوچو معمولاً شامل ۴۵ تا ۸۵ درصد وزنی اتیلن است و معمولاً از دی‌ان‌های بین ۲٫۵ تا ۱۲ درصد وزنی، در EPDM استفاده می‌شوند. الاستومر EPDM کاملاً خطی نیست و میزان شاخه‌ای بودن آن به درصد هرکدام از مونومرها و شرایط پلیمریزاسیون وابسته است. به‌طورکلی هرچه درصد مونومر دی‌ان بالاتر باشد، تمایل به شاخه‌ای شدن بیشتر می‌شود. وزن مولکولی الاستومر با توجه به میزان پیشرفت واکنش و فناوری پلیمریزاسیون و کاتالیست تغییر می‌کند [۲ و ۳].

به دلیل اشباع بودن بالای EPDM، این دسته از الاستومرها مقاومت چشم‌گیری نسبت به بسیاری از مواد شیمیایی مانند کتون‌ها، اسیدهای رقیق، شرایط قلیایی، آب سرد و گرم، بخار آب و به‌طورکلی مواد قطبی دارند؛ ولی در برابر بیشتر روغن‌ها، گازوئیل، هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک، حلال‌های هالوژنه و اسیدهای غلیظ، روان‌کننده‌های معدنی و دی‌استرهای مصنوعی، سیال‌ها و حلال‌های هیدروکربنی مقاومت چندانی ندارد. از مهم‌ترین ویژگی‌های EPDM می‌توان به مقاومت حرارتی، آزون‌ی، آب‌وهوایی و طول عمر بالا آن اشاره کرد. بعضی از ویژگی‌های عمومی EPDM در جدول (۱) آمده است [۳ تا ۷].

جدول ۱- ویژگی‌های عمومی EPDM [۴]

ماده	مقدار	ویژگی‌ها
ویژگی‌های مکانیکی EPDM	۴۰-۹۰	سختی (Shore A)
	۲۵	تنش کششی شکست (MPa)
	≥ ۳۰۰ درصد	ازدیاد طول پس از پارگی (درصد)
ویژگی‌های حرارتی EPDM	۰٫۹-۲	چگالی (g/cm <sup>3</sup> )
	۱۶۰	ضریب انبساط خطی (μm/m.k)
	۱۵۰	بیشترین دمای سرویس‌دهی (°C)
	۵۰	حداقل دمای سرویس‌دهی (°C)
	-۵۴	دمای انتقال شیشه‌ای (°C)

1. Resilience

2. Sequence distribution

هرچه مقدار لاستیک در آمیزه افزایش می‌یابد، عملکرد در دمای پایین بهبودیافته و ویژگی‌های آمیزه به سمت الاستومری شدن پیش می‌رود. استفاده از EPDM برای کاهش سختی مخلوط در محدوده‌ی تعیین‌شده و افزایش و ارتقای عملکرد مخلوط در دمای پایین مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲ و ۸]. یک راه عملی برای افزایش مقاومت مکانیکی، فیزیکی و حرارتی آلیاژ PP/EPDM، استفاده از نانوذره‌هایی مانند نانو رس در محمل پلیمری است. در ادامه به مطالعه‌های انجام‌شده در این حوزه پرداخته می‌شود.

### بهره‌گیری از نانو رس در آلیاژ PP/EPDM

نانوکامپوزیت‌های پلیمر-سیلیکاتی (PLSs)<sup>(۶)</sup> دسته‌ای منحصر به فرد از مواد هستند که مطالعه‌های زیادی را به خود اختصاص داده‌اند. به دلیل برهم‌کنش‌های بین سطحی در مقیاس نانو بین زنجیره‌های پلیمر و لایه‌های سیلیکات، ویژگی‌های نانوکامپوزیت مانند پایداری حرارتی، مکانیکی و ... بهبود داده خواهند شد. همان‌طور که مطرح شد آلیاژهای EPDM و PP با وجود ویژگی‌های شیمیایی و حرارتی عالی، در برخی از موارد مقاومت‌های مکانیکی پایینی دارند که برای تقویت آن‌ها می‌توان از انواع پرکننده‌ها مانند دوده، سیلیکا، تالک و رس استفاده نمود [۸ و ۹]. اگرچه دوده در میان انواع پرکننده، به‌عنوان پرکننده و تقویت‌کننده مؤثر برای کائوچوها و آمیزه‌های لاستیکی شناخته شده است، اما افزودن آن به آمیزه منجر به سیاه شدن قطعه‌ی نهایی می‌شود. از این رو در دو دهه‌ی اخیر، توجه پژوهش‌گران به سمت سایر عامل‌های تقویت‌کننده برای جای‌گزین کردن دوده جلب شده است [۹]. در میان دیگر پرکننده‌ها، نانو رس در کنار مقرون به صرفه بودن، در سامانه‌های یادشده، ویژگی‌های مناسبی از خود بروز می‌دهد.

در سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت‌های پلیمری دارای نانو رس اصلاح‌شده با مواد آلی، به دلیل ارائه‌ی ویژگی‌های برتری چون مدول، مقاومت گرمایی، مقاومت در برابر نفوذپذیری گازها و

فیزیکی برگشت‌پذیری هستند که در نهایت منجر به ساختار الاستومری ترموپلاستیک می‌شوند [۴ تا ۶].

۴- جرم مولکولی: جرم مولکولی الاستومر، ارتباط مستقیمی با گرانشی مونی<sup>(۱)</sup> دارد که مقدار آن در دمای ۱۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد بین ۲۵ تا ۹۱ متغیر است. با افزایش گرانشی مونی، مقاومت کششی و پارگی الاستومر افزایش می‌یابد. از نظر فرایندپذیری، هرچه جرم مولکولی افزایش یابد، ویژگی‌های فرایندپذیری، همانند اختلاط و اکستروپذیری، مشکل‌تر خواهد شد. فرایندپذیری به ساختار مولکولی و دیگر عامل‌ها وابسته است که گرانشی یکی از عامل‌های تأثیرگذار بر آن است [۲ تا ۶].

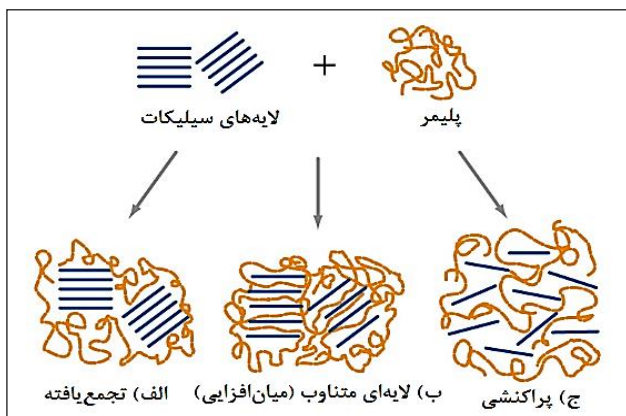
### مروری بر ساختار و ویژگی‌های آلیاژ PP/EPDM

PP یک ماده‌ی حساس به ترک است که در دماهای پایین رفتار شکننده دارد و مقاومت به رشد ترک آن بسیار ضعیف است. آلیاژسازی PP با فاز لاستیکی، یک راه مؤثر برای تهیه‌ی PP بسیار چقرمه است. الاستومرهای اولیه بیشتر در پلی‌ایزوبوتیلین و کائوچوی بیوتیل مورد استفاده بودند که پس از تولید EPDM، جای خود را به آن دادند. منظور از آلیاژهای PP/EPDM که به این صورت نوشته می‌شود، ماده‌ای است که PP فاز اصلی آن و EPDM به صورت نره‌های پراکنده در فاز اصلی است. الاستومر EPDM در حالت مذاب به محمل PP اضافه شده و در آن پخش می‌شود [۲ و ۳]. اسفنج الاستومر ترموپلاست مخلوط PP/EPDM معمولاً به روش اسفنج‌شدن در حالت مذاب یا محلول تولید می‌شود و در صنعت خودرو سازی کاربرد زیادی دارد. نوع PP و نسبت اجزا EPDM، ارتباط و تأثیر مستقیمی بر روی ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و حتی شیمیایی محصول نهایی دارد [۷]. هرچه نسبت PP به EPDM افزایش می‌یابد، مقاومت کششی، مدول خمشی، سختی و نرخ جریان افزایش می‌یابد؛ درحالی‌که مقاومت به ضربه و نقطه‌ی شکست در اثر از زیاد طول کاهش پیدا می‌کنند. از سوی دیگر

1. Mooney viscosity

2. Polymer/layered Silicate Nano composites

نانوکامپوزیت را بهبود می بخشد [۱۸].



شکل ۳- انواع ساختارهای نانوکامپوزیت: الف) تجمع یافته؛ ب) لایه‌ای متناوب؛ و ج) پراکنشی [۱۷]

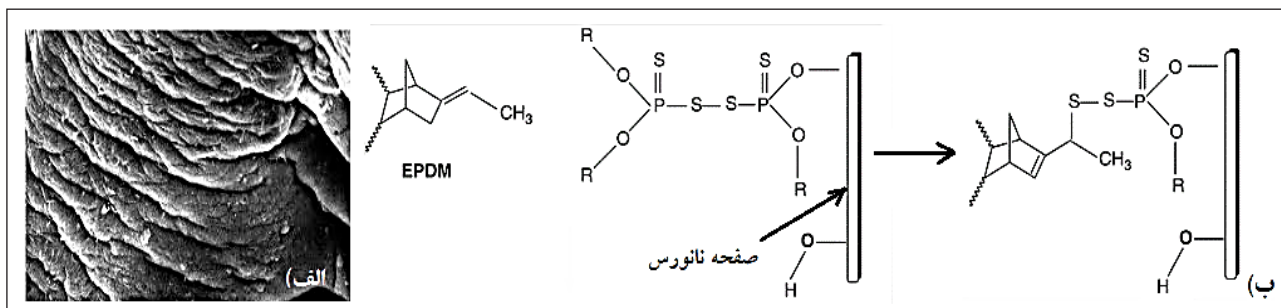
مروری بر مطالعه‌های صورت گرفته در زمینه‌ی

### نانوکامپوزیت‌های PP/EPDM/Organo clay

به‌طور کلی ویژگی‌های الاستومرهای دارای تقویت‌کننده‌های نانو سیلیکا، به پراکنش نانومتری لایه‌های سیلیکاتی در فاز پیوسته‌ی لاستیکی و برهم‌کنش‌های قوی ایجاد شده بین نانوزره‌ها و زنجیرهای پلیمر، کاهش حجم آزاد و در نتیجه محدودیت حرکت بخش‌های گوناگون زنجیرهای پلیمری نسبت داده شده است. بهبود ویژگی‌های نانوکامپوزیت، زمانی به بیشترین میزان خود می‌رسد که زره‌ها در مقیاس نانو، در فاز پیوسته‌ی لاستیکی پراکنده شوند [۱۰ و ۱۱].

تخریب‌پذیری در مقایسه با میکروکامپوزیت‌های متداول، به کانون توجه مرکزهای صنعتی و پژوهشی تبدیل شده‌اند. نانوزره‌های رُس اصلاح شده، شامل لایه‌های سیلیکاتی (ضخامت حدود ۱ نانومتر) دارای یون‌های قابل انتقال در بین این لایه‌ها هستند [۴ تا ۸].

تصویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) <sup>(۱)</sup> مربوط به صفحه‌های نانو رُس در شکل (۲- الف) و مکانیزم واکنش زنجیره‌ی EPDM با نانو رُس اصلاح شده در شکل (۲- ب) نشان داده شده است که با ایجاد یک پیوند کووالانسی، ویژگی‌های بین‌سطحی و مقاومت مکانیکی و ... را افزایش می‌دهد. یکی از پرکاربردترین نانو رُس‌های مورد استفاده در مطالعه‌ها و در صنعت، به دلیل ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی مناسب، سیلیکات‌های لایه‌ای از نوع مونت‌موریلونیت (MMT) <sup>(۲)</sup> هستند. برهم‌کنش‌های بین صفحه‌های MMT و عامل‌های شیمیایی مانند نمک‌های آمونیوم نوع چهارم <sup>(۳)</sup> با زنجیره‌ی پلیمری، موجب اصلاح و کنترل برهم‌کنش‌های بین نانو رُس و محیط اطرافش می‌شود [۱۰]. برای مثال نانو رُس کلویزیت ۱۵A (Cloisite 15 A) یک MMT با بار سطحی منفی است که با آنتاگونیست‌های <sup>(۴)</sup> شامل نمک‌های چهار ظرفیتی با بار مثبت دارای زنجیر آلکیل اصلاح شده است [۱۱]. مطابق با شکل (۲)، سه نوع نانوکامپوزیت از ترکیب پلیمر و نانو رُس به دست می‌آید: تجمع یافته <sup>(۵)</sup>، میان افزوده <sup>(۶)</sup> و لایه به لایه <sup>(۷)</sup>. در ساختار پراکنشی صفحه‌های نانو رُس کاملاً از هم جدا می‌شوند و ویژگی‌های



شکل ۲- الف) تصویر SEM صفحه‌های نانو رُس و ب) مکانیزم واکنش EPDM به نانو رُس اصلاح شده [۱۲]

1. Scanning electron microscope

2. Montmorillonites

3. Quaternary ammonium

4. Antagonist

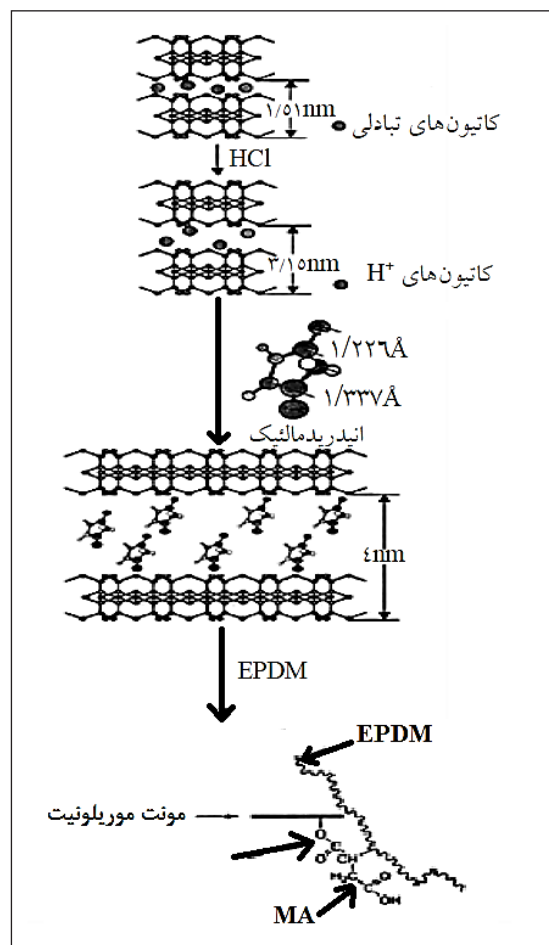
5. Agglomerated

6. Intercalated

7. Exfoliated

بر آستانه‌ی سینماتیکی ناشی از شکست کلوخه‌های MMT و انتقال صفحه‌های نانو رُس در مذاب پلیمری، اثر مثبتی بر نانوکامپوزیت نهایی دارد. افزایش دمای فرایندی اکسترودر نیز با کاهش گرانیوی محمل و آسان کردن شکست کلوخه‌ها، پراکنش نانوزره‌ها را در ماتریس EPDM بهبود می‌بخشد [۱۸]. ژنگ [۱۹] کامپوزیت‌های EPDM را با استفاده از دو نوع نانو رُس MMT اصلاح‌شده با دو نمک اکتادسیل تری‌متیل‌آمونیم و نی‌استئاریل نی‌متیل‌آمونیم به روش فرایند مذاب تهیه کرد. وی مشاهده کرد که با افزایش طول بخش آب‌گریز این دو نوع نمک آمونیم، میزان پراکنش نانوزره در محیط EPDM بهبود می‌یابد. آچاریا [۲۰] نانوکامپوزیت EPDM با ریزساختار پراکنشی لایه‌ای را به روش محلول در تولوئن تهیه کرد. احمدی [۲۱] اثر دو روش فراورش را بر نانوکامپوزیت‌های EPDM بررسی کرد. در روش اول، EPDM پیوند داده‌شده با مالئیک انیدرید و نانو رُس، به‌وسیله‌ی اکسترودر نوپیچی، به حالت مذاب با یکدیگر مخلوط شدند و در روش دوم یا روش مستقیم، تمام اجزای نانوکامپوزیت در شرایط فرایندی یکسان به‌صورت هم‌زمان در اکسترودر مخلوط شدند. با توجه به این‌که تفاوت چندانی بین نتیجه‌های به‌دست آمده از دو روش بالا نشان داده نشد، اختلاط هم‌زمان به‌دلیل صرف وقت و هزینه‌ی کمتر عملی‌تر است. لیو [۲۲] به‌منظور بازکردن فاصله‌های بین لایه‌های MMT، یک مرحله‌ی اصلاح اسیدی به فرایند تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌ها افزود (شکل ۴)؛ به‌این‌ترتیب عامل متورم‌کننده‌ی مالئیک‌انیدرید به‌آسانی وارد فضاهای اصلاح‌شده‌ی MMT می‌شود.

در واقع استیک اسید به‌عنوان حاملی عمل می‌کند که مالئیک انیدرید را در لایه‌های آب‌دوست نانو رُس منتقل می‌کند. مالئیک انیدرید افزون بر این، نقش نوم خود را در ایجاد برهم‌کنش‌های قوی بین EPDM و MMT و افزایش انرژی پتانسیل سامانه با واردکردن گروه‌های قطبی مانند COOH- در رسوب نره‌های سیلیکاتی ایفا می‌کند. همچنین، لیو بر این باور است که با توجه



شکل ۴- نمایی از فرایند شکل‌گیری نانوکامپوزیت ورقه‌ورقه‌ی EPDM نانو رُس [۲۲]

#### مروری بر روش‌های تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های EPDM/ نانو رُس

روش‌های گوناگونی از جمله اختلاط مذاب [۱۳ و ۱۲]، غلتکاری [۱۴] و محلول‌سازی [۱۵] برای تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های گوناگون در منابع مختلف گزارش شده است. دیده شده است که پراکنش نره‌های نانو رُس در محمل EPDM، در نانوکامپوزیت‌های تهیه‌شده به روش اکستروژن، بهتر از نمونه‌های غلتکاری شده است [۱۶]. ژنگ [۱۷] با بررسی اثر دور پیچ اکسترودر بر ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌های EPDM متوجه شد که تقویت تنش برشی ناشی از افزایش دور پیچ، به‌دلیل چیرگی

دی‌تیوکربامیک می‌شود که در حالت یک ظرفیتی بودن آمین، تیو را تولید می‌کند. دیده‌شده است که آمین‌های سه‌ظرفیتی، با شتاب‌دهنده واکنش نمی‌دهند. همچنین استفاده از وینیل پلی‌بوتادی‌ان پیوند داده‌شده با مالئیک انیدرید، به دلیل ایجاد رادیکال‌های آزاد در اثر واکنش با پراکسید، منجر به بهبود برهم‌کنش با زنجیرهای الاستومر می‌شود [۲۵]. از آنجایی‌که وینیل پلی‌بوتادی‌ان مالئیک‌دار قطبیت و تحرک زیادی دارد، مقدار پراکنش نانوزره‌ها در محمل پلیمری بهبود می‌یابد [۱۶].

#### مروری بر ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی، حرارتی، نانوکامپوزیت‌های PP/EPDM/نانو رُس

همان‌طور که گفته شد نانوکامپوزیت‌های پلیمری بر پایه‌ی پلی‌الفین‌های دارای الاستومرها و پرکننده‌های آلی و معدنی، کاربردهای گوناگونی در صنایع مختلف دارند. ویژگی‌های مکانیکی عالی در غلظت پایین نانو رُس (زیر ۳ phr) اهمیت دارد که به اصطلاح به آن اثر نانویی<sup>(۱)</sup> می‌گویند [۱۷]. همان‌طور که مطالعه‌ها نشان داده‌اند عملکرد نانوزره‌ها به غلظت و کیفیت پراکنش آن‌ها در محمل پلیمری وابسته است [۱۴ تا ۲۵]. برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی بین نانو رُس و زنجیره‌ی پلیمر، موجب کاهش حجم آزاد و در نتیجه محدودیت حرکت بخش‌های گوناگون زنجیره‌های پلیمری می‌شود و منشأ تغییر در پیکربندی فضایی و بلورینگی پلیمر خواهد بود. اکاموتو و همکارانش گزارش دادند که استحکام کشش در آلیاژ iPP/EPDM با نسبت وزنی ۷۰/۳۰ در حضور ۳ phr از نانو رُس کلویزیت A ۱۵، ۱۰۰ درصد افزایش پیدا می‌کند [۲۶]. لیو و همکارانش [۲۲]، با استفاده از تنها ۷٫۵ phr نانو رُس، نانوکامپوزیت PP/EPDM/نانو رُس را به روش اختلاط مذاب تهیه کردند که استحکام کششی آن نسبت به حالت خام بدون نانو رُس، ۶ برابر افزایش و نفوذپذیری آن در مقایسه با آمیزه‌ی خالص نیز بیش از ۲۰ درصد کاهش داشت.

به کاهش شعاع ژیراسیون پلیمرها با افزایش تعداد شاخه‌های جانبی، EPDM را می‌توان با وجود بنزوئیل‌پراکسید، با مالئیک انیدرید مخلوط کرد تا زنجیره‌های شانه‌ای تشکیل شده باعث آسان کردن برهم‌کنش و نفوذ در لایه‌های MMT شوند.

ژنگ [۱۷] از غلتک آزمایشگاهی برای افزایش فاصله‌ی بین لایه‌های نانو رُس، با اعمال برش مکانیکی استفاده کرد. او مشاهده کرد که نانوزره‌های رُس اصلاح‌شده با تری‌متیل‌اکتادسیل آمین<sup>(۱)</sup> یا دی‌متیل بنزیل اکتادسیل آمین<sup>(۲)</sup> در محمل خود به خوبی حل نشده است؛ اما نانوزره‌های رُس اصلاح‌شده با متیل‌بیس (۲- هیدروکسی اتیل) کوکوالکامین<sup>(۳)</sup>، به خوبی در محمل پخش شدند. مقاومت مکانیکی هر دو نوع نانوکامپوزیت بهبود یافت، اما نانوکامپوزیتی که دارای ۱۵ phr نانوکلی اصلاح‌شده با آلکیل آمید دارای گروه هیدروکسیلی بود، مقاومت کششی بسیار بالاتر را نشان داد.

همچنین زمان بهینه‌ی پخت نانوکامپوزیت EPDM- نانو رُس اصلاح‌شده با این ترکیب‌های آلی در مقایسه با EPDM خالص به میزان چشم‌گیری افزایش می‌یابد؛ به عبارتی، نانو رُس اصلاح‌شده، در واکنش پخت EPDM، نقش تأخیرانداز را داشت. این پدیده و نیز کاهش چگالی پیوندهای عرضی در نانوکامپوزیت‌های EPDM/Clay به جذب عامل‌های پخت روی سطح تقویت‌کننده نسبت داده شده است [۲۳]. وجود عامل‌های پخت در داخل یا لبه‌های صفحه‌های سیلیکاتی، منجر به تشکیل ترکیب‌های فعال و ترک صفحه‌ها، به وسیله‌ی گروه‌های اصلاح‌کننده‌ی سطح نانو رُس برای شرکت در واکنش پخت می‌شود. استفاده از یک آمونیوم چهارظرفیتی به‌عنوان اصلاح‌کننده، از تشکیل این ترکیب‌ها و کاهش فاصله‌ی بین لایه‌های جلوگیری می‌کند [۲۴].

در سامانه‌های پخت گوگردی با وجود نانو رُس اصلاح‌شده با ترکیب‌های آلی، حمله‌ی هسته‌دوست آمین به اتم کربن گروه تیوکربوکسی شتاب‌دهنده، منجر به تشکیل موقتی ترکیب آمین

1. Trimethyl octa decylamine

2. Dimethylbenzyl octa decylamine

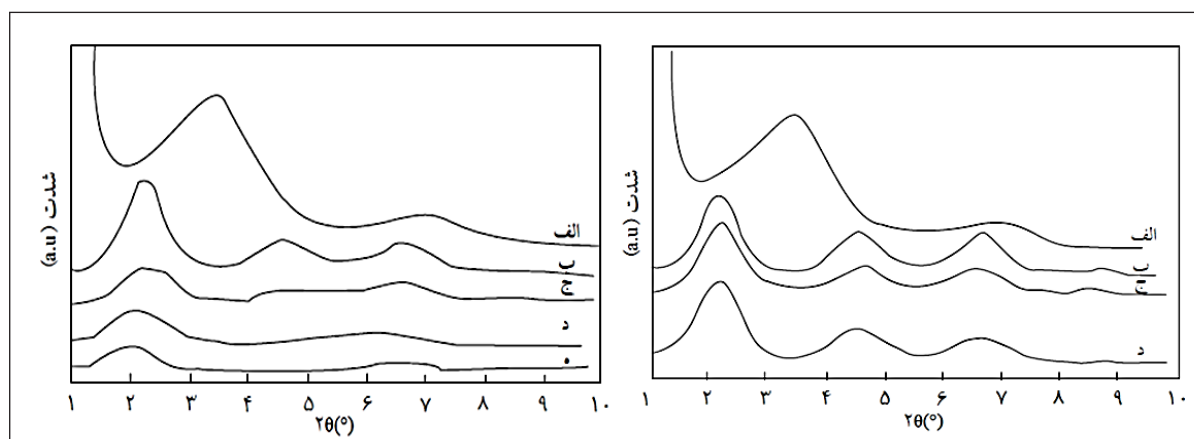
3. Methylbis(2-hydroxyethyl)cocoalkylamine

4. Nano effect

همان‌طور که در شکل (۵-ب) دیده می‌شود، با افزایش درصد نانو رُس در آمیزه‌ها، فاصله‌ی بین‌لایه‌ی در مقایسه با نانو رُس خالص افزایش کمتری نشان داده‌است. این پدیده را می‌توان به افزایش احتمال ایجاد کلوخه‌های نانو رُس در درصد‌های زیاد و آسانی بازشدن لایه‌های نانو رُس در درصد‌های کمتر نسبت داد. در شکل (۴) به‌طور کلی شدت پیک‌های شاخص با افزایش درصد نانو رُس افزایش یافته و طیف مربوط به نمونه‌ی (۵) ناری کمترین شدت است. در نمونه‌های (ج)، (د) و (۵) پیک مشخصه‌ی روشنی دیده نمی‌شود و این مطلب می‌تواند شاهده‌ی بر ایجاد ریزساختار ورقه‌ای از لایه‌های نانو رُس در فاز پیوسته‌ی این نمونه‌ها باشد. در نمونه‌ی الف، پیک ثانویه‌ی نیز علاوه بر پیک مشخصه در طیف‌های XRD دیده می‌شود. پیک دوم دیده‌شده، بیانگر این مطلب است که فاصله‌ی بین‌لایه‌ی درصدی از صفحه‌های نانو رُس موجود در فاز پیوسته افزایش یافته است، ولی درصدی از صفحه‌ها به‌دلیل زیاد بودن مقدار نانو رُس در آمیزه، به یکدیگر فشرده‌شده و نه تنها فاصله‌ی بین صفحه‌های آن زیاد نشده، بلکه پیک مربوط به سمت زاویه‌های بزرگتر نیز انتقال یافته است.

لی و همکارانش [۱۴]، به بررسی تأثیر درصد‌های گوناگون نانو رُس بر ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و ریزساختار آمیزه‌های نانو رُس/PP/EPDM اصلاح‌شده تهبه شده به‌وسیله‌ی اکسترودر پوپیچی<sup>(۱)</sup> آزمایشگاهی با سرعت ۵۰ rpm و با دمای اختلاط ۳۰ تا ۱۴۰ °C پریاختند. ابتدا PP و سپس نانو رُس به اکسترودر اضافه شد و پس از ۵ دقیقه اختلاط، کائوچوی EPDM به آن افزوده شد. همان‌طور که در شکل (۵-الف) مشخص است، طیف XRD مربوط به نانو رُس کلویزیت ۲۰ A ناری پیک مشخصه در زاویه‌ی بازتابش  $2\theta$  برابر ۳٫۵۲ است که بر اساس قانون براگ<sup>(۲)</sup> معادل فاصله‌ی بین‌لایه‌ی ۲٫۲۴ نانومتر است.

انتقال پیک به زاویه‌های کوچکتر، بر اساس همین قانون، بیانگر افزایش فاصله‌ی لایه‌های سیلیکاتیست [۱۴]. نتیجه‌های محاسبه‌ها نشان می‌دهد که فاصله‌ی بین‌لایه‌ی صفحه‌های سیلیکاتی حاضر در فاز پیوسته‌ی لاستیکی، در تمام آمیزه‌های تهیه‌شده، در مقایسه با پودر نانو رُس خالص افزایش یافته است. این پدیده بر نفوذ زنجیرهای لاستیکی در فاصله‌های بین‌لایه‌ی کلویزیت ۲۰ A دلالت دارد.



شکل ۵- طیف XRD مربوط به

(راست) آمیزه‌های لاستیکی PP/EPDM با نسبت وزنی ناری الف(۷۰/۳۰؛ ب)۵۰/۵۰؛ ج)۳۰/۷۰؛ د)۱۰/۹۰ ناری ۷ درصد وزنی نانو رُس (چپ) آمیزه‌های لاستیکی PEN با نسبت وزنی ۷۰/۳۰. ناری الف(۷؛ ب)۵؛ ج)۳؛ د)۱؛ ه) صفر درصد وزنی نانو رُس [۱۴]

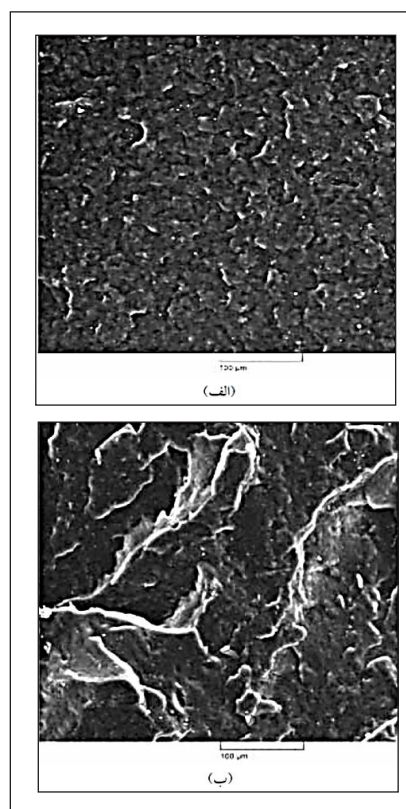


می‌رسد؛ درحالی‌که سطح مقطع شکست این نانوکامپوزیت زبر است. در حقیقت، با افزایش مقدار نانو رُس تا ۷ درصد وزنی، سطح مقطع شکست نانوکامپوزیت نسبت به آمیزه‌ی پر نشده، به دلیل ایجاد برهم‌کنش‌های جدید بین فاز پیوسته و نانو رُس و در نتیجه انحراف مسیر ترک در جریان پدیده‌ی شکست، زبرتر شده است. مقدار ناصافی سطح‌های شکست، به مقدار پیوندهای ایجادشده بین نانو رُس و فاز پیوسته پلیمری بستگی دارد [۲۸].

مطابق با شکل (۷)، طی فرایند شکل‌دهی نانوکامپوزیت، لایه‌های سیلیکاتی در اثر میدان جریان آرایش می‌یابند؛ از این رو ویژگی‌های کششی نانوکامپوزیت افزایش پیدا می‌کند. همان‌طور که انتظار می‌رود، با افزایش درصد کائوچوی EPDM، مدول نمونه‌های نانوکامپوزیت تهیه‌شده نیز افزایش می‌یابد. مطابق با شکل (۷)، با افزودن نره‌های نانو رُس، کرنش در نقطه‌ی شکست و جهندگی آمیزه کاهش می‌یابد. این رفتار به کاهش تحرک‌پذیری و درجه‌ی آزادی زنجیره‌های PP/EPDM در مجاورت نره‌های نانو رُس نسبت داده می‌شود. فاز پیوسته‌ی پلیمری در مجاورت این نره‌های خارجی، انعطاف‌پذیری کمتری دارد و زنجیره‌های پلیمری به دلیل ممانعت فضایی ایجادشده، قابلیت حرکت، چرخش و تغییر طول کمتری دارند. طبیعی‌ست که با کاهش امکان حرکت بزرگ مولکول‌ها، به دلیل قرارگیری نره‌های نانو رُس در میان زنجیره‌های فاز پیوسته، نمونه در برابر فرورفتگی جسم، مقاومت بیشتری نشان دهد، در نتیجه مقدار سختی اندازه‌گیری شده افزایش می‌یابد.

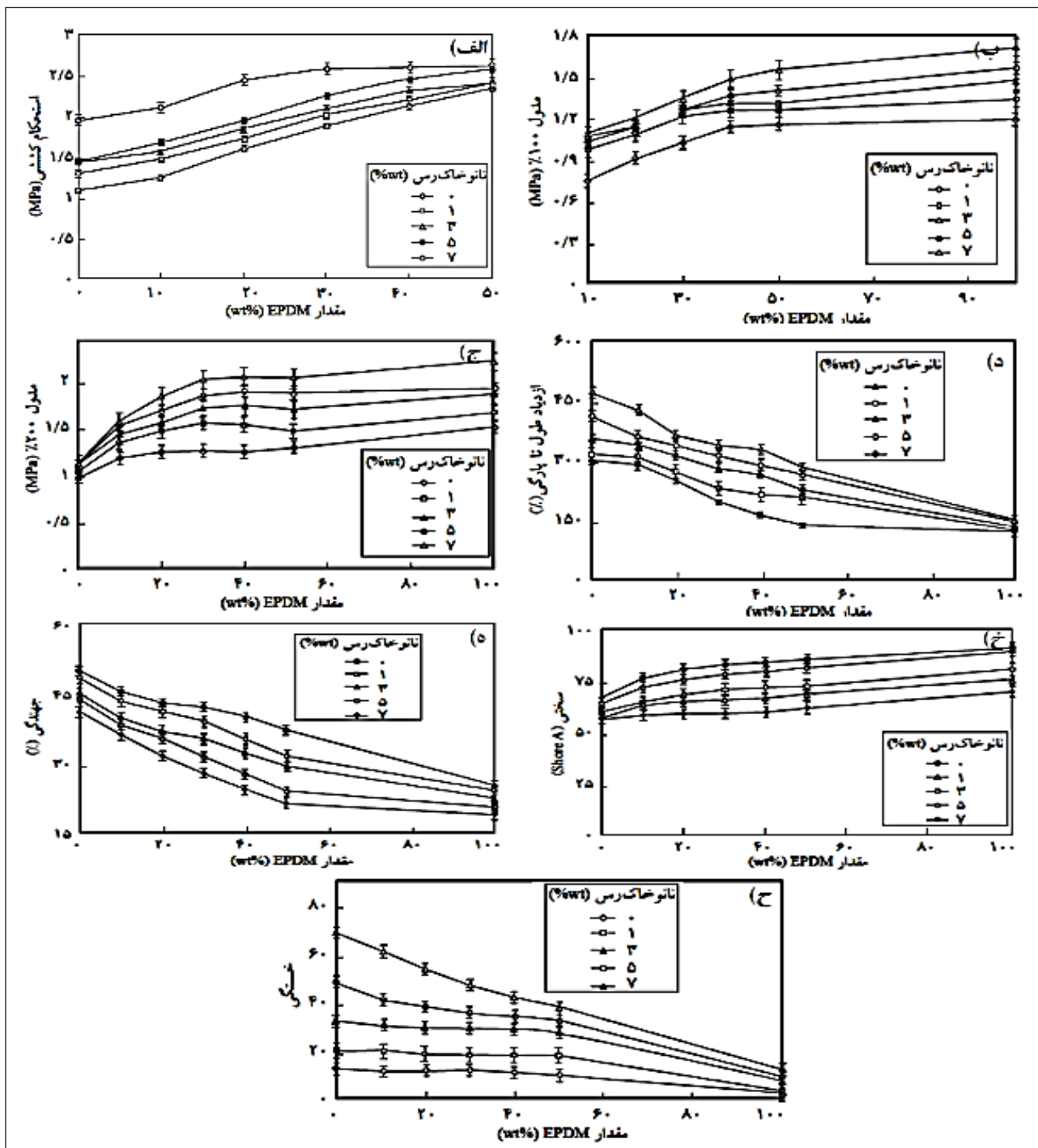
هنگامی‌که کائوچو برای مدت طولانی در معرض تنش‌های مکانیکی متناوب قرار می‌گیرد، به تدریج ترک‌هایی بر سطح کائوچو تشکیل می‌شوند. این ترک‌ها به‌طور کلی عمود بر جهت تنش‌های وارده ایجاد می‌شوند و رشد آن‌ها تا وقتی‌که منجر به پارگی فراورده شوند، ادامه می‌یابد. مقاومت در برابر خستگی نیز به عامل‌های محیطی مثل دما، اکسیژن، بلورینگی، چگالی

طیف بازتابش ارائه‌شده در شکل (۵-الف) اثر افزایش درصد EPDM بر ریزساختار آمیزه‌های نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهد، بدین‌ترتیب که با افزایش درصد EPDM، گراندروی مونی میانگین آمیزه افزایش یافته و در نتیجه انتقال تنش برشی از فاز پیوسته به نره‌های فاز پراکنده افزایش یافته است. این امر منجر به تشدید فرایند شکسته شدن کلوخه‌های نانو رُس در فاز پیوسته شده و منجر به افزایش فاصله‌های بین لایه‌ی نانو رُس می‌شود [۲۷]. تصویر SEM از سطح مقطع شکست نمونه‌های دارای صفر و ۷ درصد نانو رُس در شکل (۶) آورده‌شده است. تفاوت چشم‌گیری بین سطح مقطع شکست آمیزه‌ی خالص و نانوکامپوزیت دارای ۷ درصد نانو رُس وجود دارد. به این ترتیب که سطح شکست آمیزه، کاملاً صاف به نظر



شکل ۶- تصویر SEM از سطح مقطع نمونه‌های شکسته‌شده‌ی دارای (الف)؛ صفر؛ و (ب) ۷ درصد نانو رُس (بزرگ‌نمایی ۵۰۰ برابر) [۲۸]

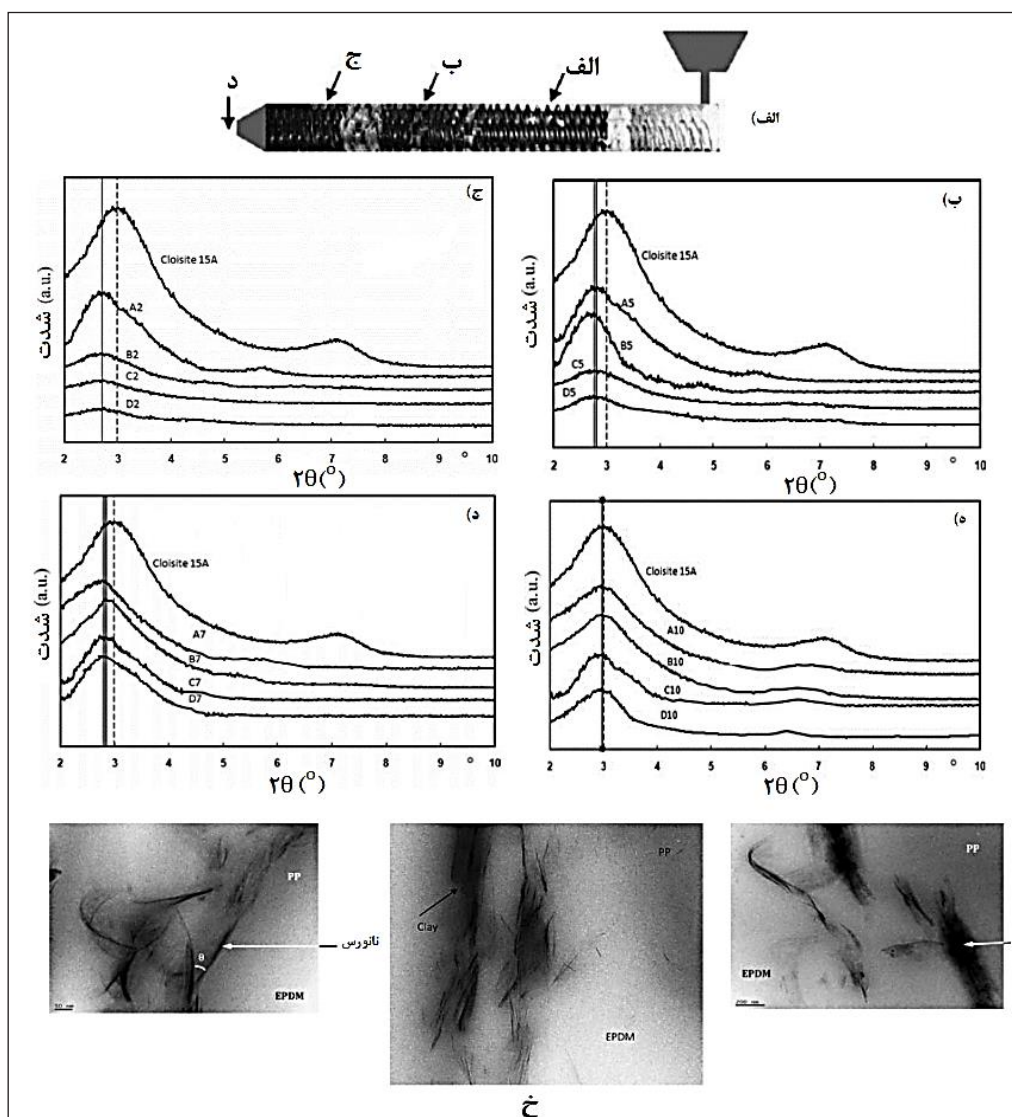
پیوندهای عرضی و نوع این پیوندها بستگی دارد. همانطور که در شکل (۷) دیده می‌شود، با افزایش نره‌های نانو رُس چون چگالی پیوندهای عرضی و استحکام زنجیرها افزایش می‌یابد، مقاومت در برابر خستگی نیز زیاد می‌شود [۲۸].



شکل ۷- تغییرات استحکام کششی؛ (ب) تغییرات مدول ۱۰۰ درصد؛ (ج) تغییرات مدول ۲۰۰ درصد، (د) تغییرات افزایش طول تا پارگی؛ (ه) تغییرات جهنگی؛ (و) تغییرات سختی؛ (ز) تغییرات خستگی در نمونه‌های تهیه‌شده با درصد‌های گوناگون EPDM و نانو رُس [۲۸]

شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از آزمون XRD نمونه‌ها در شکل (۸) آورده شده است. پیک تفرق مربوط به صفحه‌های پودر نانو رُس در ۲,۹۹ درجه ( $d_{001}=29.52\text{\AA}$ ) ظاهر می‌شود که برای تمام نمونه‌های تهیه‌شده، این پیک وجود دارد و نشان می‌دهد که حتی پس از فرایند اختلاط مذاب نیز، این نانو رُس‌ها ساختارهای پیشین خود را حفظ می‌کنند.

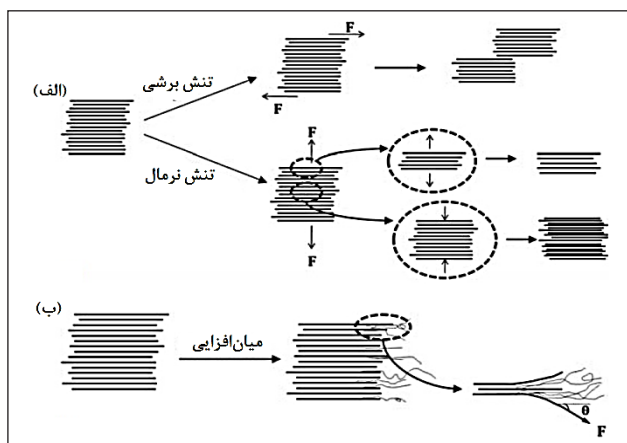
خسروخاور و همکارانش [۲۹]، تکامل میکروساختار نانوکامپوزیت PP/EPDM نانو رُس اصلاح‌شده را در طول فرایند اختلاط، برون اکسترودر بویچه بررسی کردند. در این پژوهش، اختلاط مذاب نانوکامپوزیت‌های PP/EPDM دارای ۲، ۵، ۷ و ۱۰ درصد نانو رُس کلویزیت ۱۵ A در یک اکسترودر بویچه، با سرعت پیچش ۱۵۰ rpm و دمای ۱۸۰ °C انجام



شکل ۸- الف) نمونه‌برداری از نقطه‌های گوناگون اکسترودر در طول فرایند؛ ب) نتیجه‌های به‌دست‌آمده از آزمون XRD نانوکامپوزیت PP/EPDM/Cloisite 15 A (۷۷/۲۰/۲) از نقطه‌ی الف تا د؛ ج) نانوکامپوزیت PP/EPDM/Cloisite 15 A (۷۰/۲۰/۱۰) از نقطه‌ی الف تا د؛ د) نانوکامپوزیت PP/EPDM/Cloisite 15 A (۷۳/۲۰/۷) از نقطه‌ی الف تا د؛ و ه) نانوکامپوزیت PP/EPDM/Cloisite 15 A (۷۰/۲۰/۱۰) از نقطه‌ی الف تا د؛ و خ) تصویر TEM نانوکامپوزیت‌های A2 و D2, D10 [۲۹]

کاهش شدت پیک در طول اکسترودر، نشان‌دهنده‌ی ایجاد ساختار پراکنشی نانو رُس در بستر پلیمر است. مطابق با تصویرهای شماتیک در شکل (۹)، جداسدن صفحه‌های نانو رُس از یکدیگر با مکانیزم الف) برشی و ب) نفوذ زنجیره‌های پلیمر بین صفحه‌های سیلیکات رخ می‌دهد [۲۹]. در این حالت نیروی برشی اعمال‌شده توسط اکسترودر، قطره‌های درشت EPDM را می‌شکند و ناحیه‌های ریز در آن ایجاد می‌کند و این نیرو به حدی است که از انعقاد آن‌ها جلوگیری می‌کند [۹].

تصویر TEM نانو کامپوزیت‌های D10، D2 و A2 در شکل (۸-خ) آورده شده است. ناحیه‌های سیاه، خاکستری تیره و روشن به ترتیب نشان‌دهنده‌ی لایه‌های سیلیکات، PP و فاز EPDM است. همچنین یکسری دانه‌های تیره در تصویرهای TEM موجود است که نشان‌دهنده‌ی تجمع‌های نانو رُس است [۲۹].



شکل ۹- جداسدن صفحه‌های نانو رُس از یکدیگر با مکانیزم

الف) برشی و ب) نفوذ زنجیره‌های پلیمر [۲۶]

استفاده از عامل پخت و انجام واکنش پخت به ولکانیزاسیون دینامیکی<sup>(۱)</sup> معروف است. این کار منجر به عملکرد بالای ماده‌ی به‌دست آمده از دو جزء لاستیکی و ترموپلاستیک و در واقع پخش عالی نره‌های لاستیکی در محیط ترموپلاستیک خواهد شد. بآب و همکارانش تأثیر شبکه‌ای کرن دینامیکی PP/EPDM، با تغییر غلظت عامل شبکه‌ای‌کننده و نسبت اختلاط اجزا را

بر اساس مطالعه‌های ژنگ [۱۷]، استحکام کششی نانو کامپوزیت‌های PP/EPDM نانو رُس، سه تا چهار برابر بیشتر از لاستیک یا PP خالص است؛ این درحالی‌ست که افزایش درصد نانو رُس بیش از ۵ درصد، منجر به کلوخه‌سازی نانو نره‌ها و کاهش یا تثبیت استحکام کششی می‌شود. این کلوخه‌ها ضمن کاهش مساحت بین‌سطحی، به شکل نقطه‌های تمرکز تنش عمل کرده و ویژگی‌های مکانیکی را تضعیف می‌کنند. افزایش درصد نانو رُس در نانو کامپوزیت EPDM، منجر به کاهش چگالی پیوندهای عرضی و کرنش در شکست بیشتر می‌شود [۳۰]. پراکنش یکنواخت نانو نره‌های رُس در محمل EPDM، همچون یک مانع فیزیکی، در برابر رشد ترک مقاومت کرده و مقاومت به پارگی نانو کامپوزیت را بهبود می‌بخشد [۲۲].

تغییرهای مدول کششی آمیزه‌های EPDM با وجود نانو رُس، توسط وو و همکاران [۳۱] با استفاده از مدل‌های گوث، هالپین-تسای و هالپین-تسای اصلاح‌شده که عموماً برای کامپوزیت‌های تقویت‌شده یا الیاف با پرکننده‌های میله‌ای شکل استفاده می‌شوند، بررسی شد. با در نظر گرفتن اثر کمتر تقویت‌کننده‌های صفحه‌ای شکل نسبت به میله‌ای بر مدول کششی، ضریب کاهش مدول این نوع تقویت‌کننده‌ها از راه پردازش داده‌های تجربی، برابر ۰٫۶۶ برآورد شده و در معادله‌های یادشده وارد شد. نسبت ابعادی صفحه‌های نانو رُس در نانو کامپوزیت نیز با تحلیل آماری تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری معین شد. دیده شد که وارد کردن ضریب کاهش مدول، نقش مثبتی در قابلیت پیش‌بینی مدل‌ها داشته است. در شکل (۸-الف) دیده می‌شود که با تغییر حرکت از نقطه‌ی A در اکسترودر تا D در تمامی مقدارهای نانو رُس، پیک مربوط به نانو رُس در طیف XRD به سمت چپ منتقل می‌شود که نشان‌دهنده‌ی افزایش فاصله‌ی بین صفحه‌های نانو رُس است. با افزایش مقدار نانو رُس در نمونه‌ها، شدت پیک نانو رُس افزایش می‌یابد (شکل ۸-ب تا ۸-د).

1. Dynamic vulcanization

بررسی کردند.

بررسی‌های که توسط نادری و همکارانش [۳۰] بر روی ولکانش دینامیکی PP/EPDM/Cloisite 15 A، با نسبت (۷۵/۲۰/۵) که با استفاده از اختلاط مناب مستقیم و در اکسترودر بویچه به شکل دینامیکی ولکانیزه و پخت شده بود، انجام شد؛ تأثیر توالی اختلاط اکسترودر بویچه بر روی نانوکامپوزیت بررسی شد. نتیجه‌های آزمون‌های XRD، TEM و گرانروی مناب نشان دادند که نمونه‌هایی که از راه اختلاط مستربچ PP/clay با EPDM به دست آمدند، پراکنش بسیار بهتری نسبت به EPDM و نانوزرها در محیط PP دارند.

خسروخاور و همکارانش [۳۱] در سال ۲۰۱۴ میلادی، تأثیر شرایط فرایندی مانند نرخ خوراکدهی (۰/۲ تا ۱ کیلوگرم بر ساعت)، سرعت پیچش (۵۰ تا ۱۵۰ rpm) و دما (۱۸۰ تا ۲۰۰ °C) را بر روی سامانه‌ی PP/EPDM/نانو بررسی کردند. نتیجه‌ها نشان داد که ویژگی‌های مکانیکی و ساختارهای پراکنشی نانوزرها در محیط، با افزایش سرعت پیچش، کاهش دما و نرخ خوراکدهی، افزایش یافت؛ به طوری که به ترتیب با کاهش نرخ خوراکدهی از ۱ تا ۰/۲ کیلوگرم بر ساعت، افزایش سرعت پیچش از ۵۰ تا ۱۵۰ rpm و کاهش دما از ۲۰۰ به ۱۸۰ °C، فاصله‌ی بین نانوزره‌های رُس به ترتیب از ۳۰/۲۳ به ۳۱/۸۷، ۳۰/۹۷ به ۳۱/۸۷ و ۲۷/۹۴ به ۲۹/۹۲ آنگستروم افزایش داشته است. بر اساس ویژگی‌های مکانیکی به دست آمده، سرعت چرخش، نرخ خوراکدهی و دمای بهینه‌ی معادل ۱۵۰ rpm، ۰/۲ kg/h و ۱۸۰ °C مشخص شد. اثر موقعیت جای‌گیری نانو رُس در هر یک از فازهای سامانه و تأثیر این جای‌گیری بر ویژگی‌های نهایی فراورده نیز مورد بحث قرار گرفت.

در مطالعه‌ی که توسط نادری و همکارانش [۳۰] بر روی ولکانش دینامیکی PP/EPDM/Cloisite 15 A، با نسبت (۷۵/۲۰/۵) که با استفاده از اختلاط مناب مستقیم و در اکسترودر بویچه به شکل دینامیکی ولکانیزه و پخت شده بود، انجام شد؛ تأثیر توالی اختلاط اکسترودر بویچه بر روی نانوکامپوزیت بررسی شد. نتیجه‌های آزمون‌های XRD، TEM و گرانروی مناب نشان دادند که نمونه‌هایی که از راه اختلاط مستربچ PP/clay با EPDM به دست آمدند، پراکنش بسیار بهتری نسبت به EPDM و نانوزرها در محیط PP دارند.

خسروخاور و همکارانش [۳۱] در سال ۲۰۱۴ میلادی، تأثیر شرایط فرایندی مانند نرخ خوراکدهی (۰/۲ تا ۱ کیلوگرم بر ساعت)، سرعت پیچش (۵۰ تا ۱۵۰ rpm) و دما (۱۸۰ تا ۲۰۰ °C) را بر روی سامانه‌ی PP/EPDM/نانو بررسی کردند. نتیجه‌ها نشان داد که ویژگی‌های مکانیکی و ساختارهای پراکنشی نانوزرها در محیط، با افزایش سرعت پیچش، کاهش دما و نرخ خوراکدهی، افزایش یافت؛ به طوری که به ترتیب با کاهش نرخ خوراکدهی از ۱ تا ۰/۲ کیلوگرم بر ساعت، افزایش سرعت پیچش از ۵۰ تا ۱۵۰ rpm و کاهش دما از ۲۰۰ به ۱۸۰ °C، فاصله‌ی بین نانوزره‌های رُس به ترتیب از ۳۰/۲۳ به ۳۱/۸۷، ۳۰/۹۷ به ۳۱/۸۷ و ۲۷/۹۴ به ۲۹/۹۲ آنگستروم افزایش داشته است. بر اساس ویژگی‌های مکانیکی به دست آمده، سرعت چرخش، نرخ خوراکدهی و دمای بهینه‌ی معادل ۱۵۰ rpm، ۰/۲ kg/h و ۱۸۰ °C مشخص شد. اثر موقعیت جای‌گیری نانو رُس در هر یک از فازهای سامانه و تأثیر این جای‌گیری بر ویژگی‌های نهایی فراورده نیز مورد بحث قرار گرفت.

در مطالعه‌ی که توسط نخعی و همکارانش [۳۲] در سال ۲۰۱۶ میلادی انجام شد، تأثیر سرعت چرخش و دما بر روی ویژگی‌های مکانیکی و کششی نانوکامپوزیت‌های PP/EPDM/نانو رُس، با نسبت وزنی ۷۷/۲۰/۳ که با استفاده از فرایند همزن اصطکاکی<sup>(۴)</sup> تهیه شده بودند، بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که با افزایش سرعت چرخشی و دما، مقاومت کششی به میزان ۱۵ درصد بهبود یافت و درصد کشش در نقطه‌ی شکست از ۴۶ تا ۲۲ درصد کاهش پیدا کرد. همچنین مشخص شد که پارامترهای فرایندی مورد نظر، بر روی میزان پراکنش نانوزرها تأثیر می‌گذارد، به طوری که فاصله‌ی بین نانوزره‌های خالص ۳۰/۴۴ بود، در حالی که این فاصله در نانوکامپوزیت یاد شده که دارای ۳ درصد وزنی نانوزره بود، به ۳۴/۴۸ آنگستروم رسید.

نتیجه‌های به دست آمده از مطالعه‌ها، با استفاده از آزمون DSC بر روی PP/EPDM/نانو رُس، افزایشی را در Tg نانوکامپوزیت‌های PP/EPDM/نانو رُس، در مقایسه با EPDM و PP خالص نشان

در مطالعه‌ی که در سال ۲۰۱۲ میلادی توسط کرامتی و همکارانش [۳۲] انجام شد، تأثیر توزیع نانوزره‌های رُس بر روی مورفولوژی (ریخت‌شناسی) فوم به دست آمده از نانوکامپوزیت

1. Internal mixer

2. Super critical Nitrogen

3. Physical blowing agent

4. Friction stir processing (FSP)

نفوذپذیری و ریزساختار نانوکامپوزیت PEN تهیه شده به وسیله اکسترودر دوپیچه، تکامل میکروساختار نانوکامپوزیت PEN در طول فرایند اکسترودر دوپیچه و در نهایت تغییر شکل نانوکامپوزیت PEN در اثر اعمال نیروی فشاری و برشی پرداخته شده است.

بر اساس نتیجه‌های یادشده، ویژگی‌های کششی نانوکامپوزیت‌های PEN دارای درصد‌های گوناگون نانو رُس در مقایسه با آمیزی خالص، به دلیل تغییر در ویژگی‌های فصل مشترک و ایجاد محدودیت در حرکت و جابه‌جایی زنجیرهای پلیمری به واسطه‌ی وجود نره‌های خارجی نانو رُس، تا ۵ درصد وزنی بهبود می‌یابد. اعمال ۵ درصد نانونره‌ی رُس نفوذپذیری نانوکامپوزیت نهایی را به میزان ۶ درصد نسبت به اکسیژن، مقاومت الکتریکی حجمی را تا ۷۰ درصد و ثابت دی‌الکتریک را به میزان ۶ درصد کاهش و همچنین Tg و مقاومت به شعله را به میزان ۱۰۰ °C افزایش می‌دهد.

روشن است که افزایش استحکام و مدول کششی، به درجه‌ی پراکندگی لایه‌های نانو رُس در محمل پلیمری وابسته است و هرچه درجه‌ی پراکنش بیشتر باشد، احتمال رسیدن به ساختار پراکنشی بیشتر می‌شود و در نتیجه به بالاترین کیفیت مطلوب نانوکامپوزیت خواهیم رسید. بهترین روش تهیه‌ی نانوکامپوزیت، استفاده از اکسترودر دو پیچه است، به طوری که تمامی اجزا، به طور هم‌زمان وارد اکسترودر شوند. فرایند میلان لایه‌ی شدن و ریزساختار نهایی نانوکامپوزیت، افزون بر ماهیت لاستیک، به نوع اصلاح‌کننده، شتاب‌دهنده‌های واکنش پخت و شرایط فرایندی بستگی دارد IRM

داند. این اثر به کاهش نیروهای جانبی بین زنجیرهای پلیمر مربوط است. علاوه بر این موارد گزارش شده است که اعمال نانونره‌های رُس به محمل PP/EPDM، مقاومت حرارتی آن را افزایش می‌دهد و نقطه‌ی نوب آن را به میزان ۴۰ درجه و تا حدود ۱۷۰ °C بالا می‌برد. دلیل اصلی این امر در این است که نانو رُس یک ماده‌ی معدنی ست و به آسانی نمی‌سوزد [۲۴]. لایه‌های سیلیکات که از نظر اندازه کوچکتر از مولکول‌های پلیمراند، بین زنجیرها نفوذ کرده و نیروهای جانبی قطبی با آنها ایجاد می‌کنند. وجود لایه‌های نفونناپنیر نانو رُس، مسیر عبور محصولات فرار در محمل لاستیکی را طولانی می‌کنند و دمای تخریب EPDM را افزایش می‌دهد. آچارها [۲۰] کاهش نفوذپذیری اکسیژن در نانوکامپوزیت را تأیید کرد. افزون نانونره‌های رُس به EPDM و PP، مقاومت الکتریکی حجمی را به علت وارد شدن گروه‌های قطبی رُس به سامانه کاهش می‌دهند [۱۲، ۳۶ و ۳۵].

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه، نتیجه‌های به دست آمده از مطالعه‌های صورت گرفته بر روی یکی از کارآمدترین روش‌ها برای بهبود ویژگی‌های PP، یعنی بهره‌گیری از EPDM به همراه نانو رُس مورد بررسی قرار گرفت. پس از معرفی EPDM، PP، آلیاژ PP/EPDM و نانوکامپوزیت PP/EPDM/نانورُس (PEN)، به بررسی نتیجه‌های به دست آمده از مطالعه‌های صورت گرفته بر روی نانوکامپوزیت‌های PEN، شامل بررسی روش‌های تهیه، تأثیر اصلاح و اعمال درصد‌های مختلف نانورُس بر ویژگی‌های مکانیکی، الکتریکی،

### مراجع

1. M. Clive, C. Teresa, "Polypropylene: the definitive user's guide and databook", USA, Plastic design library, 1998.
2. d. Costa, H.M. Ramos, V. D. da Silva, A. S. Siqueira, "Analysis and optimization of polypropylene (PP)/ethylene-propylene-diene monomer (EPDM)/scrap rubber tire (SRT) mixtures using RSM methodology", Polym. Test., 29, 572- 578, 2010.
3. A. L. N. Da Silva, F. M. B. Coutinho, "Some properties of polymer blends based on EPDM/PP", Polym. Test. 15, 45- 52, 1996.

4. C. Jacob, P. P. De, S. K. De AK Bhowmick, "Effect of ground EPDM vulcanizate on properties of EPDM rubber", Appl. Polym. Sci. 82, 3293- 3303, 2001.
5. M.M. Abdel Aziz, H. A. Amer, M. K. Atia, A. gwaed Mohamed Rabie, "Modification of CeO<sub>2</sub> and its effect on physical and mechanical properties of gamma irradiated EPDM rubber Nano composite contain montmorillonite modified nanoclay", J. Vinyl Additive Tech. 23, E201- E210, 2017.
6. S. Jipa, M. Lungulescu, T. Zaharescu, R. Setnescu, T. Setnescu, "Chemiluminescence study on gamma-irradiated EPDM/IIR blends", J. Optoelectron. Adv. Mater. 10, 834- 836, 2008.
7. M. Kato, A. Tsukigase, H. Tanaka, A.I. Usuki, "Preparation and properties of Isobutylene- Isoprene Rubber- Clay Nano composites", J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 44, 1182- 1188, 2006.
8. A. R. Shafieizadegan Esfahani, M. M. Abdollahi, A. A. Katbab, "Effects of compounding procedure on morphology development, melt rheology, and mechanical properties of nanoclay reinforced dynamically vulcanized EPDM/Polypropylene thermoplastic vulcanizates", Polym. Eng. Sci., 56, 914- 921, 2016.
9. K. Singh, T. Nanda, R. Mehta, "Addition of Nano clay and compatibilized EPDM rubber for improved impact strength of epoxy glass fiber composites", Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact., 103, 263- 271, 2017.
10. H. Moustafa, N. A. Darwish, "Effect of different types and loadings of modified nanoclay on mechanical properties and adhesion strength of EPDM- g- MAH/Nylon 66 systems", International Journal of Adhesion and Adhesives, 61, 15- 22, 2015.
11. A. Mostafapour, Gh. Naderi, M. R. Nakhaei, "Effect of process parameters on fracture toughness of PP/EPDM/nanoclay nanocomposite fabricated by novel method of heat assisted", polym. Compos. 21, 123- 143, 2016. <https://doi.org/10.1002/pc.24214>
12. W. Li, H. Dong, S.J. Ahmadi, "Preparation and Properties of Ethylene- Propylene- Diene Rubber/Organo montmorillonite Nano composites", Appl. Polym. Sci., 94, 440- 445, 2004.
13. D. H. Kang, K. Desai, K. Ho, C. Sung, J. Mead, "Lead Free Elastomer Stabilization for Wire and Cable Applications", Meeting of the American Chemical Society, Washington DC, 1049, 2003.
14. P. Li, G. Yin, J. Song, L. Sun, H. Wang, "High-performance EPDM/organoclay Nanocomposites by Melt extrusion", Appl. Clay. Sci., 40, 38- 44, 2008.
15. H. Acharya, S. K. Srivastava, A. K. Bhowmick, "Synthesis of Partially Exfoliated EPDM/LDH Nano composites by Solution Intercalation: Structural Characterization and Properties", Compos. Sci. Technol., 67, 2807- 2816, 2007.
16. A. Ahmadi, N. B. Mostafa Arab, Gh. Naderi, M. R. Nakhaei, "Optimization of CO<sub>2</sub> laser welding process parameters of PP/EPDM/Clay Nano composite using response surface methodology", Mechan. Indust. 18, 220-232, 2017.
17. H. Zheng, Y. Zhang, Z. L. Peng, Y. X. Zhang, "Influence of Clay Modification on the Structure and Mechanical Properties of EPDM/ montmorillonite Nano composites", Polym. Test. 23, 2, 217- 222, 2004.
18. N. K. Kyu, K. Hyungsu, W. L. Jae, "Effect of Interlayer Structure, Matrix Viscosity and Composition of a Functionalized Polymer on the Phase Structure of Polypropylene-montmorillonite Nano composites", Polym. Eng. Sci. 41, 1, 1963- 1969, 2001.
19. H. Zheng, Z. Peng, "Influence of the Clay Modification and Compatibilizer on the Structure and Mechanical Properties of Ethylene- Propylene- Diene Rubber/Montmorillonite Composites", Appl. Polym. Sci. 92, 638- 64, 2004.
20. H. Acharya, M. Pramanik, S.K. Srivastava, A. K. Bhowmick, "Synthesis and Evaluation of High- Performance Ethylene- Propylene- Diene Terpolymer/Organo clay Nanoscale composites", Appl. Polym. Sci. 93, 2429- 2436, 2004.

21. S. J. Ahmadi, Y. Huang, W. Li, "Fabrication and Physical Properties of EPDM- Organo clay Nano composites" *Compos. Sci. Technol.* 65, 1069-1076, 2015.
22. B. Liu, Q. J. Ding, Q. He, J. Cai, B.X. Hu, S. Shen, "Novel Preparation and Properties of EPDM/Montmorillonite Nano composites", *Appl. Polym. Sci.* 99, 2578- 2585, 2016.
23. W. C. Young, Y. Yungchul, R. Seunghoon, N. Changwoon, "Preparation and Properties of EPDM/Organo montmorillonite Hybrid Nano composites", *Polym. Int.* 51, 319- 334, 2002.
24. M. Zaborski, J. B. Donnet, "Activity of Fillers in Elastomer Networks of Different Structure", *Macromol. Symp.* 194, 1, 87-100, 2013.
25. D. Kang, D. Kim, S. H. Yoon, D. Kim, C. Barry, J. Mead, "Properties and Dispersion of EPDM/Modified-Organo clay Nano composites", *Macromol. Mater. Eng.* 292, 329- 338, 2007.
26. H. Okamoto, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, "Nylon 6/Na-montmorillonite Nano composites prepared by compounding Nylon 6 with Na- montmorillonite slurry", *Polym.* 44, 2933- 2937, 2003.
27. A. Alipour, G. Naderi, G. R. Bakhshandeh, H. Valic, S. Shokoohi, "Elastomer Nano composites based on NR/EPDM/Organoclay: morphology and properties", *Int. Polym. Proc.*, 26, 48- 55, 2011.
28. R. Khosrokhavar, G. Naderi, G. R. Bakhshandeh, M. H. R. Ghoreishy, "Effect of processing parameters on PP/EPDM/Organoclay Nano composites properties using taguchi analysis method", *Iran. Polym. J.* 20, 41- 53, 2011.
29. R. Khosrokhavar, G. Naderi, G. R. Bakhshandeh, M. H. R. Ghoreishy, "Microstructural Evolution of PP/EPDM/Organo clay Nano composites in a Twin Screw Extruder", *Intern. Polymer Processing XXVI*, 2, 190- 198, 2011.
30. Gh. Naderi, R. Khosrokhavar, Sh. Shokoohi, Gh. R. Bakhshandeh, M. H. R. Ghoreishy, "Dynamically Vulcanized Polypropylene/Ethylene- ropolyene Diene Monomer/Organoclay Nano composites: Effect of Mixing Sequence on Structural, Rheological, and Mechanical Properties", *JOURNAL OF VINYL & ADDITIVE TECHNOLOGY*, 22 (3), 320- 325, 2016.
31. R. Khosrokhavar, Gh. Naderi, Gh. R. Bakhshandeh, "Effect of Processing Parameters on PP/EPDM/Organo clay Nano composites Using Taguchi Analysis Method", *Iranian Polymer Journal*, 20 (1), 41- 53, 2011.
32. M. Keramati, I. Ghasemi, M. Karrabi, H. Azizi, "Microcellular foaming of PP/EPDM/organoclay Nano composites: the effect of the distribution of Nano clay on foam morphology", *Polymer Journal*, 44, 433- 438, 2012.
33. M. R. Nakhaei, G. Naderi, A. Mostafapour, "Effect of processing parameters on morphology and tensile properties of PP/EPDM/Organo clay Nano composites fabricated by friction stir processing", *Iran Polym. J.*, 25, 179- 191, 2016.
34. Y. Ma, Y. P. Wu, Y. Q. Wang, L.Q. Zhang, "Structure and Properties of Organoclay/EPDM Nano composites: Influence of Ethylene Contents", *Appl. Polym. Sci.* 99, 914- 919, 2016.
35. Y.P. Wu, Q.X. Jia, D. S. Yu, L.Q. Zhang, "Modeling Young's Modulus of Rubber-Clay Nano composites Using Composite Theories", *Polym. Test.* 23, 903- 909, 2014.
36. Y. Mohammadpour, A. A. Katbab, "Effects of the Ethylene-Propylene-Diene Monomer Microstructural Parameters and Interfacial Compatibilizer Upon the EPDM/Montmorillonite Nano composites Microstructure: Rheology/ Permeability Correlation", *Appl. Polym. Sci.*, 106, 4218- 4209, 2007.



# Polypropylene/EPDM/Nano clay Nano composite: Review on Microstructure and Mechanical, Permeability, and Electrical Properties

S. Abdollahi-Baghdan\*

Ph.D. student, Department of Polymer and Color Engineering, Amirkabir University of Technology, Iran

\*Corresponding author Email: saharabdollahi34@aut.ac.ir

Received: May 2018, Revised: January 2019, Accepted: February 2019

**Abstract:** The use of Nano materials, such as Nano clay, is one of the most effective methods for improving the properties of polypropylene (PP)-Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM) composite. In this study, after the introduction of PP, EPDM, PP/EPDM and PP/EPDM/Nano clay (PEN) Nano composite, the results of studies on PEN Nano composites were reviewed including of the preparation methods, the effect of application of various Nano clay loads on the mechanical, electrical, gas permeability properties and microstructure of the PEN Nano composite prepared by the twin screw extruder, the microstructure evolution of the PEN Nano composite during mixing in the twin screw extruder, and finally the deformation of the PEN Nano composite by applying compressive and shear force. Based on the results, the tensile strength of PEN Nanocomposites containing up to 5% by weight of Nano clay improved compared to the pure compound, due to changes in the interfaces properties, and the restriction of the movement and displacement of polymeric chains by the Nano clay particles. Applying of 5% Nano clay particles reduced the permeability to Oxygen by 6%, the electrical volume resistivity up to 70% and the dielectric constant by 6% and also increased glass transition temperature and flame resistance by up to 100 °C. in general, mechanical and electrical properties of PEN Nano composite depend on the degree of Nano clay layers dispersion in the polymer matrix. The best way to prepare Nano composite is to use a twin screw extruder, so that all the components are extruded simultaneously.

**Keywords:** Nano composite, Ethylene Propylene Diene Monomers, Polypropylene, Nano clay.