

بررسی نقش نانو ذرات کربنات کلسیم بر مقاومت به نفوذ فرورونده نانوکامپوزیت پایه پلی اتیلن (با چگالی متوسط) تقویت شده با نانوذرات کربنات کلسیم در آزمون فروری

فرشته حسین آبادی*، سید مجتبی زبرجد**، محمد مزینانی*** و وحید کیانی* و حمیدرضا پوررضا**
گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
گروه مهندسی کامپیوتر، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

(دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۱/۲۱ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۰/۵/۱۶)

(CaCO₃)

چکیده -
(PE)

واژگان کلیدی :

Effect of nano-size calcium carbonate on perforation resistance of medium- density polyethylene

F. Hosseinabadi, S. M. Zebarjad, M. Mazinani, V. Kiani and H. R. Pourreza

Department of Materials Science and Metallurgy, Eng. Faculty, Ferdowsi University of Mashhad

Department of Computer, Eng. Faculty, Ferdowsi University of Mashhad

Abstract: In this article, the role of nano-size calcium carbonate in penetration resistance of medium- density polyethylene (PE) was investigated through experiments. In order to study the penetration resistance of PE and its nanocomposites, perforation test was carried out. The results of tests showed that penetration resistance depends strongly on calcium carbonate amount. As a matter of fact, addition of CaCO_3 to PE increases resistance against penetration as CaCO_3 amount reaches to 5 percent of weight. Stereomicroscope was used to evaluate the damage and plastic zone around the perforated area in all the samples including neat polyethylene and its nanocomposites. The plastic zone was measured using an image analysis as an effective technique. The results of image analysis techniques proved that the addition of calcium carbonate to PE makes a damaged zone around the perforated area. The results of microscopic evaluations showed that the area of plastic zone rises as the amount of calcium carbonate increases up to 7.5 percent of weight. By increasing the amount of CaCO_3 , resistance against penetration decreases more and some micro cracks appear around the perforated area. For further clarification of the fracture mechanism of MDPE nanocomposites, scanning electron microscopy was employed. Fracture surface images showed that when calcium carbonate is higher than 5 percent of weight, agglomeration of nanoparticles occurs, resulting in lower resistance against penetration to the samples.

Keywords: nanocomposite, polyethylene, calcium carbonate, shear yielding, perforation test.

۱- مقدمه

پلی اتیلن یک پلیمر نیمه بلورین می باشد که برحسب مقدار درصد بلورینگی یا آمورف بودن، چقرمگی متفاوتی خواهد داشت. با توجه به دامنه کاربرد، این ماده ترموپلاستیک از اولین کاندیدها برای بسیاری از کاربردهای مهندسی محسوب می شود. قیمت پایین، قابلیت تولید قطعات پلی اتیلنی به وسیله اکثر روشهای مرسوم مانند تزریق، قالب گیری فشاری، اکستروژن و غیره از مهمترین دلایل استفاده روز افزون از این پلیمر می باشد. چقرمگی عالی به ویژه در دمای پایین، مقاومت شیمیایی مناسب و خواص الکتریکی خوب، از دلایل دیگر استفاده از این ماده پلیمری است [۱ و ۲].

اگرچه پلی اتیلن در بین پلیمرهای دیگر از خواص مطلوبی برخوردار است، اما به دلیل نقطه ذوب پایین و خواص مکانیکی نه چندان مطلوب، کاربردهای آن در صنعت محدود است. استفاده از پرکننده های غیرآلی علاوه بر کاهش قیمت، باعث بهبود بعضی از خواص فیزیکی و مکانیکی مواد پلیمری می گردد [۳، ۴]. یکی از متداولترین پرکننده ها که به پلی اتیلن

اضافه می گردد، کربنات کلسیم (CaCO_3) می باشد. از دلایل استفاده از کربنات کلسیم به عنوان پرکننده برای اغلب پلیمرها، می توان به قیمت پایین و در دسترس بودن آن اشاره کرد [۵]. با توجه به کاربرد وسیع پلی اتیلن و نانو کامپوزیت آن در صنعت، تحقیقات گسترده ای بر روی این مواد صورت گرفته است. تأثیر اضافه نمودن نانو ذرات کربنات کلسیم بر روی پلی اتیلن از دیدگاه متفاوتی قابل بررسی است [۶].

تحقیقات زیادی برای بررسی تأثیر اندازه نانو ذرات کربنات کلسیم بر خواص مکانیکی پلی اتیلن صورت گرفته است. نتایج نشان می دهند که با کاهش اندازه ذرات کربنات کلسیم، استحکام کششی نمونه نانو کامپوزیتی افزایش می یابد [۳ و ۷]. با کاهش اندازه ذرات پرکننده تا ابعاد نانومتری، خواص مکانیکی و حرارتی به طور چشمگیری افزایش می یابد [۶]. تحقیقات در دیدگاه دوم به بررسی نقش اندازه ذرات پرکننده بر رفتار تغییر شکل نانو کامپوزیت PE/CaCO_3 می پردازند [۶، ۸ و ۹]. نتایج این تحقیقات نشان از تأثیر بسیار زیاد حضور نانو ذرات بر رفتار تغییر شکل PE دارد. دسته دیگری از تحقیقات بر روی

عملیات سطحی و پوشش دهی نانو ذرات و همچنین میزان چسبندگی فصل مشترک ذرات با زمینه متمرکز شده‌اند [۹]. تأثیر اضافه نمودن نانو ذرات کربنات کلسیم در حدود ۱۰ درصد وزنی به پلی اتیلن بر روی خواص کششی، گرانی و پایداری ابعادی، مورد بررسی قرار گرفته است [۹ و ۱۰]. با اضافه نمودن حدود ۱۰ درصد حجمی کربنات کلسیم، مدول یانگ کامپوزیت تا حدود ۷۰٪ افزایش می‌یابد [۹]. پایداری ابعادی، با اضافه شدن نانو ذرات به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد [۵ و ۱۱]. رفتار خزشی $PE/CaCO_3$ به مقدار نانو ذرات شدیداً وابسته بوده و در ۱۰ درصد وزنی کربنات کلسیم، مقاومت خزشی نانو کامپوزیت به بالاترین مقدار خود می‌رسد [۱۲]. اما از طرف دیگر اضافه نمودن کربنات کلسیم به زمینه پلی اتیلن تأثیرات نامطلوبی را نیز در پی دارد. به عنوان مثال، اضافه نمودن نانو ذرات کربنات کلسیم به زمینه پلی اتیلن باعث کاهش چقرمگی شکست می‌شود و یا با اضافه نمودن کربنات کلسیم در حدود ۱۰ درصد حجمی کربنات کلسیم به پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE) مقاومت به ضربه شدیداً کاهش می‌یابد [۹ و ۱۰].

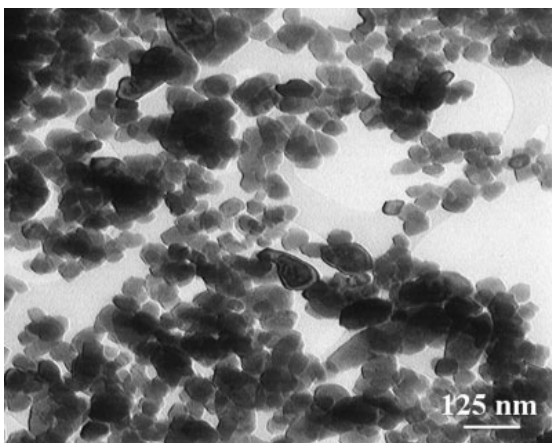
پلی اتیلن با چگالی متوسط در مقایسه با پلی اتیلن با چگالی بالا، از مقاومت به ایجاد ترک ناشی از تنش بالاتر و حساسیت به شیار کمتری برخوردار است. از آنجا که کاربرد این ماده بیشتر در لفافهای قابل انقباض، لوله‌های تحت فشار و بطریها به کار می‌روند، پدیده پارگی توسط نفوذ فرورونده در این ماده، از اهمیت بسزایی برخوردار می‌باشد. تحقیقات نشان دادند که می‌توان از آزمون فروروی برای تعیین استحکام و انعطاف پذیری فیلمهای نازک ترموپلاستیک استفاده نمود. نتایج استحکام حاصل از آزمون فروروی متناسب با نتایج آزمون کشش می‌باشد [۱۳]. پارامترهای بسیاری نظیر نوع ماده و مدول الاستیک آن، ضخامت نمونه، دمای آزمون، سرعت نفوذ فرورونده، نوع و شکل فرورونده بر روی رفتار پارگی توسط نفوذ فرورونده در مواد مختلف مؤثر می‌باشد. مطالعاتی به بررسی تاثیر سرعت نفوذ فرورونده، نوع ماده و نیز پارامتر شکل

و هندسه فرورونده در آزمون فروروی بر روی مواد انعطاف پذیر نظیر پلیمرهای ترموپلاست و کامپوزیتهای زمینه پلیمری تقویت شده با الیاف (به‌طور مثال پلی اتیلن تقویت شده با الیاف Spectra® 1000) پرداخته‌اند. نتایج این تحقیقات نشان می‌دهد که فرورونده مخروطی شکل یک ناحیه تغییر شکل پلاستیک یافته موضعی ایجاد نموده و وسعت این ناحیه با افزایش سرعت نفوذ فرورونده، افزایش می‌یابد [۱۴ و ۱۵]. هدف اصلی این تحقیق بررسی اثر حضور نانو ذرات کربنات کلسیم بر مقاومت به نفوذ فرورونده نانو کامپوزیت زمینه پلی اتیلن (PE) حین آزمون فروروی می‌باشد.

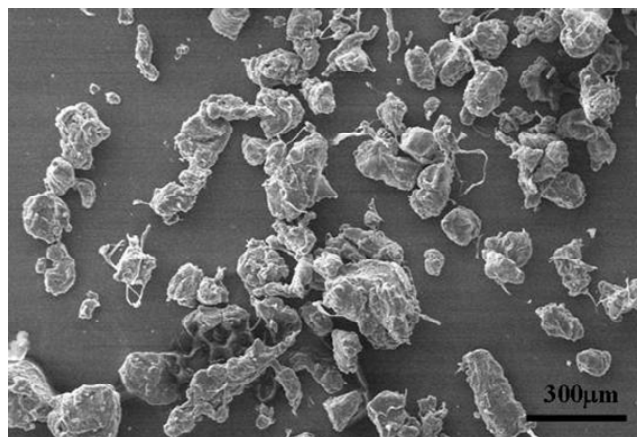
۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد و آماده‌سازی نمونه‌ها

مواد مورد استفاده در این تحقیق، از پلی اتیلن با چگالی متوسط با نام تجاری P3840 UA از تولیدات شرکت پتروشیمی اراک به عنوان زمینه انتخاب شده است. این پلیمر، کوپلیمری از اتیلن کو مونومر بوتن ۱ بوده و در فاز گازی تهیه شده است. این پلیمر به دلیل چگالی متوسط، اصطلاحاً پلی اتیلن با چگالی متوسط (MDPE)^۱ نام‌گذاری شده است. این ماده با ترکیبات جاذب فرابنفش^۲ چون Iragafos168 و Tinuvin783 پایدار شده است. پلی اتیلن مورد استفاده در این تحقیق دارای چگالی ۰/۹۳۷ و نقطه نرمی ویکت ۱۱۷ °C است. در این تحقیق از نانو ذرات کربنات کلسیم ($CaCO_3$) رسوبی^۳ و عملیات سطحی شده با اسید استئاریک^۴ ابعاد ۷۰nm، با نام تجاری Socal312 تهیه شده از شرکت Solvay فرانسه، به عنوان پرکننده استفاده گردید. در شکل (۱)، تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر پلی اتیلن و میکروسکوپ الکترونی عبوری پودرهای کربنات کلسیم نشان داده شده است. در این تحقیق از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LEO 1450 و میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل LEO 912AB برای به‌دست آوردن این تصاویر استفاده شد. برای شکل شناسی نانو ذرات کربنات کلسیم و اندازه تقریبی آنها از میکروسکوپ



(ب)



(الف)

شکل ۱- (الف)، تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پلی اتیلن با دانسیته متوسط،
(ب)، تصویر میکروسکوپی الکترونی عبوری نانوذرات کربنات کلسیم.

تعیین مکانیزمهای تغییر شکل در نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس از کشور هلند استفاده شد. به منظور به حداقل رسیدن آسیب به سطح نمونه‌های پلیمری و کاهش حرارت ایجاد شده بر روی سطح، از ولتاژ کاری ۱۶kV استفاده شد. از آنجایی که پلی اتیلن غیر هادی است قبل از آزمون SEM، بایستی با نشان دادن لایه نازکی از طلا بر روی سطوح نمونه‌های پلی اتیلنی، این نمونه‌ها قابلیت هدایت الکترونی پیدا کنند. از این رو، در این تحقیق از دستگاه لایه نشانی طلای Sputter Coater مدل SCDOOS ساخت شرکت Bal-Tec از کشور سوئیس استفاده شد. لایه‌های طلای تشکیل شده دارای ضخامت حدود ۱۰۰ انگسترم (چند لایه اتمی) می‌باشند.

۲-۲-۴- تکنیکهای پردازش تصویر

در این تحقیق از تکنیکهای پردازش تصویر بر روی تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ نوری، به منظور اندازه‌گیری مساحت ناحیه تغییر شکل پلاستیک در اطراف سوراخهای ایجاد شده در نمونه‌های پلی اتیلنی و نانو کامپوزیت‌های آن استفاده شد. در بخش بعدی روش اندازه‌گیری مساحت ناحیه تغییر شکل پلاستیک در اطراف سوراخهای ایجاد شده در آزمون فروری توسط تکنیکهای پردازش تصویر بیان می‌شود.

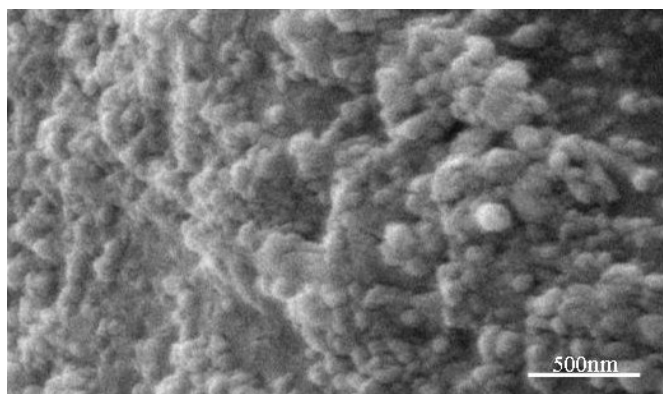
الکترونی عبوری استفاده شد. به منظور تهیه نمونه‌های نانو کامپوزیتی با ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم، پودر پلی اتیلن به همراه درصد مشخصی از پودر نانو ذرات کربنات کلسیم، در دستگاه Mixer Mill Retch مدل MM400 به مدت ۱۰ دقیقه با فرکانس ۲۰Hz، مخلوط گردید. سپس پودر نمونه‌های مخلوط شده از مرحله قبل، به روش قالبگیری فشاری در دمای ۱۴۰ °C به مدت ۱۵ دقیقه تحت اعمال نیروی فشاری خارجی ذوب شده و سپس سرد می‌شوند. نمونه‌های تهیه شده دارای ضخامت ۰/۲±۰/۰۱ میلیمتر می‌باشند.

۲-۲-۲- آزمون فروری

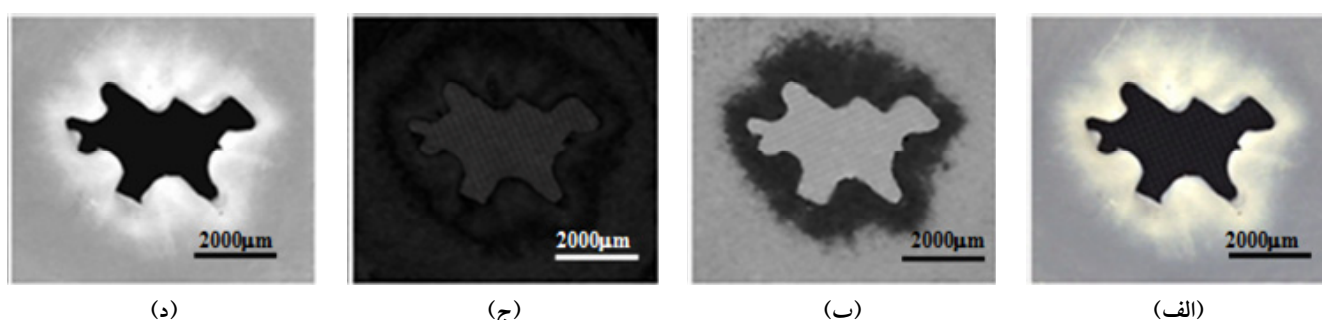
آزمون فروری در دستگاه آزمون کشش مدل Zwick Z250 توسط فرورونده‌ای با زاویه رأس ۳۰° با سرعت فروروندگی ۱۰ mm/min، مطابق با استاندارد ASTM F1306-90 و در دمای اتاق انجام شد.

۲-۳- بررسی میکروسکوپی نمونه‌ها

بررسی ناحیه تغییر شکل پلاستیک ایجاد شده در اطراف سوراخ ایجاد شده در نمونه‌های پلی اتیلنی و نانو کامپوزیتی، توسط دستگاه استریومیکروسکوپ Olympus مدل SZX9 انجام شد. به منظور



شکل ۲- تصویر SEM مربوط به نمونه نانوکامپوزیتی تقویت شده با ۵ درصد وزنی کربنات کلسیم آماده شده به روش قالب‌گیری فشاری.



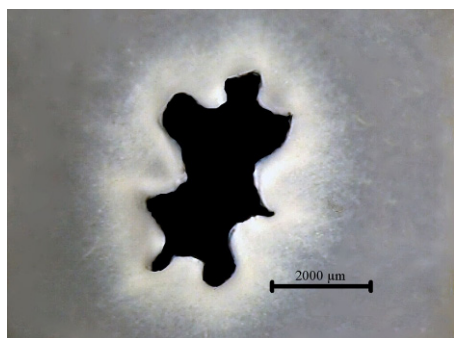
شکل ۳- نمایش تصویر در فضای HSI: (الف)، تصویر رنگی نمونه، (ب)، صفحه فام، (ج)، صفحه خلوص، (د)، صفحه روشنایی.

۳- نتایج و بحث

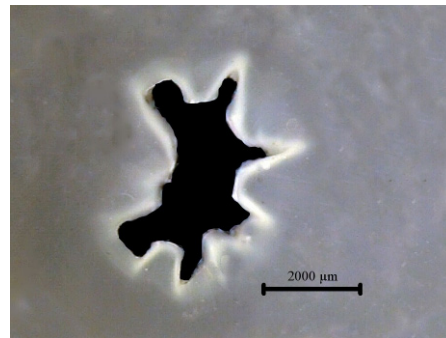
شکل (۱-الف)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و شکل (۱-ب)، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مربوط به پودر پلی اتیلن و نانو ذرات کربنات کلسیم مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۱-ب)، ذرات کربنات کلسیم دارای اندازه متوسط 70nm و شکل غیر یکنواخت می‌باشند. شکل (۲)، تصاویر SEM مربوط به نمونه نانوکامپوزیتی تقویت شده با ۵ درصد وزنی کربنات کلسیم آماده شده به روش قالب‌گیری فشاری را نشان می‌دهد. این شکل، توزیع یکنواخت نانوذرات کربنات کلسیم در زمینه پلی اتیلن را نشان می‌دهد.

۳-۱- محاسبه مساحت ناحیه تغییر شکل پلاستیک یافته در اطراف سوراخهای ایجاد شده در آزمون فروروی رنگ یک توصیف گر مهم در پردازش تصویر است که

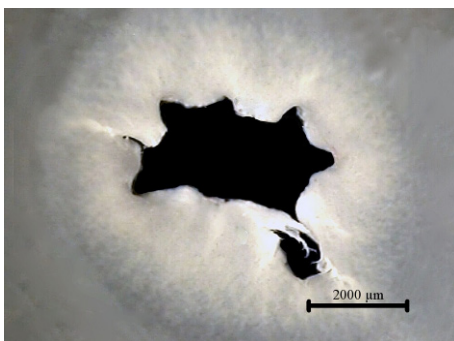
می‌تواند نقش مفیدی در تمایز اشیاء از یکدیگر ایفا کند. بر همین اساس تصویر هر نمونه به صورت رنگی تهیه و پردازش شد. فضای رنگ رایج برای اخذ و ذخیره سازی تصاویر در کامپیوتر فضای RGB^۵ است. از آنجایی که رنگهای متفاوت در فضای رنگ RGB با مقادیر مشابه نمایش داده می‌شوند، این فضا برای پردازش تصاویر بر اساس رنگ مناسب نیست. بر همین اساس در اولین مرحله تصاویر اخذ شده از فضای رنگی RGB به فضای رنگی HIS^۶ انتقال داده شدند. در فضای HSI یک تصویر رنگی به کمک سه صفحه فام، خلوص و روشنایی نمایش داده می‌شود. شکل (۳) صفحات فام، خلوص و روشنایی را برای یک نمونه نمایش می‌دهد. همانطور که در شکل (۳) مشخص است، در صفحه روشنایی ناحیه تغییرشکل پلاستیک یافته تشکیل شده در اطراف سوراخ ایجاد شده نسبت به سایر نقاط تصویر تیره‌تر است. بر همین اساس ناحیه تغییرشکل پلاستیک یافته به کمک دودویی سازی^۷ صفحه



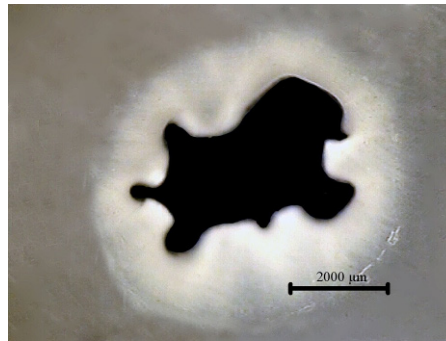
(ب)



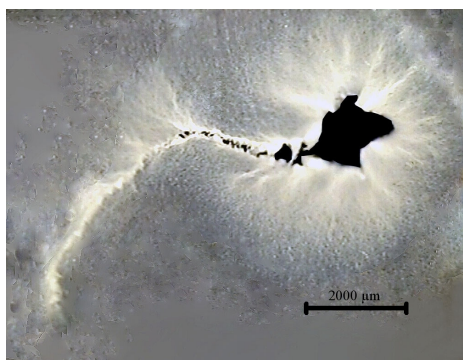
(الف)



(د)



(ج)



(هـ)

شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی نوری در صفحه روشنائی: (الف)، پلی اتیلن خالص، (ب)، نانوکامپوزیت تقویت شده با ۲/۵ درصد وزنی کربنات کلسیم، (ج)، نانوکامپوزیت تقویت شده با ۵ درصد وزنی کربنات کلسیم، (د)، نانوکامپوزیت تقویت شده با ۷/۵ درصد وزنی کربنات کلسیم و (هـ)، نانوکامپوزیت تقویت شده با ۱۰ درصد وزنی کربنات کلسیم.

پلاستیک یافته، گسترش ناحیه مذکور تا رسیدن به نقاط روشنتر از یک آستانه خاص ادامه یافت. در نهایت مساحت ناحیه تغییر شکل پلاستیک یافته بر اساس تعداد پیکسلهای ناحیه و مقیاس تصویر محاسبه شد. برای پیاده سازی کلیه این مراحل از نرم افزار MATLAB استفاده شد. شکل (۴)، ناحیه تغییر شکل پلاستیک در نمونه‌هایی پلی اتیلنی و نانو کامپوزیت‌های آن را نشان می‌دهد. در این حالت همان طور که در شکل (۴) مشاهده

روشنایی از تصویر استخراج شد. سپس مرز سوراخ ایجاد شده با دنبال کردن تغییرات رنگ از سیاه به سفید در تصویر حاصل شناسایی شد. در مرحله بعدی برای استخراج ناحیه تغییر شکل پلاستیک یافته، مرز شناسایی شده در صفحه فام رنگ گسترش داده شد. همانطور که در شکل (۳) نمایش داده شده است، ناحیه تغییر شکل پلاستیک یافته در صفحه فام رنگ نسبت به سایر نقاط روشنتر است. برای استخراج کامل ناحیه تغییر شکل



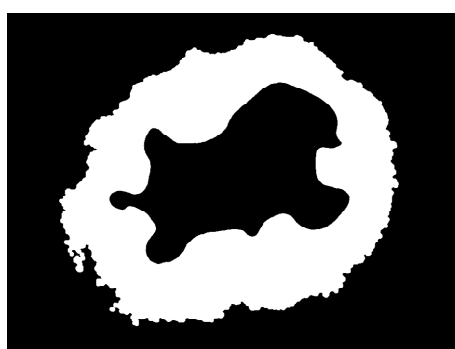
(د)



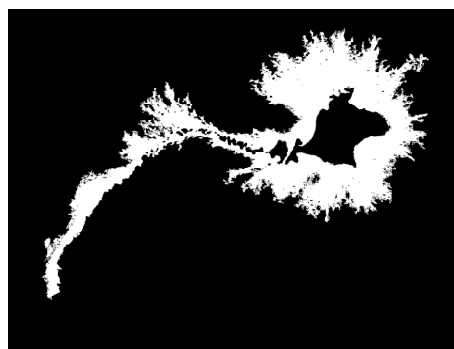
(الف)



(د)



(ج)



(ه)

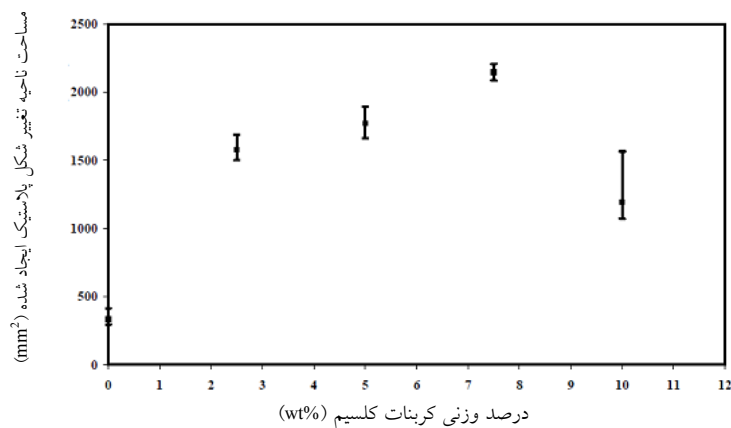
شکل ۵- نمایش ناحیه تغییر شکل پلاستیک یافته حاصل از پردازش تصویر: (الف)، پلی اتیلن خالص، (ب)، نانوکامپوزیت تقویت شده با ۲/۵ درصد وزنی کربنات کلسیم، (ج)، نانوکامپوزیت تقویت شده با ۵ درصد وزنی کربنات کلسیم، (د)، نانوکامپوزیت تقویت شده با ۷/۵ درصد وزنی کربنات کلسیم و (ه)، نانوکامپوزیت تقویت شده با ۱۰ درصد وزنی کربنات کلسیم.

سوراخ شده (شکل ۵)، برحسب درصد وزنی پرکننده در شکل (۶) آمده است.

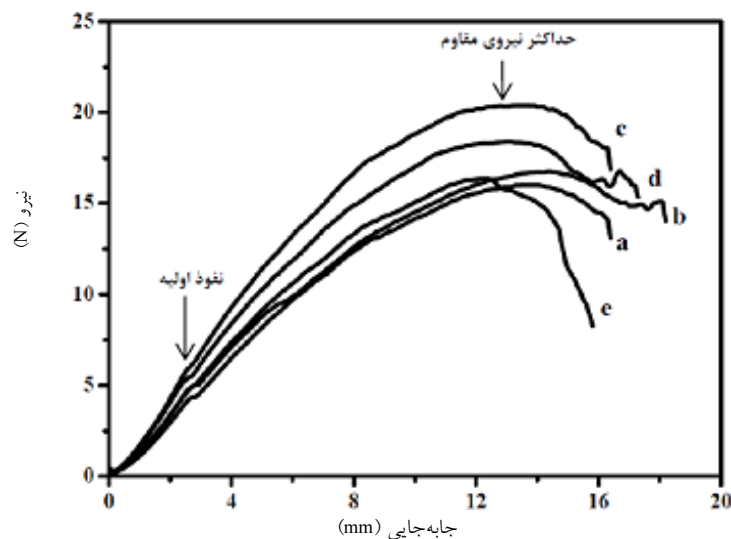
۳-۲- ذرات پرکننده و مکانیزمهای استحکام بخشی

ذرات پرکننده، بسته به نرم یا سخت بودن آنها نسبت به زمینه پلیمری می توانند توسط مکانیزمهای مختلف تغییر شکل باعث

می شود، ناحیه پلاستیک تشکیل شده- در اطراف ناحیه سیاه رنگ که فرو رونده در آن نفوذ کرده- با رنگ روشن تر و ناحیه ای که دچار تغییر شکل نشده با رنگ تیره تر مشخص می شود. شکل (۵)، ناحیه تغییر شکل پلاستیک یافته حاصل از تکنیک پردازش تصویر را نشان می دهد. روند تغییرات مساحت ناحیه تغییر شکل پلاستیک ایجاد شده در اطراف نمونه های



شکل ۶- تغییرات مساحت ناحیه پلاستیک ایجاد شده در پلی اتیلن خالص و نانو کامپوزیتهای آن.



شکل ۷- منحنیهای نیرو-جابجایی مربوط به

(الف)، پلی اتیلن خالص، (ب)، نانوکامپوزیت تقویت شده با ۲/۵ درصد وزنی کربنات کلسیم،

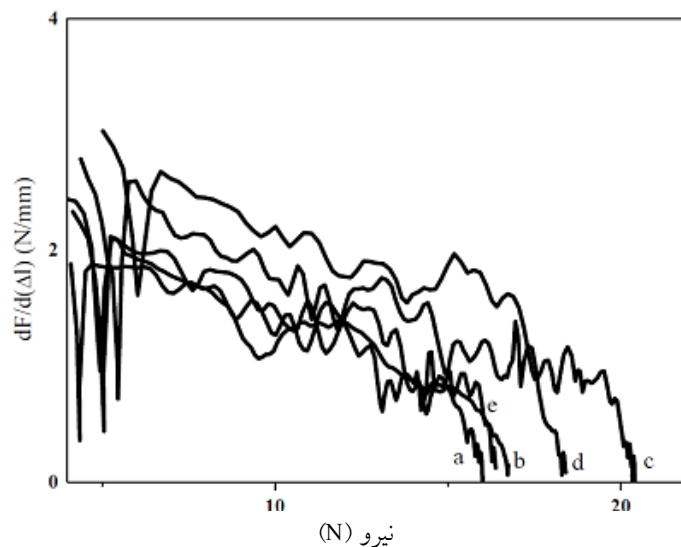
(ج)، نانوکامپوزیت تقویت شده با ۵ درصد وزنی کربنات کلسیم، (د)، نانوکامپوزیت تقویت شده با ۷/۵ درصد وزنی کربنات کلسیم و

(ه)، نانوکامپوزیت تقویت شده با ۱۰ درصد وزنی کربنات کلسیم.

مطابق استاندارد آزمون ASTM F1306-90 مساحت سطح زیر منحنی نیرو - جابجایی تا نیروی حداکثر برابر با کار لازم برای نفوذ فرورونده در نظر گرفته شده است. در اولین نفوذ فرورونده در نمونه‌های آزمون در منحنی نیرو-جابجایی، افت نیرو مشاهده می‌شود. به منظور تعیین نیروی لازم برای نفوذ اولیه فرورونده در نمونه‌ها و حداکثر نیروی مقاوم در برابر نفوذ فرورونده در پلی اتیلن خالص و نانو کامپوزیتهای آن، از مشتق منحنی نیرو-

افزایش انرژی شکست و در نتیجه بهبود چقرمگی شکست شوند. ذراتی که نسبت به زمینه سخت‌تر می‌باشند مانند ذرات کربنات کلسیم، از طریق قفل نمودن ترک، پل زدن ذرات، ریز ترکها و انحراف مسیر ترک انرژی صرف شده برای شکست را افزایش می‌دهند [۱۶].

شکل (۷)، منحنیهای نیرو-جابجایی مربوط به پلی اتیلن خالص و نانو کامپوزیتهای آن حاصل از آزمون فروروی را نشان می‌دهد.

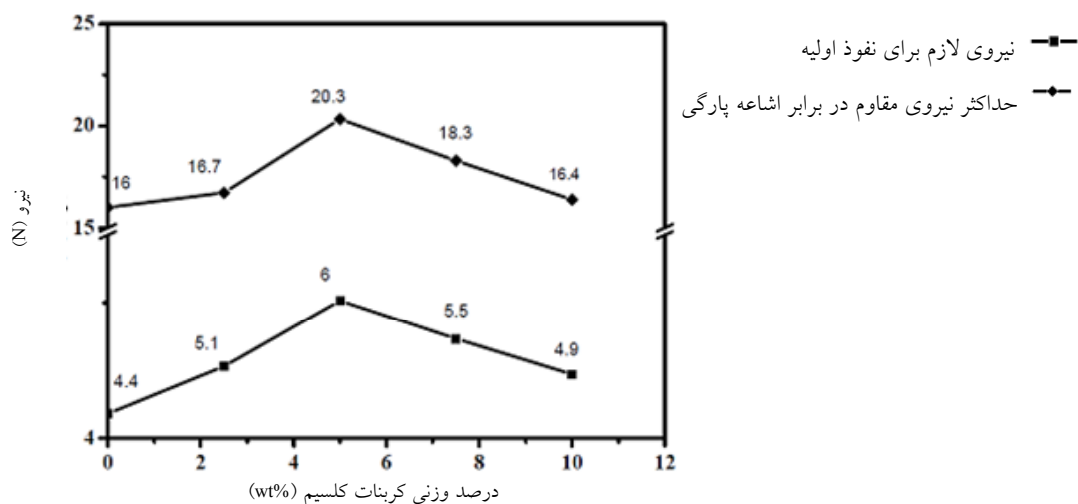


شکل ۸- دیفرانسیل منحنی‌های نیرو-جاب‌جایی از شکل ۷،

(الف)، پلی اتیلن خالص، (ب)، نانوکامپوزیت تقویت شده با ۲/۵ درصد وزنی کربنات کلسیم،

(ج)، نانوکامپوزیت تقویت شده با ۵ درصد وزنی کربنات کلسیم، (د)، نانوکامپوزیت تقویت شده با ۷/۵ درصد وزنی کربنات کلسیم و

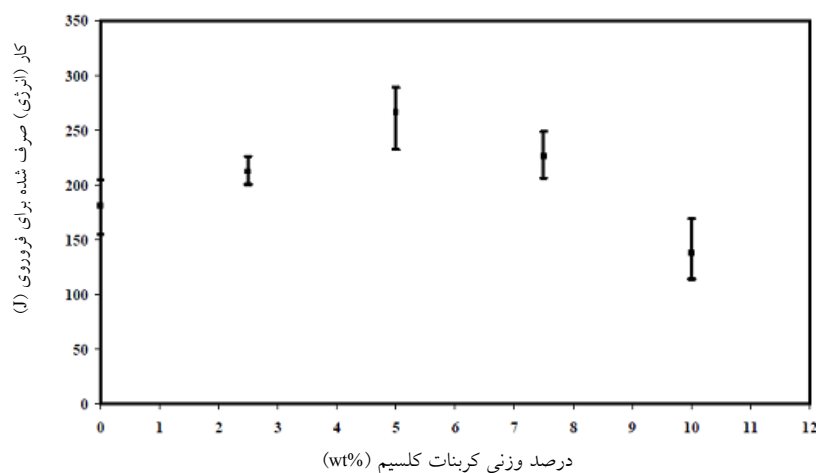
(ه)، نانوکامپوزیت تقویت شده با ۱۰ درصد وزنی کربنات کلسیم.



شکل ۹- نیروی لازم برای نفوذ اولیه و حداکثر نیروی مقاوم در برابر اشاعه پارگی در نمونه‌های پلی اتیلن خالص و نانوکامپوزیت‌های آن بر حسب غلظت کربنات کلسیم.

نیرو - جابه‌جایی مربوط به نیروی لازم برای نفوذ اولیه فرورونده در نمونه‌ها و حداکثر نیروی مقاوم در برابر نفوذ فرورونده در پلی اتیلن خالص و نانوکامپوزیت‌های آن، در شکل (۹) نشان داده شده است. همان طور که در شکل (۷) نیز دیده می‌شود، مساحت سطح زیر منحنی با اضافه شدن مقدار نانو ذرات کربنات کلسیم

جابه‌جایی استفاده شد. در اولین نفوذ فرورونده در نمونه و ایجاد اولین پارگی افت شدیدی در منحنی مشتق نیرو-جاب‌جایی مشاهده می‌شود (شکل ۸). افزون بر این همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد، در نیروی حداکثر، مشتق منحنی نیرو-جاب‌جایی صفر خواهد بود (شکل ۸). مقادیر به‌دست آمده از مشتق منحنی

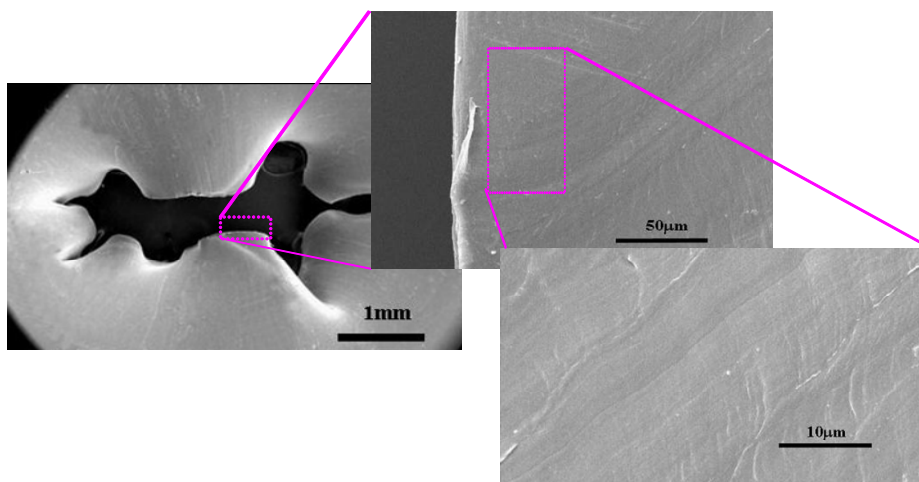


شکل ۱۰- تغییرات کار صرف شده برای فروروی در نمونه‌های پلی اتیلن خالص و نانوکامپوزیتهای آن بر حسب غلظت ذرات کربنات کلسیم.

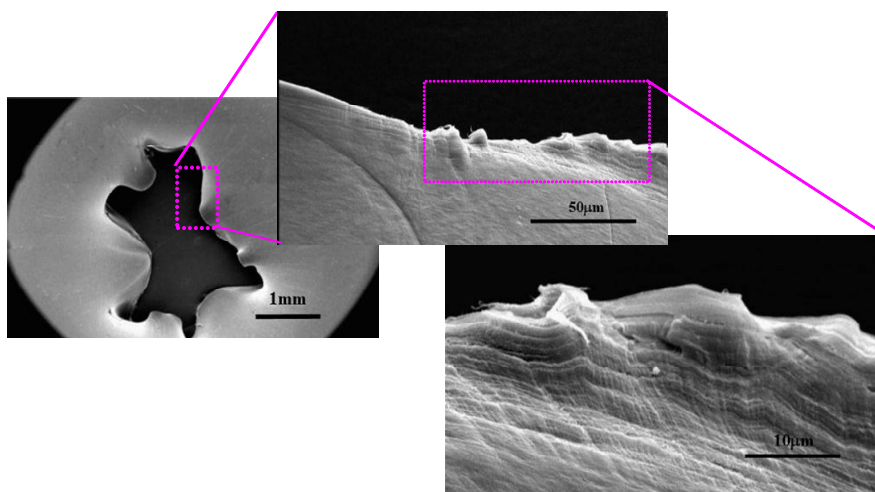
به دست آمده از ناحیه تغییر شکل پلاستیک در نمونه‌های پلی اتیلن خالص و نانوکامپوزیت ۵ درصد وزنی کربنات کلسیم را در بزرگنماییهای مختلف نشان می‌دهد. در شکل (۱۱) که مربوط به نمونه پلی اتیلن خالص می‌باشد، نوارهای برشی تنها در راستای ۴۵ درجه با جهت اعمال نیرو تشکیل شده‌اند. از این رو ناحیه پلاستیک ایجاد شده وسعت کمی دارد، در حالی که با اضافه شدن نانوذرات کربنات کلسیم به زمینه مناطق تمرکز تنش افزایش می‌یابند. از این رو، در نواحی اطراف این ذرات، زمینه دچار تغییر شکل پلاستیک شده و نوارهای تسلیم برشی در اطراف ذرات ایجاد می‌شوند و حالت تغییر شکل از نوارهای برشی موضعی به نوارهای برشی شدید تغییر می‌کند. همان طور که در شکل (۱۰) نیز مشاهده می‌شود با افزایش مقدار پرکننده به بیش از ۵ درصد وزنی کار لازم برای نفوذ فرورونده کاهش می‌یابد. تحقیقات انجام شده توسط کونتو و همکارش نشان می‌دهد که نانوذرات تمایل به آگلومره شدن داشته و این تمایل به شدت با کسر حجمی ذرات ارتباط دارد [۱۸]. شکل (۱۳)، تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مربوط به نمونه نانوکامپوزیت با ۱۰ درصد وزنی است که در آن ترک مشاهده می‌شود. در این شکل که مکان شروع ترک را نشان می‌دهد، آگلومره شدن نانوذرات کربنات کلسیم اتفاق افتاده است.

به پلی اتیلن خالص، افزایش می‌یابد. در نتیجه مقاومت ماده در برابر نفوذ فرورونده نسبت به نمونه پلی اتیلن خالص افزایش می‌یابد اما، با افزایش مقدار نانوذرات کربنات کلسیم به بیش از ۵ درصد وزنی منحنی نیرو-جابجایی، افت نموده و کار لازم برای نفوذ فرورونده با افزایش مقدار نانوذرات کاهش می‌یابد. روند تغییرات کار لازم برای نفوذ فرورونده در پلی اتیلن خالص و نانوکامپوزیتهای آن در شکل (۱۰) آورده شده است. از آنجایی که نانوذرات کربنات کلسیم در مقایسه با زمینه پلی اتیلنی سختتر است، با اضافه شدن این ذرات به زمینه مناطق تمرکز تنش افزایش می‌یابد، در نتیجه، ناحیه تغییر شکل پلاستیک یافته ایجاد شده در اطراف ناحیه سوراخ شده در نمونه‌های کامپوزیتی نسبت به نمونه پلی اتیلن خالص افزایش می‌یابد (شکل ۴). همان طور که در شکل (۵) نیز نشان داده شد، با افزایش درصد وزنی نانوذرات مناطق افزایش دهنده تنش افزونتر شده و ناحیه پلاستیک ایجاد شده گسترش می‌یابد. طبق تحقیقات صورت گرفته توسط یانگ و همکارانش بر روی پلی آمید ۶۶ تقویت شده با نانوذرات TiO_2 ، مشخص شده است که این نانوذرات به عنوان مناطق تمرکز تنش عمل نموده و می‌توانند باعث ایجاد تغییر شکل بزرگ در پلی آمید شوند [۱۷].

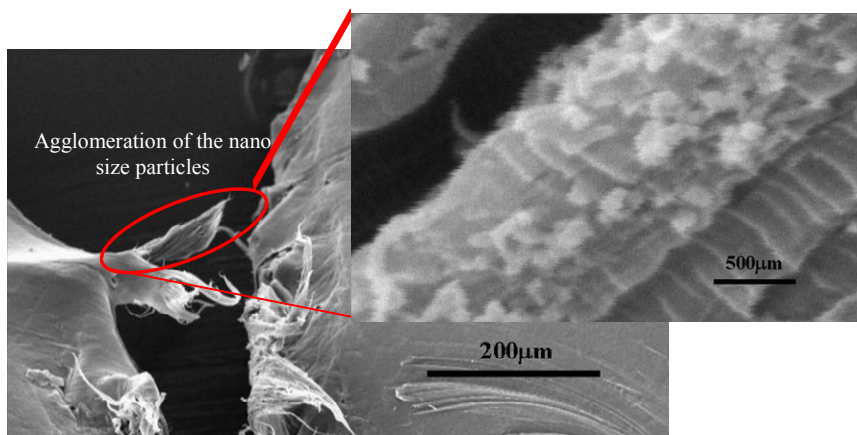
شکل‌های (۱۱) و (۱۲) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی



شکل ۱۱- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی، باندهای تسلیم برشی ایجاد شده در ناحیه تغییر شکل پلاستیک یافته در نمونه‌های پلی‌اتیلن خالص، در بزرگنماییهای مختلف.



شکل ۱۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی، باندهای تسلیم برشی و تسلیم برشی شدید ایجاد شده در ناحیه تغییر شکل پلاستیک یافته در نمونه نانو کامپوزیت حاوی ۵ درصد وزنی کربنات کلسیم، در بزرگنماییهای مختلف-



شکل ۱۳- تصاویر SEM نمونه نانو کامپوزیت حاوی ۱۰ درصد وزنی کربنات کلسیم، نشان دهنده فاصله میانگین کوتاه بین ذرات با یکدیگر و آگلومره شدن آنها و ایجاد ترک و گسترش آن حین پارگی و در اثر فروروی.

بنابراین می‌توان دلیل اصلی ایجاد ترک در نمونه نانو کامپوزیت با ۱۰ درصد وزنی کربنات کلسیم را آگلومره شدن نانوذرات کربنات کلسیم دانست. با توجه به ریز بودن ذرات و درصد وزنی بالای آنها، فاصله میان نانوذرات پایین بوده و امکان آگلومره شدن آنها بیشتر می‌شود. با افزایش اندازه نانو ذرات بواسطه آگلومره شدن آنها، تمرکز تنش در نواحی اطراف این ذرات به شدت بالا می‌رود [۹]. همچنین، فصل مشترک در اطراف این نانوذرات آگلومره شده و زمینه استحکام پایینی داشته و حفرات بزرگی در این نواحی ایجاد می‌شوند و با ادامه روند اعمال نیرو ریز حفراتی که در فصل مشترک ذره- زمینه ایجاد می‌شوند بهم متصل شده و باعث ایجاد ترک و گسترش آن می‌شوند [۹]. یانگ و همکارانش نشان دادند که با اضافه شدن نانو ذرات TiO_2 به پلی آمید ۶۶ و در ۳ درصد حجمی این ذرات، آگلومره شدن ذرات رخ می‌دهد [۱۷]. با افزایش ابعاد ظاهری ذرات در نتیجه آگلومره شدن، چسبندگی ذره - زمینه کاهش یافته و جدایش به راحتی رخ می‌دهد. از این رو، حفرات بزرگی در اطراف این ذرات ایجاد شده و ترک به سهولت ایجاد و گسترش می‌یابد [۹، ۱۰ و ۱۷].

همان طور که در شکل (۱۰) نیز مشاهده می‌شود، حداکثر مقاومت در برابر نفوذ فرورونده در نمونه نانو کامپوزیتی با ۵ درصد وزنی کربنات کلسیم مشاهده شده است، این در حالی است که بیشترین مساحت ناحیه تغییر شکل پلاستیک یافته ایجاد شده در اطراف ناحیه سوراخ شده در نمونه‌های کامپوزیتی تقویت شده با ۷/۵ درصد وزنی کربنات کلسیم مشاهده می‌شود شکل (۶). می‌توان این عدم تطابق را ناشی از رقابت دو فاکتور تاثیر گذار زیر دانست. حضور تعداد بیشتری از نانوذرات در نانو کامپوزیت ۷/۵ درصد نسبت به ۵ درصد باعث افزایش مناطق افزایش دهنده تنش در زمینه شده و همین امر باعث تغییر شکل بیشتری در زمینه می‌شوند. اما از آنجا که با افزایش درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم فاصله میان نانوذرات در زمینه کاهش می‌یابد، از این رو احتمال آگلومره شدن آنها نیز افزایش یافته و همین امر باعث جوانه

زنی ترک در این نانو کامپوزیت می‌شود. ایجاد و همچنین رشد ترک دلیلی است که نشان می‌دهد در ناحیه تغییر شکل مومسان یافته، تغییر شکل یکنواخت صورت نگرفته است. در مکانهایی که ترک ایجاد شده است، انرژی به جای گسترش یکنواخت ناحیه تغییر شکل مومسان یافته، بیشتر صرف ایجاد و اشاعه ترک شده است.

نتیجه گیری

نتایج حاصل از به اثر حضور نانو ذرات کربنات کلسیم بر رفتار پارگی پلی اتیلن، نمونه‌های نانو کامپوزیتی با ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم به صورت زیر خلاصه می‌شوند:

۱- با افزایش درصد وزنی نانو ذرات کربنات کلسیم در نمونه‌های نانو کامپوزیتی تا ۵ درصد وزنی، نیروی لازم برای نفوذ اولیه فرورونده و حداکثر نیروی مقاوم در برابر نفوذ فرورونده افزایش یافت. افزون بر این، این نیرو با افزوده شدن نانو ذرات به پلی اتیلن خالص افزایش یافت.

۲- کار لازم برای نفوذ فرورونده نانو کامپوزیت حاوی ۵ درصد وزنی کربنات کلسیم، در مقایسه با پلی اتیلن خالص و همچنین نانو کامپوزیت حاوی ۲/۵ درصد وزنی کربنات کلسیم، به دلیل حضور مقدار بیشتر نانو ذرات پرکننده و نقش مؤثرتر آنها در جلوگیری از گسترش پارگی، افزایش نشان داد.

۳- ناحیه تغییر شکل پلاستیک تشکیل شده در اطراف سوراخ ناشی از نفوذ فرورونده، با افزایش درصد وزنی نانو ذرات پرکننده تا ۵ درصد وزنی، افزایش یافت.

۴- با افزایش درصد وزنی نانو ذرات به بیش از ۵ درصد وزنی، احتمال آگلومره شدن آنها افزایش یافته و در نتیجه، نیروی لازم برای نفوذ اولیه فرورونده و حداکثر نیروی مقاوم در برابر نفوذ فرورونده کاهش یافتند. متناظر با کاهش حداکثر نیروی مقاوم در برابر اشاعه پارگی، نمودار نیرو-جابجایی افت نموده و استحکام پارگی کاهش یافت.

فرورونده در ماده به سهولت گسترش یافته و این منجر به کاهش مقاومت در برابر نفوذ فرورونده گردید.

۵- در نتیجه آگلومره شدن نانو ذرات در نمونه‌های ۷/۵ و ۱۰ درصد وزنی کربنات کلسیم، ترک حاصل از نفوذ

واژه‌نامه

1. Medium Density Polyethylene.
2. Ultraviolet.
3. Precipitated Calcium Carbonate.
4. Stearic Acid.
5. Red- Green- Blue (RGB).
6. Hue- Saturation- Intensity (HIS).
7. Binarization.

مراجع

1. M., Rusu, N., Sofian, and D., Rusu, "Mechanical and Thermal Properties of Zinc Powder Filled High Density Polyethylene Composites," *Polymer Testing* 20, pp. 409-417, 2001.
2. M.V.S., Murty, E.A., Grulke, and D., Bhattach Aryya, "Influence of Metallic Additives on Thermal Degradation and Liquefaction of High Density Polyethylene (HDPE)," *Polymer Degradation and Stability* 61, pp. 421-430, 1998.
3. Y.S., Thio, A.S., Argon, R.E., Cohen, and M., Weinberg, "Toughening of Isotactic Polypropylene. With CaCO₃ Particles," *Polymer* 43, pp. 3661-3674, 2002.
4. A. L. N., Da Silva, M. C. G., Rocha, M. A. R., Moraes, C. A. R., Valente, and F.M.B., Coutinho, "Mechanical and rheological properties of composites based on polyolefin and mineral additives," *Polymer Testing* 21, pp. 57-60, 2002.
5. S., Sahebhan, S.M., Zebajrad, J., Vahdati Khaki, and S.A., Sajjadi, "The Effect of Nano-Sized Calcium Carbonate on Thermodynamic Parameters of HDPE," *Materials Processing Technology* 209, pp. 1310-1317, 2009.
6. S.M., Zebajrad, and S.A., Sajjadi, "On the Strain Rate Sensitivity of HDPE/CaCO₃ Nanocomposites," *Materials Science and Engineering A* 475, pp. 365-367, 2008.
7. R. J. M., Borggreve, R. J., Gaymans, and J., Schuijjer, "Brittle-Tough Transition in Nylon-Rubber Blends: Effect of Rubber Concentration and Particle Size", *Polymer* 28, pp.1489-1496, 1987.
8. Z., Bartczak, A., Argon, R. E., Cohen, and M., Weinberg, "Toughness Mechanism in Semi-Crystalline Polymer Blends: II. High-Density Polyethylene Toughened with Calcium Carbonate Filler Particles," *Polymer* 40, pp. 2347-2365, 1999.
9. S., Sahebhan, S. M., Zebajrad, S. A., Sajjadi, Z., Sherafat, and A., Lazzeri, "Effect of Both Uncoated and Coated Calcium Carbonate on Fracture Toughness of HDPE/CaCO₃ Nanocomposites," *Journal of Applied Polymer Science*, pp. 3688-3694, 2007.
10. A., Lazzeri, S.M., Zebajrad, M., Pracella, K., Cavalier, and R., Rosa, "Filler Toughening of Plastics. Part1. The Effect of Surface Interactions on Physico-Mechanical Properties and Rheological Behavior of Ultra Fine CaCO₃/High Density Polyethylene Nanocomposites," *Polymer* 46, pp. 827-844.
11. S., Sahebhan, S. M., Zebajrad, S. A., Sajjadi, "Role of Surface Active Agent on Dimensional Stability of HDPE/CaCO₃ Nanocomposites," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, In press.
12. S., Sahebhan Saqi, "Evaluation of the Effect of CaCO₃ Nano Particles on Creep Behavior of a High Density Polyethylene," Material's thesis, Ferdowsi University of Mashad (FUM), 2007.
13. M., Porubsk, R.,s Krb, "A Perforation Method for Strength and Elongation Testing of Thermoplastic Films" *Welnitz Polymer Testing* 11, pp. 289-295, 1992.
14. V.B.C., Tan, and K.J.L., Khoo, "Perforation of Flexible Laminates by Projectiles of Different Geometry," *International Journal of Impact Engineering* 31, pp. 793-810, 2005.
15. R. L., Woodward, G. T., Egglestone, B. J., Baxter, and K., Challis, "Resistance To Penetration and Compression of Fibre-Reinforced Composite Materials," *Composites Engineering*. Vol. 4, No. 3. pp. 329-341. 1994.
16. Zhang, Man (Ruby), A Review of the Epoxy Resin Toughening, April 29, 2003, Syracuse University.
17. Jing-Lei Yang, Zhong Zhang, Hui Zhang, "The essential work of fracture of polyamide 66 filled with TiO₂ nanoparticles," *Composites Science and Technology* 65, pp. 2374-2379, 2005.
18. George I. Anthoulis, Evagelia Kontou, "Micromechanical Behaviour of Particulate Polymer Nanocomposites," *Polymer*, Pages 1934-1942, 2008.