

بررسی تأثیر گرافن بر خواص مکانیکی و بلورینگی کامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن/الیاف شیشه کوتاه

فرامرز آشنای قاسمی* دانشیار، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران

اسماعیل قاسمی استاد، پژوهشکده فرآیند پلیمرها، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

امین قربانی دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران

چکیده

در تحقیق حاضر، خواص مکانیکی و گرمایی نانوکامپوزیت‌های سه‌تایی پلی‌پروپیلن، الیاف شیشه کوتاه و نانوصفحات گرافن مورد بررسی قرار گرفته است. گروه‌های مختلف ترکیبات شامل ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی الیاف شیشه و همچنین ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی گرافن توسط یک مخلوط‌کن داخلی تهیه شدند. سپس نمونه‌های استاندارد آزمون کشش و ضربه با استفاده از دستگاه پخت به دست آمدند. برای تعیین خواص مکانیکی، از آزمون کشش تک محوری و آزمون ضربه شارپی و برای تعیین دماهای ذوب و تبلور و درصد بلورینگی از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) استفاده شد. همچنین ریزساختار نمونه‌ها به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مطالعه شد. تصاویر SEM به دست آمده نشان دادند که حضور گرافن باعث بهبود چسبندگی بین الیاف و زمینه شده است. مشاهده شد که نمونه‌های با الیاف شیشه بیشتر، مدول الاستیک و استحکام ضربه بالاتری دارند و حضور گرافن در ترکیب نمونه‌های با الیاف شیشه ۱۰٪ و ۲۰٪ وزنی، باعث افزایش مدول می‌شود. استفاده از ۱٪ وزنی گرافن باعث افزایش استحکام کششی و ضربه و درصد ازدیاد طول تا شکست شد، در حالی که حضور ۲٪ وزنی گرافن کاهش استحکام و ازدیاد طول را در پی داشت. نتایج آزمون DSC نشان داد که افزودن گرافن به ترکیب پلی‌پروپیلن با ۱۰٪ الیاف شیشه، باعث افزایش دمای تبلور می‌شود. همچنین حضور ۱٪ گرافن، درجه بلورینگی را کاهش داد. **واژه‌های کلیدی:** نانوکامپوزیت، پلی‌پروپیلن، نانوصفحات گرافن، خواص مکانیکی، خواص حرارتی.

Investigation of the Effect of Graphene on the Mechanical Properties and Crystallinity of Composites of Polypropylene/short Glass Fiber

F. Ashenai Ghasemi
I. Ghasemi
A. Ghorbani

Faculty of Mechanical Engineering, Shahid Rajaee Teacher Training University, Tehran, Iran
Faculty of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran
Faculty of Mechanical Engineering, Shahid Rajaee Teacher Training University, Tehran, Iran

Abstract

In this work, mechanical and thermal properties of ternary nanocomposites based on the polypropylene/short glass fiber/graphene nanoplatelets have been studied. The different groups of composites were produced using an internal mixer machine including 10, 20, 30 Wt.% of glass fiber and 0, 1, 2 Wt.% of exfoliated graphene nanoplatelets (xGnP). Then, standard specimens of tensile and impact tests were obtained by pressing. To investigate mechanical properties, we used uniaxial tensile test and Charpy impact test. Also the melting, crystallinity temperatures and degree of crystallinity DSC test was performed. As well as morphology of samples was that applied by SEM. SEM images showed, that graphene presence has been improved fiber-matrix adhesion. The results showed that samples with much glass fiber have higher modulus and impact strength. Using graphene in samples with 10% and 20% glass fiber increase modulus. The use of 1% nano-graphene enhances tensile and impact strength and elongation, whereas presence of 2% graphene reduce strength and elongation. The DSC results showed that addition of xGnP to reinforced polypropylene with 10% glass fiber increases the crystallization temperature. Moreover presence of 1% graphene reduces the degree of crystallinity.

Keywords: Nanocomposite, Polypropylene, Graphene Nanoplatelets, Mechanical Properties, Thermal Properties.

۱- مقدمه

مواد مرکب یا کامپوزیت مخلوطی از دو یا چند ماده جزء اصلی هستند که به طور قابل توجهی خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوت دارند. مواد جزء اصلی در سطح ماکروسکوپی در داخل ساختار محصول، مجزا و متمایز باقی خواهند ماند. معمولاً دو دسته مواد جزء اصلی زمینه^۱ و تقویت‌کننده^۲ در کامپوزیت وجود دارد. مواد زمینه، موقعیت نسبی مواد تقویت‌کننده را با احاطه کردن آن‌ها تثبیت می‌کنند و تقویت‌کننده‌ها هم خواص فیزیکی و مکانیکی‌شان را برای

افزایش خواص زمینه اعمال می‌کنند. بنابراین کامپوزیت خواص زمینه و تقویت‌کننده را خواهد داشت، اما با این حال خواص یک کامپوزیت متفاوت از مواد جزء اصلی آن است. بر اساس نوع زمینه، کامپوزیت می‌تواند به انواع زمینه سرامیکی، زمینه فلزی و زمینه پلیمری تقسیم‌بندی شود. نانوکامپوزیت حالت خاصی از کامپوزیت است و این گونه تعریف می‌شود که اندازه زمینه یا تقویت‌کننده در مقیاس نانومتر باشد [۱]. نانوکامپوزیت‌های پلیمری عموماً به صورت ترکیب یک زمینه پلیمری و افزودنی‌هایی که حداقل یک بعد در محدوده نانومتر دارند؛ تعریف می‌شود. در طول دهه گذشته، نانوکامپوزیت‌های پلیمری جلب توجه کرده‌اند که این مدیون خواص مکانیکی برجسته‌شان،

¹ Matrix

² Reinforcement

مانند سفتی^۳ و استحکام، تنها با مقدار اندکی از افزودنی‌های نانومقیاس است. علت این امر، نسبت سطح به حجم بالای نانوافزودنی‌ها در مقایسه با میکرو و ماکروافزودنی‌هاست [۲].

پلی پروپیلن^۴ ماده‌ای است که در گستره وسیعی از زمینه‌های فنی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این پلیمر گرمانرم^۵ به سبب فرآیندپذیری آسان، کارایی جامع و هزینه نسبتاً پایین، به طور گسترده در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی، قطعات اتومبیل و سایر بخش‌های صنعت استفاده شده است. با این حال در برخی موارد، قطعات ساخته شده از پلی پروپیلن یا کامپوزیت‌های آن ممکن است نیاز به استحکام، چقرمگی و همچنین مقاومت گرمایی بالاتری داشته باشند. برای اصلاح این معایب و گسترش کاربردهای آن، تقویت کردن پلی پروپیلن با نانوپرکننده‌های معدنی مورد توجه قرار گرفته است [۳]. یک نمونه ویژه برای تقویت پلی پروپیلن، پلی پروپیلن‌های تقویت شده با الیاف شیشه است. الیاف شیشه می‌تواند استحکام و سفتی زمینه پلیمری را بهبود بخشد. برای این کامپوزیت، مدول الاستیک تا حدود ۶۰۰۰ MPa گزارش شده است [۵،۴].

الیاف شیشه^۶، رایج‌ترین تقویت‌کننده برای کامپوزیت‌های زمینه پلیمری است. مزایای اصلی الیاف شیشه، استحکام کششی و مقاومت شیمیایی بالا توأم با هزینه پایین آن است. برخی از معایب الیاف شیشه عبارتند از: مدول کششی پایین، وزن مخصوص نسبتاً بالا، حساسیت به سایش حین تماس، مقاومت خستگی^۷ پایین و سختی زیاد. متداول‌ترین نوع الیاف شیشه، E-glass و S-glass هستند که در صنعت پلاستیک تقویت شده با الیاف استفاده می‌شوند. در بین تمام الیاف شیشه تجاری در دسترس، الیاف ای‌گلاس پایین‌ترین هزینه را دارد که این، دلیلی بر استفاده گسترده از آن در صنعت می‌باشد. الیاف اس‌گلاس در اصل، برای قطعات و اجزای هواپیما و موشک ساخته شده است که بالاترین استحکام کششی را در بین همه الیاف شیشه مورد استفاده دارد. با این وجود، تفاوت در ترکیب شدن با زمینه و هزینه ساخت بالا، آن را گران‌تر از الیاف ای‌گلاس کرده است [۶].

پژوهش‌ها در علم نانو، منجر به ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری با خواص بهبود یافته، در مقایسه با پلیمرهای خالص شده است. به طور متداول، یکی از پیشرفته‌ترین حوزه‌های تحقیقاتی فن‌آوری نانو، بر حضور پرکننده‌های نانومقیاس درون پلیمرها به منظور افزایش خواص فیزیکی و کاربردی آن‌ها متمرکز شده است. طی سال‌های اخیر، گرافن^۸ به یک ماده منتخب در این حوزه، به عنوان تقویت‌کننده در کامپوزیت‌ها تبدیل شده است. گرافن یک ورق کربنی با ضخامت یک اتم (کربن)، شامل یک شبکه دوبعدی شش‌گوش^۹ است که نازک‌ترین ماده جهان در نظر گرفته می‌شود و برخی خواص استثنایی دارد. گرافن با مدول ۱ TPa و استحکام کششی ۱۳۰ GPa قوی‌ترین ماده شناخته شده تا به امروز است. همچنین گرافن رسانایی گرمایی و الکتریکی بالایی نیز دارد [۷].

به منظور بهبود خواص مکانیکی و حرارتی پلی پروپیلن، تحقیقات گسترده‌ای صورت گرفته است. از جمله این پژوهش‌ها می‌توان به تقویت پلی پروپیلن با استفاده از الیاف شیشه اشاره کرد.

توماسون و همکارانش در سال‌های ۱۹۹۶ و ۱۹۹۷ در مطالعات گسترده‌ای [۹،۸] تأثیر طول و درصد وزنی الیاف را روی خواص کامپوزیت‌های پلی پروپیلن تقویت شده با الیاف شیشه بررسی کرده‌اند. آن‌ها گزارش کرده‌اند که با افزایش درصد وزنی الیاف تا ۴۰٪، سفتی کامپوزیت افزایش می‌یابد ولی برای درصد‌های وزنی بالاتر از ۴۰٪، تجمع و انباشتگی الیاف باعث کاهش مدول می‌شود. همچنین برای الیاف با طول بیشتر از ۵/۰ میلی‌متر، سفتی مستقل از طول الیاف است. همچنین از آزمون ضربه به این نتیجه رسیدند که با افزایش طول الیاف تا ۶ میلی‌متر، خواص ضربه کامپوزیت‌ها بهبود می‌یابد و این خواص وابسته به دمای آزمایش در محدوده ۵۰- تا ۴۰ درجه سلسیوس است. توماسون در سال ۲۰۰۲ [۱۰] نیز به مطالعه پلی-پروپیلن تقویت شده با الیاف شیشه کوتاه و بلند پرداخت. او به این نتیجه رسید که در دمای اتاق برای کامپوزیت‌های با الیاف بلند، بهبود قابل توجهی در استحکام کششی و مقاومت ضربه حاصل می‌شود. همچنین کاهش قطر الیاف در کامپوزیت‌های با الیاف کوتاه، افزایش استحکام و بهبود خواص ضربه نمونه بدون شیار را نشان می‌دهد. با این وجود، مدول و خواص ضربه نمونه شیاردار تقریباً غیر مرتبط با قطر الیاف در کامپوزیت‌های با الیاف کوتاه است.

در سال ۲۰۱۳ رحمان و همکارانش [۱۱] تأثیر کسر وزنی الیاف و دمای آزمایش را روی خواص ضربه کامپوزیت‌های پلی پروپیلن و الیاف شیشه بررسی کردند. آن‌ها مشاهده کردند که در نمونه‌های آزمون کشش با افزایش درصد الیاف حداکثر بار افزایش می‌یابد ولی در نمونه‌های آزمون ضربه شارپی حضور الیاف در مقایسه با پلی-پروپیلن خالص باعث کاهش انرژی ضربه شد. آن‌ها همچنین به بررسی اثرات دما در آزمون‌های کشش و ضربه پرداختند و گزارش کردند که با افزایش دما در هر دو آزمون کشش و ضربه، حداکثر بار کاهش و انرژی شکست افزایش می‌یابد که علت این امر نیز نرم شدن کامپوزیت در دماهای بالاتر ذکر شده است.

استوکریتر و همکارانش در سال ۲۰۱۳ [۴] طی یک ثبت اختراع در ایالات متحده توانستند یک کامپوزیت پلی پروپیلن/الیاف شیشه ارائه دهند که نشانگر توازن بسیار خوبی بین خواص مکانیکی، بویژه خواص ضربه و سفتی خوب باشد. آن‌ها به مدول کششی MPa ۴۳۰۰ به همراه خواص ضربه‌ای ۶۵ kJ/m² در دمای ۲۳ درجه سلسیوس و ۷۰ kJ/m² در دمای ۲۰- درجه سلسیوس دست یافتند. به گزارش گروه استوکریتر، این کامپوزیت خاصیت جذب انرژی^{۱۰} بالایی از خود نشان داده است.

برخی از تحقیقات به استفاده از تقویت‌کننده‌های نانومقیاس برای بهبود خواص پلی پروپیلن پرداخته است. آشنای قاسمی و همکارش [۱۲] خواص میرایی^{۱۱} و سفتی نانوکامپوزیت‌های پلی پروپیلن/کربنات کلسیم را مورد مطالعه قرار داده‌اند. آن‌ها نانوذرات اولیه را با یک تک لایه از اسیداستایریک روکش داده‌اند و ترکیبات شامل ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی از نانوذرات را تهیه کرده‌اند. تصاویر میکروسکوپ

¹⁰ Energy-Absorption

¹¹ Damping

³ Stiffness

⁴ Polypropylene

⁵ Thermoplastic

⁶ Glass Fiber

⁷ Fatigue Resistance

⁸ Graphene

⁹ Honeycomb

الیاف شیشه و ۱، ۰ و ۲ درصد وزنی نانوغرافن توسط دستگاه مخلوط-کن داخلی^{۲۱} تهیه شدند و با استفاده از پرس پخت^{۲۲} به شکل نمونه-های آزمون کشش و ضربه درآمدند. برای تعیین خواص مکانیکی (مانند مدول، استحکام کششی، استحکام ضربه و درصد ازدیاد طول تا شکست) از آزمون کشش و ضربه و برای تعیین خواص حرارتی (مانند دماهای ذوب و تبلور و درجه بلورینگی) از آزمون DSC استفاده گردید. ریزساختار نمونه‌ها نیز با استفاده از میکروسکوب SEM مطالعه شده است.

۲- تجربی

۲-۱- مواد

در این تحقیق از هموپلیمر پلی‌پروپیلن با نام تجاری V30S محصول شرکت پتروشیمی اراک استفاده شد. بنا بر گزارش شرکت سازنده، نرخ جریان مذاب^{۲۳} (MFR) این پلی‌پروپیلن ۱۸ g/۱۰min (مطابق استاندارد D1238 و دمای ۲۳۰ درجه سلسیوس و بار ۲/۱۶ کیلوگرم) است. الیاف شیشه ای‌گلاس با قطر متوسط ۱۴ میکرومتر و طول متوسط ۶ میلی‌متر محصول شرکت KCC کره‌جنوبی تهیه شد. از پودر گرافن با کد تجاری xGnP-C750 محصول شرکت ایکس جی ساینس^{۲۴} آمریکا، به عنوان نانوپرکننده در این تحقیق استفاده شد. بر اساس برگه اطلاعات فنی، این محصول با قطر متوسط کمتر از دو میکرون، ضخامت چند نانومتر (۲۰ - ۱)، مساحت سطح^{۲۵} ۲۵۰ m²/g و چگالی ۰/۴ - ۰/۲ g/cc شناسایی شده است.

۲-۲- نمونه‌سازی

برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها ابتدا گروه‌بندی نمونه‌ها بر اساس درصد وزنی اجزای کامپوزیت انجام شد. بدین منظور حضور الیاف شیشه به عنوان متغیر اول با درصدهای وزنی ۱۰٪، ۲۰٪ و ۳۰٪ و گرافن به عنوان متغیر دوم با درصدهای وزنی ۱۰٪، ۱٪ و ۰٪ در نظر گرفته شد و اطلاعات ۹ گروه نانوکامپوزیت مطابق جدول ۱ به دست آمد.

نمونه‌های نانوکامپوزیت با استفاده از روش اختلاط مذاب توسط یک مخلوط‌کن داخلی تهیه شدند. ابتدا توزین و ترکیب فیزیکی آن‌ها انجام شد. برای پخت و ترکیب مواد از دستگاه مخلوط‌کن داخلی ساخت پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران استفاده شد. با توجه به ظرفیت ۷۰ سانتی‌مترمکعبی قسمت تغذیه این دستگاه، جرم کلیه نانوکامپوزیت‌ها ۵۰ گرم در نظر گرفته شد و مقادیر اجزای آن‌ها مطابق درصدهای وزنی جدول ۱ توزین شد.

الکترونی روبشی^{۱۲} (SEM) پراکندگی مناسب نانوذرات روکش‌شده را نشان می‌دهد. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که افزایش درصد وزنی نانوذرات باعث کاهش استحکام کششی و افزایش مدول شده و خواص میرایی نمونه‌ها را بهبود بخشیده است.

در سال ۲۰۱۱ سونگ و همکارانش [۱۳] روشی برای ساخت نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن با ورق‌های گرافن خوب توزیع‌یافته^{۱۳} گزارش کردند که در این روش، ابتدا گرافن را با لاتکس پلی‌پروپیلن روکش دادند و سپس آن را در زمینه پلی‌پروپیلن ترکیب کردند. آن‌ها توانستند با اضافه کردن تنها ۰/۴۲ درصد وزنی گرافن، استحکام تسلیم پلی‌پروپیلن را تا ۷۵٪ و مدول یانگ آن را تا ۷۴٪ افزایش دهند و با ترکیب ۰/۴۱ درصد وزنی گرافن، ۲/۵ درجه سانتی‌گراد افزایش را در دمای انتقال شیشه‌ای^{۱۴} پلی‌پروپیلن گزارش کردند. آن‌ها همچنین مشاهده کردند که با اضافه کردن گرافن، مقاومت حرارتی پلی‌پروپیلن بهبود می‌یابد. سونگ و همکارانش با استفاده از گرماسنجی روبشی تفاضلی^{۱۵} (DSC) بلورینگی^{۱۶} پلی‌پروپیلن خالص و نانوکامپوزیت‌ها را محاسبه کردند. آنها به این نتیجه رسیدند که حضور گرافن باعث افزایش بلورینگی پلی‌پروپیلن شده، که این مطلب بیانگر این است که گرافن می‌تواند نقش هسته‌زایی^{۱۷} در تبلور پلی‌پروپیلن داشته باشد و این امر را تسریع کند. همچنین در سال ۲۰۱۲ آن و همکارانش [۱۴] نانوکامپوزیت‌هایی از پلی‌پروپیلن و گرافن تکه تکه^{۱۸} تهیه کردند و ساختار و رفتار مکانیکی آن‌ها را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها گزارش کردند که با افزایش گرافن بهبود قابل توجهی در استحکام تسلیم و مدول یانگ حاصل می‌شود.

کیم و همکارانش در سال ۲۰۱۳ [۱۵]، خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن و نانوصفحات گرافیت تکه تکه و نانولوله کربنی (PP/xGnP^{۱۹}/CNT^{۲۰}) را بررسی کردند. آن‌ها توانستند به استحکام کششی ۳۴/۲ MPa دست یابند که این رقم، افزایشی حدود ۲۹٪ را نسبت به پلی‌پروپیلن خالص نشان می‌دهد. اما افزایش نانوپرکننده‌ها تا ۵/۵ درصد وزنی گرافیت و ۵/۵ درصد وزنی نانولوله کربنی کامپوزیت‌ها را نسبت به پلی‌پروپیلن خالص ضعیف‌تر کرده است. این بیان می‌کند که در غلظت‌های بالاتر، تجمع و انباشتگی نانوصفحات گرافیت و نانولوله‌های کربنی خواص کامپوزیت‌ها را تحت تأثیر قرار داده است.

مطابق آنچه ذکر شد، تحقیقات پیشین به مطالعه خواص کامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن و الیاف شیشه یا نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن و گرافن پرداخته‌اند و تاکنون پژوهشی درباره نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن/الیاف شیشه/گرافن صورت نگرفته است. بدین منظور در تحقیق پیش‌رو به ساخت و تحلیل تجربی خواص مکانیکی و حرارتی این نانوکامپوزیت‌ها پرداخته شده است. گروه‌های مختلف نانوکامپوزیت با ترکیبات شامل ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی

⁴ Scanning Electron Microscope

¹³ Well-dispersed

¹⁴ Glass Transition Temperature

¹⁵ Differential Scanning Calorimetry

¹⁶ Crystallinity

¹⁷ Nucleation

¹⁸ Exfoliated

¹⁹ Exfoliated Graphite Nanoplatelet

²⁰ Carbon Nanotube

²¹ Internal Mixer

²² Hot Press

²³ Melt Flow Rate

²⁴ XG Sciences

²⁵ Surface Area

جدول ۱- ترکیب درصد وزنی و کدگذاری نمونه‌ها

ردیف	کد ^(۹)	پلی- پروپیلن (wt.%)	الیاف شیشه (wt.%)	گرافن (wt.%)
۱	10GF	۹۰	۱۰	۰
۲	10GF1Grphn	۸۹	۱۰	۱
۳	10GF2Grphn	۸۸	۱۰	۲
۴	20GF	۸۰	۲۰	۰
۵	20GF1Grphn	۷۹	۲۰	۱
۶	20GF2Grphn	۷۸	۲۰	۲
۷	30GF	۷۰	۳۰	۰
۸	30GF1Grphn	۶۹	۳۰	۱
۹	30GF1Grphn	۶۸	۳۰	۲

GF^(۹): الیاف شیشه و Grphn: گرافن

دستگاه روی دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس، سرعت چرخش ماریچا ۶۰ rpm با گشتاور ۳۰ Nm و زمان اختلاط ۱۰ دقیقه تنظیم شد. پس از توزین نمونه‌ها برای هر نانوکامپوزیت، ابتدا پلی پروپیلن و سپس الیاف شیشه و گرافن وارد قسمت تغزیه دستگاه شد و مواد هر نمونه به مدت ۱۰ دقیقه پخت و ترکیب شدند. سپس دستگاه خاموش شد و مواد نرم کامپوزیت به سرعت از گلولی دستگاه جمع‌آوری و غلتک شدند.

برای تهیه نمونه آزمون‌های کشش و ضربه از دستگاه پرس پخت محصول شرکت تویوسیکی^{۲۶} مدل WCH و قالب‌های پیش ساخته استاندارد استفاده شد. بدین صورت که ابتدا ترکیبات به دست آمده از دستگاه مخلوط‌کن داخل قالب‌های آزمون کشش و ضربه قرار گرفت و سپس قالب‌ها بین صفحات فشار دستگاه پرس داغ بسته شد. جهت ذوب مجدد نمونه‌ها، دمای صفحات فشاری به ۱۹۰ درجه سلسیوس رسانده شد. سپس به تدریج فشار ۲/۵ MPa بین صفحات اعمال گردید و به مدت ۵ دقیقه در این حالت نگه‌داشته شد. بعد از پرس داغ، قالب‌ها در پرس سرد بسته شد و همزمان با اعمال فشار ۲/۵ MPa قالب‌ها خنک شدند و از دستگاه خارج گشتند. سپس نمونه‌ها از قالب درآمدند.

۲-۳-۲- آزمون‌ها

۲-۳-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

به منظور بررسی ریخت‌شناسی^{۲۷} نانوکامپوزیت‌ها، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شد. برای تهیه تصویر SEM، سطح نمونه‌ها باید رسانا باشد. لذا موادی که جزء دسته فلزات نیستند، باید به وسیله یک لایه نازک رسانا پوشانده شوند. این کار به کمک ابزاری به نام پوشش‌دهنده^{۲۸} انجام می‌شود.

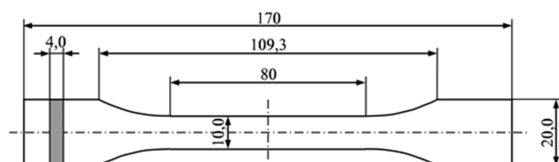
ابتدا نمونه‌ها در نیتروژن مایع شکسته شدند و قطعه کوچکی از آن‌ها که شامل سطح شکست بود، بریده شد و در دستگاه پوشش‌دهی

طلا قرار گرفت. این دستگاه با نام تجاری اسپاتر کوتر^{۲۹} محصول شرکت امی‌تک^{۳۰} مدل K450X تحت ولتاژ ۶kV و شدت جریان ۵mA ظرف مدت ۱۰ دقیقه، یک لایه ۱۰ نانومتری از طلا روی نمونه‌ها ایجاد کرد.

نمونه‌های روکش‌شده، برای تصویربرداری در میکروسکوپ SEM ساخت شرکت تسکن^{۳۱} کشور چک مدل وگال^{۳۲} با ولتاژ کاری ۲۰kV قرار گرفتند و تصاویر سطوح شکست نمونه‌های نانوکامپوزیت با بزرگنمایی‌های مختلف گرفته شد.

۲-۳-۲- آزمون کشش و ضربه

آزمون کشش تک‌محوری مطابق استاندارد ISO 527-1 توسط دستگاه آلمانی زوییک/روئل^{۳۳} مدل Z100 انجام گرفت. هندسه نمونه کشش در شکل ۱ نشان داده شده است. نمونه‌های آزمون که توسط پرس پخت تهیه شده بودند، در دستگاه کشش بسته شدند و اطلاعات ابعادی نمونه‌ها به نرم‌افزار ماشین داده شد و سرعت حرکت فک متحرک برابر ۵ mm/min تنظیم گردید.



شکل ۱- هندسه نمونه کشش مطابق با استاندارد ISO 527-1

آزمون ضربه شاری^{۳۴} برای تعیین استحکام ضربه نانوکامپوزیت‌ها انجام شد. نمونه‌های شیاردار آزمون که مطابق استاندارد ISO 179 با ابعاد ۴ mm × ۱۰ mm × ۸۰ mm تهیه شده بودند، با استفاده از دستگاه ضربه زوییک/روئل مورد آزمایش قرار گرفتند و استحکام ضربه‌ای نمونه‌ها به دست آمد.

۲-۳-۲- آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

جهت تعیین خواص گرمایی نانوکامپوزیت‌ها، مانند بلورینی و دماهای ذوب و تبلور، از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) استفاده شد. این آزمون با دستگاه DSC مدل 200F3-maia ساخت شرکت آلمانی نتزک^{۳۵} انجام گرفت. دستگاه DSC دارای دو محفظه است که در یک محفظه نمونه مورد آزمایش قرار می‌گیرد و محفظه دوم محل ماده مرجع است. در این آزمون یک فرآیند رفت و برگشت گرمایی انجام گرفت که طی آن ابتدا نمونه از دمای محیط تا دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس حرارت‌دهی شد و سپس با سرد کردن، نمونه‌ها به دمای ۱۰- درجه رسیدند. دوباره فرآیند گرمادهی تا ۲۰۰ درجه سلسیوس تکرار شد. سرعت افزایش و کاهش دما ۱۰ °C/min

²⁹ Sputter Coater

³⁰ EMITECH

³¹ Tescan

³² Vegall

³³ Zwick/Roell

³⁴ Charpy Impact Test

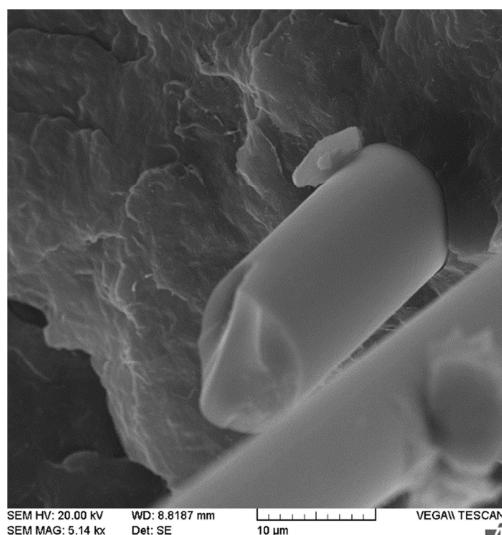
³⁵ NETZSCH

²⁶ Toyoseiki

²⁷ Morphology

²⁸ Coater

شکل ۳ تصویر SEM نمونه 10GF1Grphn را با بزرگنمایی ۵۱۴۰ برابر نشان می‌دهد. گرافن متصل به فصل مشترک الیاف شیشه و زمینه پلی‌پروپیلن در تصویر مشاهده می‌شود. مطابق شکل ۳، حضور ۱٪ وزنی گرافن در ترکیب نانوکامپوزیت به علت پر کردن حفره‌های موجود در زمینه پلیمری، چسبندگی الیاف و زمینه را به مراتب بهبود بخشیده است. این اثر نانوپرکننده‌ها در کامپوزیت‌های الیافی در نتایج دیگر محققان نیز گزارش شده است [۱۷، ۱۸].



شکل ۳- تصویر SEM سطح شکست نمونه 10GF1Grphn با بزرگنمایی ۵۱۴۰ برابر

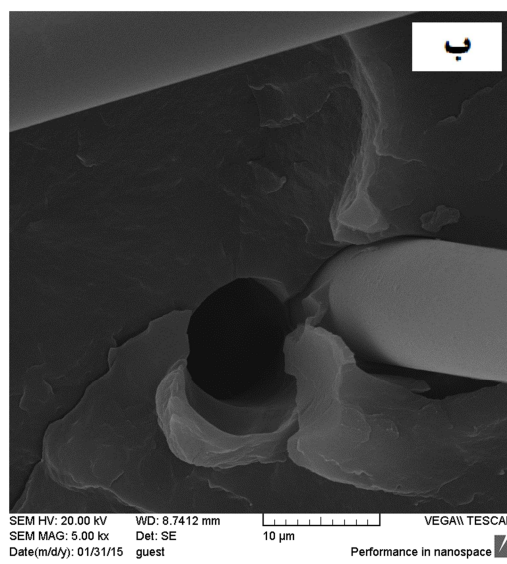
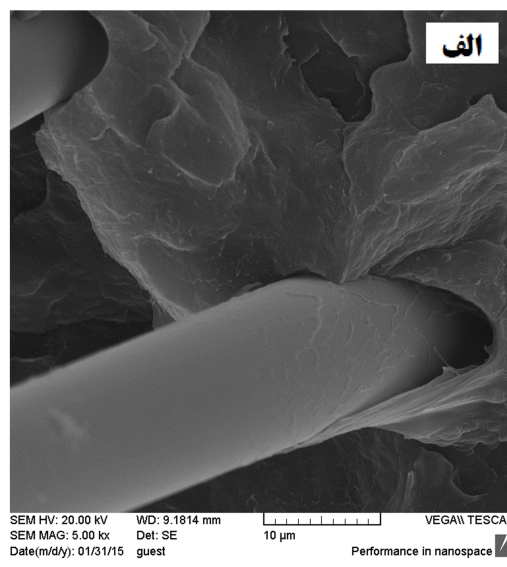
بررسی تصاویر SEM نمونه‌های دیگر نشان می‌دهد که در نانوکامپوزیت‌هایی که درصد وزنی گرافن بالاتری دارند، هم تراکم توده‌های گرافن و هم چسبندگی الیاف شیشه به گرافن بیشتر مشاهده می‌شود که مطابقت خوبی با سایر محققان [۱۹] دارد. تصویر SEM نمونه 10GF2Grphn در شکل ۴ نشان داده شده است. این چسبندگی‌های مابین پلی‌پروپیلن و الیاف شیشه و نانوغرافن اثرات مستقیمی بر خواص کامپوزیت دارد که در ادامه تشریح خواهد شد.

تنظیم شد. این آزمون مطابق استاندارد ASTM D3418 انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

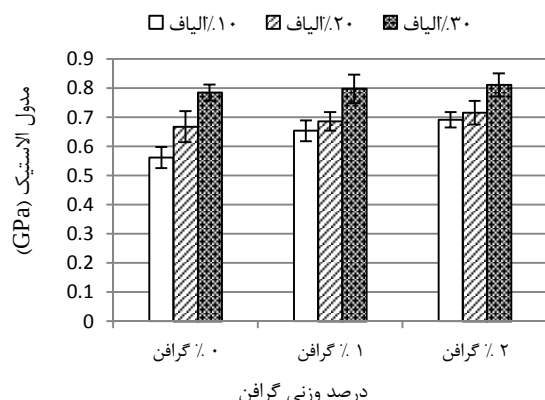
۳-۱- ریخت شناسی

جهت بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها، ریزنگارهای میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست نمونه‌ها گرفته شد. شکل ۲ تصویر SEM نمونه‌های بدون گرافن 10GF و 20GF را با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر نشان می‌دهد.



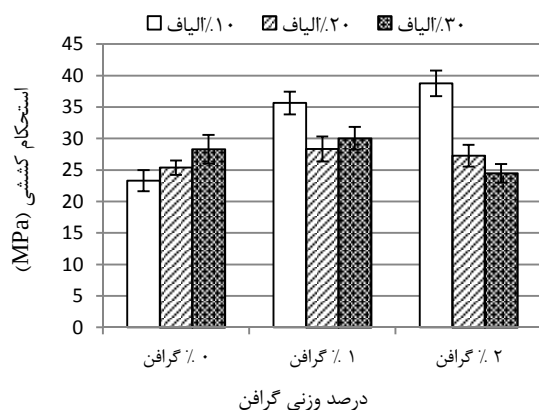
شکل ۲- تصاویر SEM سطح شکست نمونه‌های بدون گرافن با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر (الف 10GF، ب 20GF)

با توجه به شکل ۲ مشاهده می‌شود که الیاف شیشه چسبندگی خوبی با زمینه ندارد و موقع اعمال بار خمشی برای شکست نمونه، تمایل به خارج شدن از زمینه پلیمری داشته است. این رفتار الیاف در کامپوزیت‌ها دور از انتظار نیست [۱۶].



شکل ۵- تغییرات مدول الاستیک در برابر درصد وزنی گرافن

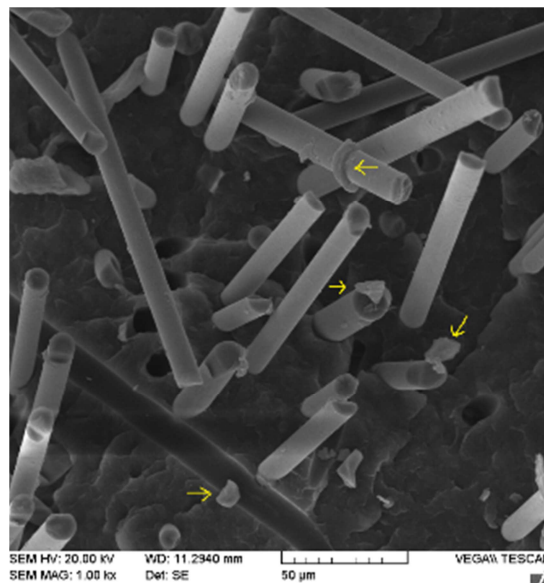
شکل ۶ تغییرات استحکام کششی نمونه‌ها را برحسب درصد وزنی گرافن نشان می‌دهد.



شکل ۶- تغییرات استحکام کششی در برابر درصد وزنی گرافن

استحکام کششی به معنی بیشترین مقدار تنش کششی است که ماده می‌تواند در آزمون کشش تحمل کند. با مقایسه نمودارهای به دست آمده در شکل ۶ می‌توان دریافت که به طور کلی حضور گرافن در ترکیب پلی‌پروپیلن/الیاف شیشه باعث افزایش استحکام کششی می‌شود. برای نمونه 10GF2Grphn استحکام کششی MPa ۳۸/۷۷ به دست آمده است که این رقم، افزایش ۶۶/۵۲٪ استحکام را نسبت به نمونه بدون گرافن 10GF نشان می‌دهد. برای نمونه‌های با ۱۰٪، ۲۰٪ و ۳۰٪ الیاف شیشه، افزودن ۱٪ نانوغرافن به ترتیب منجر به افزایش ۲۴/۳۲٪، ۱۲٪ و ۶٪ استحکام کششی شده است. بهبود چسبندگی الیاف به زمینه در این نمونه‌ها دلیلی بر افزایش استحکام کششی است [۱۹].

اما برای نانوکامپوزیت‌های با ۲ درصد وزنی گرافن، افت استحکام مشاهده می‌شود. علت را می‌توان در کلوخه شدن نانوذرات در ترکیب نمونه‌ها دید. همانطور که از تصاویر SEM نمونه‌ها مشاهده می‌شود (شکل ۳)، کلوخه شدن نانوذرات باعث کاهش اثر آن‌ها در خواص کششی شده و این مطلب در نتایج کار محققان دیگر نیز ذکر گردیده است [۱۲، ۱۷].

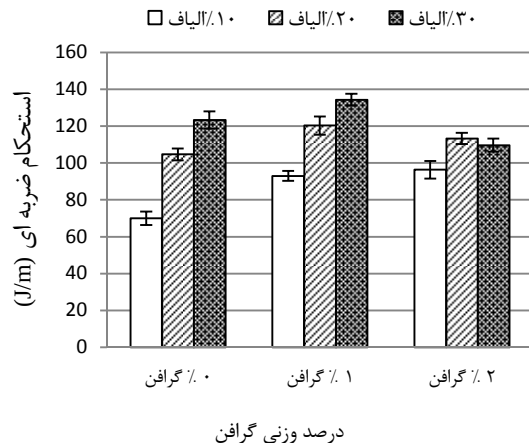


شکل ۴- تصویر SEM سطح شکست نمونه 20GF2Grphn با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر

۲-۳- خواص کششی

در شکل ۵ تغییرات مدول الاستیک نانوکامپوزیت‌ها در مقابل درصد وزنی گرافن نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، در تمامی نمونه‌ها افزایش درصد الیاف باعث افزایش مدول شده است که مقدار این افزایش در نمونه‌های با ۳۰٪ وزنی الیاف شیشه، چشمگیر است. مهم‌ترین علت این امر را می‌توان مدول بسیار بالاتر الیاف شیشه و تأثیر انتقال بار از زمینه نرم پلیمری به الیاف سفت‌تر ذکر کرد [۵، ۱۱، ۱۷].

نمودارهای شکل ۵ نشان می‌دهد که برای نمونه با ۱۰٪ وزنی الیاف شیشه، حضور ۱٪ و ۲٪ وزنی گرافن به ترتیب، مدول الاستیک را بیشتر از ۱۶٪ و ۲۱٪ افزایش داده است. افزایش مدول الاستیک تحت تأثیر حضور نانوصفات گرافن، برای نانوکامپوزیت‌های با ۲۰٪ وزنی الیاف نیز قابل ملاحظه است. دلیل این افزایش سفتی را باید در نقش نانوذرات در چسبندگی بین الیاف و زمینه جستجو کرد. مطابق آنچه که از تصاویر SEM گرفته شده برداشت می‌شود (شکل ۳)، حضور نانوغرافن در ترکیب باعث چسبندگی بیشتر سطح مشترک زمینه و الیاف و تشکیل پیوندهای قوی‌تر شده که افزایش سفتی یا مدول الاستیک را در پی داشته است [۱۷، ۱۸]. اما برای نمونه‌های با ۳۰٪ الیاف شیشه، افزودن گرافن تأثیر زیادی در مدول الاستیک نشان نداده است. در واقع تراکم الیاف و انباشتگی آن باعث کاهش قدرت ایفای نقش نانوذرات شده است.



شکل ۸- تغییرات استحکام ضربه‌ای در برابر درصد وزنی گرافن

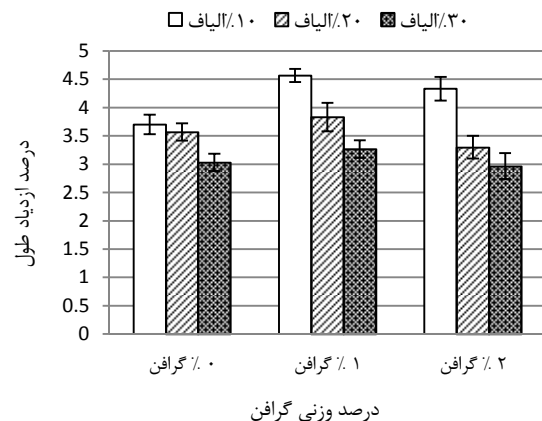
همچنین افزودن گرافن به ترکیب پلی‌پروپیلن/الیاف شیشه، استحکام ضربه را افزایش داده و نمونه‌ها را چقرمه‌تر کرده است. نمودارهای شکل ۸ نشان می‌دهد که حضور تنها ۱٪ وزنی گرافن در ترکیب نمونه‌های با ۱۰٪، ۲۰٪ و ۳۰٪ وزنی الیاف به ترتیب باعث افزایش ۳۲/۸۶٪، ۱۴/۸٪ و ۸/۹٪ استحکام ضربه‌ای شده است. بهبود اتصال زمینه و الیاف تحت تأثیر گرافن علتی بر افزایش چقرمگی است. به علاوه حضور نانوصفحات توسط مکانیزم‌های مختلفی چون ایجاد حفره، پل زدن و انحراف مسیر ترک، می‌تواند مانعی بر رشد ترک باشد و با جذب انرژی بالاتر سبب افزایش انرژی شکست شود [۱۸]. اما در نمونه‌های با ۲۰٪ و ۳۰٪ الیاف شیشه، استفاده ۲٪ گرافن، به ترتیب استحکام ضربه را ۵/۸٪ و ۱۸/۴٪ نسبت به نمونه‌های با ۱٪ وزنی گرافن کاهش داده است. در واقع در نمونه‌های با غلظت بالای نانوذرات، کلوخه‌هایی از گرافن مشاهده می‌شود که می‌تواند سبب تمرکز تنش شده و مناطقی برای شروع ترک ایجاد کند و در نهایت منجر به تردتر شدن ماده گردد [۱۷، ۱۹].

۴-۳- آنالیز حرارتی

برای تعیین دماهای ذوب و تبلور و درجه بلورینگی نانوکامپوزیت‌ها، از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) استفاده شد. این آزمون جهت بررسی تأثیر افزودن گرافن بر خواص حرارتی کامپوزیت پلی‌پروپیلن/الیاف شیشه، روی نمونه‌های 10GF، 10GF1Grphn و 10GF2Grphn انجام گرفت. شکل ۹ منحنی DSC مربوط به فرآیند سردکردن و شکل ۱۰ منحنی گرم‌کردن نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

دمای مربوط به نقطه اوج منحنی حالت سرد کردن، دمای تبلور و دمای مربوط به اوج منحنی حالت گرم کردن، دمای ذوب نمونه‌ها را به دست می‌دهد. اطلاعات استخراج شده از این منحنی‌ها به همراه درجه بلورینگی محاسبه‌شده، در جدول ۲ مشاهده می‌شود.

در شکل ۷ درصد ازدیاد طول نانوکامپوزیت‌ها تا لحظه شکست نشان داده شده است.



شکل ۷- تغییرات درصد ازدیاد طول در برابر درصد وزنی گرافن

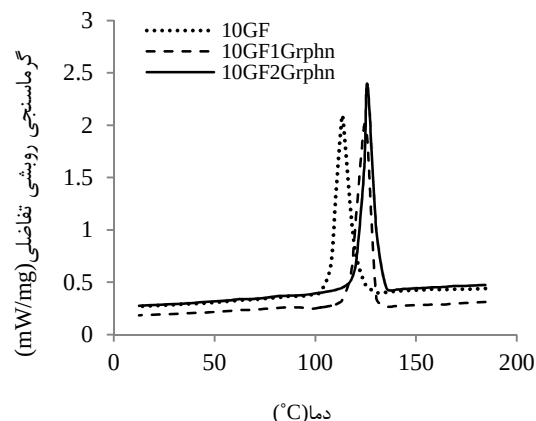
مشاهده می‌شود که به طور کلی، افزایش درصد وزنی الیاف شیشه باعث کاهش ازدیاد طول نمونه‌ها شده است. مطابق با آنچه که در قسمت مدول الاستیک بحث شد، این رفتار مورد انتظار بود. حضور ۱٪ وزنی گرافن در ترکیب نمونه‌ها باعث افزایش درصد ازدیاد طول شده است. میزان این افزایش برای نمونه‌های با ۱۰٪، ۲۰٪ و ۳۰٪ وزنی الیاف شیشه به ترتیب ۲۷٪، ۵/۶٪ و ۶/۷٪ بوده است. اما کلوخه شدن نانوغرافن در نمونه‌های 10GF2Grphn، 20GF2Grphn و 30GF2Grphn منجر به پایین آمدن درصد ازدیاد طول نسبت به نمونه‌های با ۱٪ نانوغرافن شده است [۱۷].

۳-۳- خواص ضربه

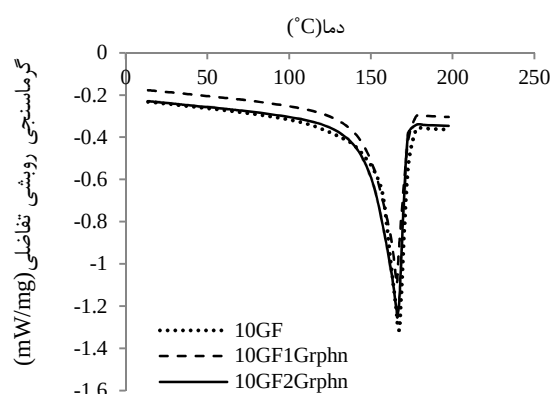
نتایج استحکام ضربه‌ای در نمودار شکل ۸ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که عموماً حضور الیاف شیشه مقاومت به ضربه پلی-پروپیلن را افزایش داده است. به نظر می‌رسد تأثیر حضور الیاف در اتلاف انرژی رشد ترکی ۳۷ که در نمونه‌های شیاردار آزمون شارپی ایجاد گردیده، باعث افزایش استحکام ضربه می‌شود. این تأثیر الیاف توسط محققین گزارش شده است [۹، ۱۰].

³⁶ Dissipation

³⁷ Crack Propagation



شکل ۹- نمودارهای DSC فرآیند سرد کردن



شکل ۱۰- نمودارهای DSC فرآیند گرم کردن

جدول ۲- اطلاعات به دست آمده از آزمون DSC

درجه بلورینی (%)	مرحله سرد کردن		مرحله گرم کردن		نمونه‌ها
	دمای تبلور (°C)	انتالپی تبلور (J/g)	دمای ذوب (°C)	انتالپی ذوب (J/g)	
۵۰/۰۷	۱۱۳/۶	۸۶/۱	۱۶۷/۵	-۹۴/۱۸	10GF
۴۷/۳۸	۱۲۴/۳	۷۸/۸۱	۱۶۵/۹	-۸۸/۱۳	10GF1Grphn
۵۱/۵۸	۱۲۵/۹	۸۷/۸۳	۱۶۶/۲	-۹۴/۸۷	10GF2Grphn

مطابق اطلاعات جدول ۲ مشاهده می‌شود که افزودن ۱٪ گرافن به ترکیب 10GF، باعث افزایش ۹/۴ درصدی دمای تبلور شده ولی تأثیر قابل ملاحظه‌ای در دمای ذوب نداشته است همچنین حضور ۲٪ گرافن توانسته دمای تبلور را ۱۰/۸٪ افزایش دهد و برای این نمونه نیز تغییرات چشمگیری در دمای ذوب مشاهده نمی‌شود.

افزایش دمای تبلور در نمونه‌های شامل گرافن به این معنی است که حضور ذرات نانو به تبلور پلی‌پروپیلن کمک کرده است. در واقع هنگام سرد کردن نمونه‌ها از دمای بالا، نانوذرات گرافن به عنوان هسته‌زا عمل کرده و باعث تسریع شروع بلورینی می‌شوند. این نتایج با تحقیقات سایر محققین نیز تطابق دارد [۲۰، ۲۱].

در جدول ۲ درجه بلورینی نمونه‌ها بر حسب درصد مشاهده می‌شود. افزودن ۱٪ گرافن منجر به کاهش ۲/۶۹٪ درجه بلورینی شده است. در حالی که در نمونه با ۲٪ گرافن، درجه بلورینی ۱/۵۱٪ افزایش یافته است. تغییر رفتار بلورینی در نانوکامپوزیت‌ها علاوه بر اثر هسته‌زایی، تابع شکل هندسی نانوذرات نیز هست. حضور نانوذرات با کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمری، می‌تواند تا حدودی مانع از تشکیل و رشد بلور شده و درجه بلورینی را کاهش دهد. اما در نمونه با ۲٪ گرافن، تأثیر هسته‌زایی ذرات نانو قوی‌تر است و در نتیجه بلورهای بیشتری ایجاد شده و درجه بلورینی افزایش می‌یابد [۲۱].

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق خواص کششی و ضربه‌ای و آنالیز حرارتی مواد کامپوزیت پلی‌پروپیلن و الیاف شیشه با درصدهای وزنی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد، با حضور نانوصفحات گرافن با درصدهای وزنی ۱، ۰ و ۲ درصد مورد بررسی قرار گرفت. به طور کلی می‌توان نتایج زیر را ذکر کرد:

- ریزنگارهای SEM نشان دادند که حضور گرافن در ترکیب نانوکامپوزیت‌ها، چسبندگی فصل مشترک الیاف و زمینه را بمراتب بهبود می‌بخشد.
- در نمونه با ۱۰٪ وزنی الیاف شیشه، استفاده از ۱٪ و ۲٪ وزنی نانوصفحات گرافن به ترتیب، باعث افزایش ۱۶٪ و ۲۱٪ مدول الاستیک شده است.
- بیشترین مقدار افزایش استحکام کششی برای نمونه 10GF2Grphn به دست آمده که این میزان، افزایش ۶۶/۵۲٪ را نسبت به نمونه بدون گرافن 10GF نشان می‌دهد. همچنین استفاده از تنها ۱٪ وزنی گرافن در نمونه‌های با ۱۰٪ و ۲۰٪ و ۳۰٪ وزنی الیاف شیشه، استحکام کششی نمونه‌ها را به ترتیب ۲۴/۳۲٪، ۱۲٪ و ۶٪ افزایش داده است.
- حضور ۱٪ وزنی گرافن در ترکیب نمونه‌های با ۱۰٪ و ۲۰٪ و ۳۰٪ وزنی الیاف شیشه به ترتیب باعث افزایش ۲۷٪، ۵/۶٪ و ۶/۷٪ ازدیاد طول تا شکست شده است.
- حضور ۱٪ وزنی گرافن در ترکیب نمونه‌های با ۱۰٪ و ۲۰٪ و ۳۰٪ الیاف به ترتیب باعث افزایش ۳۲/۸۶٪، ۱۴/۸٪ و ۸/۹٪ استحکام ضربه شده است.
- اطلاعات آزمون DSC نشان داد که حضور ۱٪ و ۲٪ وزنی گرافن، دمای تبلور نمونه‌های با ۱۰٪ الیاف را به ترتیب، ۹/۴ و ۱۰/۸ درجه سانتی‌گراد افزایش داده است ولی تغییرات چندانی در دماهای ذوب مشاهده نمی‌شود.
- درجه بلورینی نیز برای نمونه با ۱٪ وزنی گرافن، ۲/۶۹٪ کاهش دارد ولی برای نمونه با ۲٪ گرافن ۱/۵۱٪ افزایش نشان داده است.

به طور کلی این نتیجه حاصل می‌شود که استفاده از ۱٪ وزنی نانوغرافن در ترکیب پلی‌پروپیلن تقویت‌شده با الیاف شیشه، باعث بهبود کلی خواص مکانیکی و حرارتی می‌شود و مخصوصاً برای مصارف این نانوکامپوزیت‌ها در جاهایی که استحکام کششی توأم با ازدیاد طول بالا مطلوب است، استفاده از ۱٪ گرافن بسیار مؤثر خواهد بود.

- [1] Leng J., and Lau A., Multifunctional Polymer Nanocomposites", CRC Press, New York, pp. 6-8, 2011.
- [2] Mai, Y., and Yu, Z., "Polymer Nanocomposites, CRC Press, New York, pp. 18-19, 2006.
- [3] Yang X., Functionalization of graphene using trimethoxysilanes and its reinforcement on polypropylene nanocomposites, Chemical Physics Letters, Vol. 570, pp. 125-131, 2013.
- [4] Stockteiter W., Glass fiber reinforced polypropylene, US Patent No. US 8519044 B2, 2013.
- [5] Okabe T., and Nishikawa M., GLS strength prediction of glass-fiber-reinforced polypropylene, Journal of Materials Science, Vol. 44, No. 1, pp. 331-334, 2009.
- [6] Etcheverry M., and Barbosa S.E., Glass Fiber Reinforced Polypropylene Mechanical Properties Enhancement by Adhesion Improvement, Materials, Vol. 5, No. 6, pp. 1084-1113, 2012.
- [7] Mittal V., Polymer-Graphene Nanocomposites, RSC Publishing, Cambridge, pp. 1-3, 2012.
- [8] Thomason J.L., and Vlug M.A., Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 1. Tensile and flexural modulus", Composites: part A, Vol. 27, No. 6, pp. 477-484, 1996.
- [9] Thomason J.L., and Vlug M.A., Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 4. Impact properties, Composites: part A, Vol. 28, No. 3, pp. 277-288, 1997.
- [10] Thomason J.L., Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 5. Injection moulded long and short fibre PP, Composites: part A, Vol. 33, No. 12, pp. 1641-1652, 2002.
- [11] Rahman N.A., Impact Properties of Glass-fiber/Polypropylene Composites: The Influence of Fiber Loading, Specimen Geometry and Test Temperature, Fibers and Polymers, Vol. 14, No. 11, pp. 1877-1885, 2013.
- [۱۲] آشنای قاسمی، ف. اسلامی فارسانی، م. تأثیر نانوذرات کرینات کلسیم بر خواص دینامیکی مکانیکی پلی پروپیلن، مجله علمی پژوهشی مهندسی مکانیک مدرس، دوره ۱۳، شماره ۶، ص ۱-۱۰، ۱۳۹۲.
- [13] Song P., Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties, Polymer, Vol. 52, No. 18, pp. 4001-4010, 2011.
- [14] An J., Preparation and Properties of Polypropylene Nanocomposites Reinforced with Exfoliated Graphene, Fibers and Polymers, Vol. 13, No. 4, pp. 507-514, 2012.
- [15] Kim M., Soundproofing Ability and Mechanical Properties of Polypropylene/Exfoliated Graphite Nanoplatelet/Carbon Nanotube (PP/xGnP/CNT) Composite, International journal of precision engineering and manufacturing, Vol. 14, No. 6, pp. 1087-1092, 2013.
- [16] Elmendorp J.J., and Schoonenberg G.E., Some wetting and adhesion phenomena in polypropylene composites, in: J. Karger-Kocsis (Eds.), Polypropylene Structure, blends and composites, Volume 3 composites, Springer, Netherlands, pp. 6.228-6.230, 1995.
- [17] Chaharmahali M., Effect of nano-graphene on the physico-mechanical properties of bagasse/polypropylene composites, Polymer Bulletin, Vol. 71, No. 2, pp. 337-349, 2014.
- [۱۸] موحدی آلنی، ح. لیاقت، غ. پل، م.ح. افروزیان، ع. بررسی تجربی تأثیر نانوسیلیکا بر مود دوم چقرمگی شکست بین لایه‌ای کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف شیشه، مجله علمی پژوهشی مهندسی مکانیک مدرس، دوره ۱۵، شماره ۳، ص ۲۸۳-۲۹۰، ۱۳۹۴.
- [19] Rahman N.A., Micro-structural, thermal, and mechanical properties of injection-molded glass fiber/nanoclay/polypropylene composites, Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 31, No. 4, pp. 269-281, 2012.
- [20] Cheng H., Thermal kinetics of montmorillonite nanoclay/maleic anhydride-modified polypropylene nanocomposites, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 109, No. 1, pp. 17-25, 2012.
- [21] Song X., Mechanical Properties and Crystallization Behavior of Polypropylene Non-woven Fabrics Reinforced with