نشريه علمى پژوهشى



علوم و فناوری **کامپوزیست** http://istc.iust.ac.ir



مدلسازی و بهینه سازی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت های PA6/NBR تقویت شده با نانو ذرات پرلیت

 2 على قربانخان 1 ، محمد رضا نخعى 2* ، يدرام صفر يور

1- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

2– استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

* تھران، صندوق پستى m_nakhaei@sbu.ac.ir ،16846-53571

اطلاعات مقاله	چکیدہ
دريافت: 1400/01/10	در این مقاله، نانوکامپوزیت پلی آمید 6 (PA6)/لاستیک آکریلونیتریل بوتادین (NBR)/پرلیت با استفاده از روش اختلاط مذاب در یک مخلوط
پذيرش: 1400/03/30	کن داخلی تهیه شد. از روش سطح پاسخ (RSM) و طرح مرکب مرکزی (CCD) برای بررسی تأثیر دو متغیر موادی درصد وزنی نانوذره پرلیت
	و الاستومر NBR بر استحکام کششی و استحکام ضربه نانوکامپوزیت های PA6/NBR/Perlite استفاده شد. ریز ساختار نمونه های
طيدوار فن:	نانوکامپوزیتی نیز برای تایید نتایج بدست آمده به وسیله تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتایج بدست
پنی امید ت لاستیک آکریلونیتریل بوتادین	آمده از روش بهینه سازی سطح پاسخ، در %20 وزنی الاستومر NBR، با افزایش نانوذره پرلیت از %3 به %7 وزنی، مقدار استحکام کششی
ي ريو يو يو يو يو يو پرليت	12.9% افزایش می یابد و از طرفی مقدار استحکام ضربه نیز 47.7% کاهش می یابد. تحت شرایط بهینه، مقادیر متغیرهای موادی نانوذره
نانوكامپوزيت	پرلیت و الاستومر NBR به ترتیب 4.37 و 34.83 درصد وزنی خواهد بود که در این صورت بیشینه مقادیر استحکام کششی (S8.4 MPa و
روش سطح پاسخ	استحکام ضربه (66.3 J/m) می تواند به طور همزمان بدست آید. مشاهدات تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ثابت کرد که تفاوت در
	نتایج مکانیکی بدلیل اندازه متفاوت فاز الاستومری در ترکیبات مختلف است.

Modeling and Optimization of Mechanical Properties of PA6/NBR Nanocomposite Reinforced with Perlite Nanoparticles

Ali Ghorbankhan¹, Mohammad Reza Nakhaei^{1*}, Pedram Safarpour¹

1-Faculty of Mechanics and Energy, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

* P.O.B. 16846-53571, Tehran, Iran, m_nakhaei@sbu.ac.ir.

Keywords Abstract Polyamide 6 In this paper, nanocomposites based on polyamide 6 (PA6)/acrylonitrile-butadiene rubber (NBR)/Perlite Acrylonitrile butadiene rubber were prepared by melt mixing technique in an internal mixer. Response surface methodology (RSM) and Perlite central composite design (CCD) were used to study the influence of two material variables including perlite Nanocomposite content and NBR content on tensile strength and impact strength of PA6/NBR/Perlite nanocomposites. The Response surface methodology microstructure of nanocomposites samples was also examined to confirm the result obtained by scanning electron microscopy images. Based on the results obtained from the response surface methodology, when NBR phase content is 20% wt., with increasing perlite nanoparticles from 3% to 7% wt., the value of tensile strength increased by 12.9% and on the other hand, the value of impact strength decreased by 47.7%. Under optimal conditions of perlite content of 4.37 wt. and NBR content of 34.83 wt., the simultaneous maximization of the tensile strength (58.4 MPa) and impact strength (66.3 J/m) could be obtained. Observations of scanning electron microscopy images showed that the difference in mechanical results was due to the different sizes of the elastomeric phase in different compounds.

(فاز بستر)، می توان به سه نوع فلزی، سرامیکی و پلیمری تقسیم بندی کرد. در طول سالیان گذشته تعداد قابل توجهی پلیمر با ساختار شیمیایی متفاوت برای کاربردهای خاصی تولید و مورد مصرف قرار گرفته اند. اما امروزه با توجه به پیشرفت سریع تکنولوژی در زمینه های مختلف، پلیمرهای تولید شده هیچکدام به تنهایی قابلیت کاربردی لازم را ندارند. بنابراین تقویت پلیمرها و اصلاح خواص آنها مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. در این رابطه

1- مقدمه

امروزه اختلاط فیزیکی دو یا چند پلیمر به منظور بدست آوردن آلیاژهای پلیمری جدید، گسترش زیادی یافته است بطوریکه در حال حاضر آلیاژهای پلیمری سهم قابل توجهی از کل مصارف پلیمرها را به خود اختصاص داده اند. اختلاط پلیمرها با هدف پوشاندن ضعف های پلیمرهای خالص، ایده اولیه تولید آلیاژها و کامپوزیت های پلیمری بوده است. کامپوزیت ها را براساس ماده پایه

Please cite this article using:

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

Ghorbankhan, A., Nakhaei, M.R, and Safarpour, P., "Modeling and Optimization of Mechanical Properties of PA6/NBR Nanocomposite Reinforced with Perlite Nanoparticles", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 8, No. 1, pp. 1421-1430, 2021.

سه راهكار تقويت پليمرها با ذرات ميكروني و نانويي، كوپليمريزاسيون يا پليمريزاسيون همزمان دو مونومر با همديگر و مخلوط كردن پليمرها يا آلياژسازي براي تقويت پليمرها و اصلاح خواص آنها توسط محققان مطرح شده است[1]. نانوذرات به موادی گفته می شود که حداقل یکی از ابعاد آن در محدوده 1nm تا 100nm قرار گیرد[2]. این مواد بدلیل داشتن نسبت سطح به حجم بیشتر نسبت به ذرات میکرونی از انرژی سطحی بسیار زیادی برخوردارند. بنابراین با توجه به اینکه انرژی سطحی بالا باعث افزایش تمایل مواد به واکنش پذیری و تشکیل پیوندهای قوی بین اتم ها و مولکول ها می شود، نانوذرات خواص منحصر به فردی داشته و از جایگاه ویژه ای در بین مواد برخوردارند [3]. پلی آمیدها^۱ (PAs) در بین ترموپلاستیک ها از اهمیت ویژه ای برخوردارند که ناشی از قابلیت فرایند پذیری، نقطه ذوب بالا، مقاومت مکانیکی بالا، شكل پذيرى خوب، مقاومت عالى در برابر حلال ها، مقاومت سايشى و خستگی زیاد است. پلی آمید 6 (PA6) در بین پلیمرها به دلیل مصارف گسترده در الیاف، فیلم ها و همچنین دارا بودن خواصی مانند فرایند پذیری عالى، خواص الكتريكي و قابليت جايگزيني با فلزات، در گروه پلاستيك هاي مهندسی تقسیم بندی می شود. پلی آمید 6 چکش خوار است و همچنین انرژی رشد ترک و کرنش در نقطه شکست در آن زیاد است و در محیط های مرطوب به دلیل تغییر شکل پلاستیک چقرمگی زیادی دارد ولی در حالت خشک و قالب گیری شده، احتمال شکست این پلیمر زیاد است. پلیمر PA6 با وجود تمام موارد ذکر شده، در دماهای پایین تر از دمای اتاق رفتار شکننده از خود نشان مي دهد [1, 4] . از معايب ديگر پلي آميدها مي توان به جذب آب توسط آن ها اشاره کرد که باعث اثرگذاری بر پایداری ابعادی و تغییر در خواص مکانیکی می شود و کاربرد این مواد را در محیط های مرطوب با مشکل مواجه می سازد [5]. در سال های اخیر با توجه به خواص مکانیکی، حرارتی و سایشی خوب پلی آمید 6، این مواد مورد توجه بسیاری از صنایع قرار گرفته و تحقیقات وسيعى روى آن صورت گرفته است. سرآغاز اين پژوهش ها استفاده از خاک رس توسط شرکت تویوتا برای تقویت این مواد و بهبود کیفیت آن بوده است [6]. همچنین تقویت این مواد با نانوذراتی همچون هالوسیت، نانوتیوپ های کربنی، نانوذرات فلزی و گرافن نیز پیشرفت های زیادی را در تولید با کیفیت این مواد و برطرف ساختن نیازهای صنایع گوناگون به همراه داشته است [7-9]. از مطالعات صورت گرفته درخصوص پلی آمید 6 می توان به پژوهشی از فوگاندس و همکارانش [10] اشاره کرد که در آن تاثیر غلظت فاز الاستومر بر خواص مكانيكي نانوكامپوزيت PA6/NBR بررسي شده است. نتايج آن ها حاکی از آن بود که خواص مکانیکی وابسته به سامانه پخت و خواص ریز ساختار است. مهراب زاده و همکارانش [11] تاثیر مقدار عوامل پخت و پاسخ سامانه های مختلف پخت را بر ریز ساختار و خواص حرارتی کامپوزیت NBR/PA6 گزارش کردند. نتایج بدست آمده نشان داد که سامانه پخت فنولیک و نسبت 40/60 براى ترموپلاستيک الاستومر NBR/PA6 بهترين تاثير را بر خواص مکانیکی و حرارتی الاستومر دارند. پرن و همکارانش [12] تاثیر افزودن نانوتيوپ هالوسيت (HNT) بر ريز ساختار و خواص مكانيكي نانوكامپوزيت ولكانيزه شده ديناميكي PA6/NBR مورد بررسي قرار گرفت. نتايج آزمايش آن ها حاكي از آن بود كه مدول يانگ، مدول ذخيره، و تنش تسليم با افزايش درصد HNT، افزایش می یابد. پرلیت از جمله موادی است که تاکنون تحقیقات کمی روی آن در ابعاد نانویی صورت گرفته است. این ماده که از سنگ های آتشفشانی بدست می آید دارای بافتی شیشه ای است و از آب نسبتا زیادی

برخوردار است که معمولا توسط هیدراتاسیون آبسیدین تشکیل می شود. نانو ذرات پرلیت با روش های مختلفی از جمله روش های مکانیکی مثل آسیاب کردن ذرات میکرونی تولید می شوند. نانو ذرات پرلیت داری شکل چند وجهی هستند که از دی اکسید سیلیکون، اکسید آلومینیوم، اکسید سدیم، اکسید پتاسیم، اکسید منیزیم و اکسید کلسیم تشکیل شده است [14, 13]. از جمله تحقیقات انجام شده با پرلیت می توان به تحقیقی از صحراییان و همکارانش [13] اشاره کرد که در آن تاثیر افزودن نانوذرات پرلیت بر خواص مکانیکی و ریز ساختار فیلم های نانوکامپوزیتی بر مبنای پلی اتیلن با چگالی کم بررسی شده است. آن ها نتیجه گرفتند که مدول کششی با افزایش درصد نانوذرات پرلیت افزایش و کرنش در شکست کاهش می یابد. در پژوهش دیگری از صحراییان و همکارانش [14]، خواص مکانیکی، رئولوژیکی، حرارتی و دینامیکی نانوکامپوزیت های پلی اتیلن با چگالی کم در حضور نانوذرات پرلیت مورد مطالعه قرار گرفت. آن ها نشان دادند که با افزایش درصد نانوذرات پرلیت ويسكوزيته مخلوط، مدول ذخيره، مدول الاستيك، دماى انتقال شيشه اى نانو کامپوزیت ها افزایش و فاکتور میرایی کاهش می یابد. با توجه به خواص منحصر بفرد ترکیب PA6/NBR و نانو ذرات پرلیت و همچنین کاربرد های صنعتی كامپوزيت ها و نانو كامپوزيت هاي بر پايه PA6/NBR، هدف اصلي اين مطالعه بررسی تاثیر همزمان درصدهای مختلف نانو ذره پرلیت (1، 3، 5، 7 و 9) و لاستیک NBR (10، 20، 30، 40 و 50) بر خواص مکانیکی و ریزساختار نانو کامپوزیت های PA6/NBR/Perlite است. بهینه سازی چند متغیره خواص مكانيكي استحكام كششى و استحكام ضربه با روش سطح پاسخ انجام شده است. ریز ساختار نمونه های نانوکامپوزیتی نیز برای تایید نتایج بدست آمده به وسیله تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار می گیرد.

2- تجربی

1-2- مواد اولیه و آماده سازی نمونه ها

در این پژوهش برای تهیه نانوکامپوزیت از پلی آمید 6 با کد تجاری کوپا کن، محصول شرکت کولون پلاستیک کره جنوبی، آکریلونیتریل بوتادین رابر با نام تجاری 35 ال، محصول شرکت کومهو کره جنوبی و پرلیت ساخت شرکت وارش سبز درفک استفاده شده است. برخی از خصوصیات مربوط به این مواد در آمید 6 و نانوذرات پرلیت به مدت ط 24 و در دمای 2° 80 در کوره انجام گرفت. در ادامه، جهت اختلاط مواد از دستگاه مخلوط کن داخلی برابندر -مدل w 50 ساخت آلمان استفاده شد. سپس اختلاط مذاب با درصدهای مختلف وزنی نانوذره پرلیت (3 تا 9 درصد) و لاستیک آکریلونیتریل بوتادین رابر (10 تا 50 نانوذره پرلیت (3 تا 9 درصد) و لاستیک آکریلونیتریل بوتادین رابر (10 تا 50 درصد) در دستگاه میکسر داخلی با سرعت مارپیچ mr 80 و دمای 2° 20 انجام شد. برای هر نمونه با درصدهای مختلف نانوذره پرلیت و لاستیک آمیدنی گشتاور پخت-زمان ادامه یافت. در انتها نیز جهت آماده سازی نمونه ها، از دستگاه قالب گیری فشاری نوع 200 و به مدت mm ساخت شرکت Toyo ها، از دستگاه قالب گیری فشاری نوع 200 و به مدت mini test press

¹ Polyamides

Table 1 Characterization of row materials

جدول 1 خصوصيات مواد اوليه

خصوصيات		مواد
1.14 g/cm ³	چگالی	
31.4 g/10min	شاخص جریان مذاب	پلی آمید 6
220°C	دمای ذوب	
34 wt.%	مقدار آكريلونيتريل	
0.98 g/cm ³	چگالی	آکریلوذیتر یل ہمتادین یاب
41 (ML (1+4), 100°C)	ويسكوزيته	بوتعيني رببر
2.2 g/cm ³	چگالی	
5.5 Mohs	شاخص سختی	پرلیت
70-100 nm	ابعاد	

2-2- تهیه نمونه های آزمون های کشش و ضربه

به منظور تحلیل خواص مکانیکی و استحکام ضربه ترکیبات PA6/NBR/Perlite با درصدهای مختلف وزنی نانوذره پرلیت و لاستیک آکریلونیتریل بوتادین، آزمون های کشش و ضربه ایزود مطابق با استانداردهای ASTM D638 و ASTM D256 انجام گرفت. بدین منظور، نمونه های کششی دمبلی شکل و نمونه های ضربه مطابق با استانداردهای مذکور آماده گردید. آزمون کشش با استفاده از دستگاه تست کشش زو کر ساخت شرکت زویک آلمان در دمای اتاق و سرعت فک Imm/min انجام گرفت. همچنین استحکام ضربه نیز توسط دستگاه تست ضربه زویک ساخت کشور آلمان با انرژی [1] اندازه گیری شد. برای اطمینان از نتایج بدست آمده، آزمون های کشش و ضربه برای هر نمونه سه بار تکرار گردید.

3-2- آماده سازی نمونه ها برای انجام بررسی ریز ساختار

برای بررسی میکروساختار سطح شکست نمونه ها و اندازه فاز NBR، از دستگاه Tescan-Vage ساخت کشور جمهوری چک در دمای اتاق استفاده شد. شایان ذکر است، برای تشخیص اندازه فاز الاستومری NBR، نمونه های تهیه شده بعد از شکست در نیتروژن مایع، به مدت h 24 در محلول تولوئن قرار گرفتند تا فاز الاستومری NBR در آن حل شود. همچنین برای ایجاد رسانایی الکتریکی مناسب برای جذب الکترون از سطح نمونه ها و بدست آوردن تصاویر با کیفیت بالاتر توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، سطح شکست نمونه ها با لایه بسیار نازکی از طلا پوشانیده شدند.

4-2- طراحی آزمایش

بهینه سازی تست های مکانیکی براساس 2 متغیر مقدار درصد وزنی نانوذره پرلیت و الاستومر آکریلونیتریل بوتادین رابر با استفاده از روش سطح پاسخ و نرم افزار طراحی آزمایش انجام شد (جدول 2). در این آزمایشات محدوده متغیرهای موادی براساس طراحی CCD و با در نظر گرفتن هر متغیر در 5

جدول 2 متغیرهای موادی و محدوده عملکرد آن ها بر اساس مدل پنج سطحی CCD

 Table 2 Material variables and their performance range based on five-level CCD design

		سطح			علامت اختصاری	واحد	متغير
-2	-1	0	1	2			
1	3	5	7	9	Р	Wt %	Perlite content
10	20	30	40	50	Ν	Wt %	NBR content

3- بحث و نتیجه گیری

1-3- نتایج آزمون کشش و ضربه

پس از طراحی آزمایشات به وسیله نرم افزار طراحی آزمایش، برای بررسی تاثیر متغیرهای موادی درصد نانوذرات پرلیت و الاستومر NBR بر خواص مکانیکی استحکام کششی^۱ (TS) و استحکام ضربه^۲ (IS) نمونه های نانوکامپوزیت، آزمون های کشش و ضربه براساس محدوده های تعیین شده برای متغیرهای موادی (جدول 2)، انجام شد. نتایج حاصل از تست های کشش و ضربه نمونه های تهیه شده نانوکامپوزیت PA6/NBR/Perlite در جدول 3 نشان داده شده است که هرکدام میانگین سه بار تکرار هر آزمایش با شرایط یکسان است.

2-3- آناليز واريانس^۳ (ANOVA)

به منظور آنالیز داده ها و بدست آوردن روابط ریاضی با بهترین تطابق و هم خوانی بین متغیرهای ورودی و پاسخ ها از آنالیز واریانس و آزمون F^{3} استفاده شده است. در این روش، مولفه هایی که دارای مقادیر تست فیشر بالاتر و ضریب P کم (0.05>) هستند، بیشترین تاثیر را در پاسخ ها و ساختن مدل های ریاضی دارند. همانطور که در جداول آنالیز واریانس داده های تست کشش و ضربه (جداول 4 و 5) نشان داده شده است، مولفه های 2 (توان دوم متغیر موادی درصد الاستومر NBR) برای استحکام کششی و $P \times N$ (تقابل بین دو متغیر) برای استحکام ضربه دارای ضرایب P بزرگتر از 0.05 هستند. بنابراین این مولفه ها کمترین تاثیر را در پیش بینی خواص مکانیکی خواهند داشت و می توان آن ها را از معادلات حذف کرد. اما در مقابل دیگر مولفه ها دارای ضرایب P کوچکتر از 0.05 هستند. بنابراین می توان از این مولفه ها در ایجاد مدل های ریاضی و پیش بینی خواص مکانیکی استفاده کرد. بدین ترتیب، مدل های ریاضی و پیش بینی خواص مکانیکی استفاده کرد. بدین ترتیب،

¹ Tensile strength

² Impact strength ³ Analysis of Variance

سطح تعیین شد (جدول 3). سپس ماتریس طراحی براساس محدوده های تعیین شده در طراحی CCD و سه نقطه تکرار مرکزی شکل گرفت و مقادیر تجربی استحکام کششی و استحکام ضربه براساس این محدوده ها در هر آزمایش محاسبه شد. برای اطمینان از نتایج بدست آمده هر آزمایش 3 بار تکرار گردید. بعد از انجام آزمایشات، با استفاده از جدول آنالیز واریانس تاثیر متغیرهای موادی بر پاسخ های بدست آمده و همچنین صحت مدل ریاضی مورد بررسی قرار گرفت.

⁴ Fisher test

(استحکام کششی و استحکام ضربه) نمونه های نانوکامپوزیت PA6/NBR/Perlite استفاده کرد، براساس نتایج تجربی و پیش بینی شده در محدوده تعیین شده برای متغیرها عبارتند از:

جدول 3 ماتریس طراحی و مقادیر پاسخ ها

Table 3	Design	matrix	and	values	of	respon	ses

IS (J/m)	TS (MPa)	NBR (wt.)	Perlite (wt.)	کد نمونه ها	شماره آزمایش
49.1±0.3	62.4 <u>±</u> 1.2	30	5	PN30P5	1
48.5±0.7	62.2 <u>±</u> 0.9	30	5	PN30P5	2
19.3±0.3	75.1±0.5	10	5	PN10P5	3
24.8±06	52.7±0.8	30	9	PN30P9	4
124.5±1.1	43.3±0.9	50	5	PN50P5	5
22.1±0.8	72.2±0.3	20	7	PN20P7	6
58.4±0.9	48.8±1.1	30	1	PN30P1	7
73.2 <u>±</u> 0.4	51.4±0.6	40	7	PN40P7	8
50.3±1.0	61.9±0.7	30	5	PN30P5	9
87.1±1.2	52.9±0.4	40	3	PN40P3	10
38.6±0.2	62.6±1.0	20	3	PN20P3	11

الف) روابط رياضي نهايي براساس نتايج تجربي:

 $0.719 \times P^{2}$ (1)

Impact strength (MPa) = $35.87 - 0.934 \times N - 0.082 \times P + 0.495 \times N^2 - 0.082 \times P$ $0.495 \times P^2$ (2)

ب) روابط ریاضی نهایی برا ساس نتایج پیش بینی شده در محدوده مقادیر متغيرها:

Tensile strength (MPa) = $62.57 - 8.18 \times N + 1.33 \times P - 2.78 \times N \times P - 2.78 \times N \times P$ $2.088 \times P^2$ (3)

Impact strength (MPa) = $50.24 + 25.83 \times N - 8.13 \times P + 5.59 \times N^2 - 1000 \times N^2$ (4) $1.98 \times P^{2}$

جدول 4 آنالیز واریانس برای استحکام کششی Table 4 Analysis of variance for tensile strength

able 4 Allal	able 4 Analysis of variance for tensite strength					
ضریب پی	ضریب F	مربعات اصلی	درجه آزادی	مجموع مربعات	پارامترها	
0.0001<	142.42	204.56	5	1022.82	رابطه	
0.0001<	558.34	801.97	1	801.97	N-NBR	
0.0123	14.67	21.07	1	21.07	P-Perlite	
0.0057	21.45	30.80	1	30.80	P×N	
0.1167	3.59	5.15	1	5.15	N^2	
0.0001	111.40	160.01	1	160.01	\mathbf{P}^2	
		1.44	5	7.18	باقيمانده	
0.0263	37.13	2.35	3	7.06	عدم تناسب	

جدول 5 آنالیز واریانس برای استحکام ضربه

Table 5 Analysis of variance for impact strength					
ضریب P	ضریب F	مربعات اصلی	درجه آزادی	مجموع مربعات	پارامترها
0.0001<	464.57	1962.37	5	9811.86	رابطه
0.0001<	1895.90	8000.33	1	8000.33	N-NBR
0.0001<	187.93	793.81	1	793.81	P-Perlite
0.5548	0.4001	1.69	1	1.69	P×N
0.0001<	142.86	603.45	1	603.45	N^2
0.0082	17.98	75.94	1	75.94	\mathbf{P}^2
		4.22	5	21.12	باقيمانده
0.1169	7.71	6.48	3	19.44	عدم تناسب ^۲

3-3- اعتبارسنجی مدل های ریاضی

برای اعتبارسنجی روابط ریاضی بدست آمده از نمودارهای مقایسه ای بین نتایج تجربی و مقادیر پیش بینی شده استفاده شده است. این مقایسه در شکل 1 (الف و ب) برحسب نزدیکی نتایج تجربی و پیش بینی شده به خط[°] 45 نشان داده شده است. براساس این اشکال، مقادیر پیش بینی شده خواص مکانیکی (استحکام کششی و استحکام ضربه) توسط مدل های ریاضی تطابق خوبی با نتایج تجربی دارند. بنابراین می توان گفت روابط ریاضی بدست آمده در محدوده متغیرهای موادی، از قابلیت اطمینان مناسبی برخوردارند و می توان از آن ها در پیش بینی خواص مکانیکی استفاده کرد.

2 Lack of Fit

138



Fig. 1 Plot of actual values versus predicted values for a) tensile strength b) impact strength

شکل 1 نمودار مقادیر واقعی به مقادیر پیش بینی برای الف) استحکام کششی ب) استحکام ضربه

4-3- تاثیر متغیرهای موادی بر خواص مکانیکی

با توجه به مطلوب بودن نتایج اعتبارسنجی مدل های پیش بینی شده در مرحله قبل، از مدل های بدست آمده برای نشان دادن تاثیر متغیرهای موادی بر پاسخ ها استفاده شده است. در این بخش، با توجه به نتایج جداول آنالیز واریانس، تاثیر هرکدام از متغیرهای موادی که در مدل های ریاضی و پاسخ ها موثر بودند، بر خواص مکانیکی (استحکام کششی و استحکام ضربه)، به وسیله نمودارهای دوبعدی و سه بعدی مورد بررسی قرار گرفته است.

1-4-3- تاثیر متغیرهای موادی بر استحکام کششی

تاثیر دو متغیر موادی درصد وزنی نانوذرات پرلیت و الاستومر NBR بر تغییرات استحکام کششی نمونه های نانوکامپوزیت PA6/NBR/Perlite در تصاویر دوبعدی و سه بعدی (شکل 2 الف و ب) نشان داده شده است. همانطور که در این اشکال نشان داده شده است، در مقادیر ثابت درصد وزنی نانوذره پرلیت، استحکام کششی با افزایش درصد وزنی الاستومر NBR در ترکیب کاهش می یابد. درصورتیکه مقادیر آن در درصدهای ثابت الاستومر NBR با افزایش درصد نانوذره پرلیت افزایش می یابد. مقدار استحکام کششی با افزایش درصد وزنی نانوذره پرلیت از %3 به %7 وزنی، هنگامی که مقدار الاستومر NBR در %0 در %10 در وزنی باشد، از 71.4 MPa در مقدار بیشینه خود یعنی 71.4 MPa افزایش می یابد. اما مقدار آن در 3.7 وزنی نانوذره پرلیت با افزایش درصد وزنی الاستومر یابد. اما مقدار آن در 3.7 وزنی نانوذره پرلیت با افزایش درصد وزنی الاستومر

NBR از 20% به 40% از MPa 63.2 MPa 52.4 کاهش می یابد. بنابراین می توان با توجه به سطوح پاسخ دوبعدی و سه بعدی پیش بینی شده برای استحکام کششی نشان داد که رفتار مکانیکی نانوکامپوزیت PA6/NBR/Perlite به شدت به انتخاب مقادیر متغیرهای موادی وابسته است به نحویکه هرکدام از آن ها می تواند تاثیرات مثبت و یا منفی در خصوصیات رفتاری فازها و فصل مشترک بین آن ها داشته باشد. براساس تحقیقات انجام شده، نفوذ بهتر فاز بستر پلیمری در بین نانوذرات، عدم کلوخه شدن نانوذرات در درصدهای بالای وزنی و ریزتر بودن اندازه فاز الاستومری باعث ایجاد پیوندهای قوی بین نانوذرات و فاز الاستومری با فاز بستر پایه می شود که این موضوع به بهبود استحکام کششی کمک می کند [16, 16].



Fig. 2 Plot of a) 2D and b) 3D of effect of interaction between material variables on tensile strength شكل 2 نمودار الف) دوبعدی و ب) سه بعدی اثر برهمکنش متغیرهای موادی بر استحکام کششی

3-4-3- تاثیر متغیرهای موادی بر استحکام ضربه

شكل 3 سطوح پاسخ دو بعدى و سه بعدى استحكام ضربه نمونه هاى نانوكامپوزیت PA6/NBR/Perlite را برحسب تغییرات دو متغیر موادى درصد نانوذرات پرلیت و الاستومر NBR نشان مى دهد. با توجه به این نمودارها مى توان استنباط كرد در مقدار ثابت 3 درصد وزنى نانوذره پرلیت، استحكام ضربه نمونه هاى نانوكامپوزیتى با افزایش درصد الاستومر NBR افزایش مى یابد تا به مقدار بیشینه خود یعنى 87.1 J/m برسد. اما تاثیر افزایش درصد نانوذرات پرلیت بر استحكام ضربه منفى است و موجب كاهش آن مى شود. این رفتار مكانیكى را هم مى توان به كلوخه شدن نانوذرات پرلیت و عدم نفوذ مناسب فاز بستر در بین آن ها نسبت داد كه باعث ایجاد نقاط تمركز تنش در ماده مى شود [15, 17].



Fig. 4 Effect of material variables on a) tensile strength b) impact strength

شکل 4 تاثیر متغیرهای موادی بر الف) استحکام کششی ب) استحکام ضربه

جدول 6 متغیرهای موادی برای بیشینه شدن همزمان خواص مکانیکی Table 6 Material variables for simultaneous maximization of mechanical properties

TS (MPa)	(wt) NBP	(wit) = 1 ··· · · ·
IS (J/m)	درصد ورنی ۱۹۵۲ (۵۰۰)	درصد ورنی پرلیٹ (۳۰۰)
58.4	24.92	1 27
66.3	34.83	4.37

6-3- نتايج ميكروسكوپ الكتروني روبشي (SEM)

تغییرات اندازه فاز الاستومری NBR مربوط به نمونه ترموپلاستیک الاستومر PA6/NBR و نمونه های نانوکامپوزیت PN30P5 و PN30P9 در شکل 5 نشان داده شده است. در این تصاویر فاز NBR که توسط محلول تولوئن از ترکیب خارج شده است به صورت حفره های تاریک در بین فاز PA6 پخش شده است. همانطور که در تصاویر نشان داده شده است. اندازه فاز NBR با فافزودن نانوذرات پرلیت به ترکیب کاهش یافته است. براساس تحقیقات انجام شده، اندازه فاز الاستومری در این ترکیب به نسبت ویسکوزیته و همچنین مهمچنین جایگیری و توزیع متفاوت نانوذرات پرلیت بین دو فاز و کلوخه شدن و NBR، قرارگیری نانوذرات در فصل مشترک بین این دو فاز و کلوخه شدن نانوذرات در فاز بستر پلیمری باعث تغییر در نسبت ویسکوزیته و الاستیسیته و NBR، قرارگیری نانوذرات در فصل مشترک بین این دو فاز و کلوخه شدن دو فاز پلیمری، تنش بین سطحی فاز بستر و فاز متفرق می شود. بنابراین با توجه به نکات گفته شده، پدیده شکست قطرات فاز لاستیک و ائتلاف آنها حین اختلاط مذاب در این ترکیب تحت تاثیر قرار گرفته و باعث تغییر در ریز ساختار و اندازه متفاوت فاز الاستومری NBR در این تصاویر میکروسکوپی شده است



Fig. 3 Plot of a) 2D and b) 3D of effect of interaction between material variables on impact strength

شکل 3 نمودار الف) دوبعدی و ب) سه بعدی اثر برهمکنش متغیرهای موادی بر استحکام ضربه

5-3- بهینه سازی چند متغیره

شکل 4 (الف و ب) تاثیرات متغیرهای موادی را بر استحکام کششی و استحکام ضربه نشان می دهد. همانطور که در این اشکال نشان داده شده است، اثر افزایش الاستومر NBR بر استحكام كششى منفى است (شكل 4 الف) اما اين افزايش براى استحكام ضربه اثر مثبت دارد (شكل 4 ب). بعلاوه، شكل 4 الف نشان مى دهد كه منحنى تغييرات استحكام كششى برحسب تغييرات درصد وزنى بارگذاری نانوذره پرلیت دارای یک مقدار میانی بیشینه است اما با افزایش بیشتر درصد وزنی نانوذره پرلیت شیب منحنی نزولی شده است و مقادیر استحکام کششی کاهش یافته است. این نتیجه به دلیل کلوخه شدن نانوذرات پرلیت در درصدهای بالای وزنی است که باعث ایجاد نقاط تمرکز تنش می شود. بعلاوه، شکل 4 ب نیز نشان می دهد که افزایش درصد وزنی نانوذره پرلیت موجب کاهش استحکام ضربه می شود. بنابراین می توان گفت که اثر متغیرهای موادی بر روی تمام خواص مکانیکی یکسان نخواهد بود. در این حالت برای اینکه مقادیر خواص مکانیکی (استحکام کششی و استحکام ضربه) به طور همزمان در حداکثر مقدار ممکن خود باشند، بهینه سازی چند متغییره مقادیر متغیرهای موادی صورت می گیرد. جدول 6 مقادیر متغیرهای موادی را برای بیشینه کردن همزمان خواص مکانیکی با توجه به آنالیز مدل های ریاضی نشان می دهد. براساس داده های این جدول، مقادیر بهینه متغیرهای موادی نانوذره پرلیت و الاستومر NBR به ترتیب 4.37 و 34.83 درصد وزنی است که در این صورت مقادیر استحکام کششی و استحکام ضربه به ترتیب MPa و J/m و J/m 66.3 خواهند بود.

(شكل 5 ب و پ [20, 19] . با مقايسه تصوير SEM گرفته شده از نمونه نانوكامپوزيت PN30P5 و تصوير SEM نمونه PN30P9 مى توان گفت اندازه فاز الاستومرى NBR در نمونه نانوكامپوزيت PN30P5 كوچكتر از نمونه نانوكامپوزيت PN30P9 است و اين تفاوت در به وجود آمدن خواص مكانيكى متفاوت در اين دو نمونه تاثيرگذار بوده است. به نحويكه اندازه كوچكتر فاز NBR باعث بهبود استحكام كششى شده است.



Fig. 5 SEM images of a) PA6/NBR weight ratio 70/30 b) PN30P5 c) PN30P9 (شكل 5 تصاوير SEM نمونه هاى الف) PA6/NBR با نسبت وزنى 70/30 ب PN30P9 (ب PN30P9 ب) PN30P9

تصاویر ^۱EDAX نمونه های نانوکامپوزیت با درصدهای مختلف نانوذره پرلیت و الاستومر NBR در شکل 6 نشان داده شده است. این تصاویر نحوه توزیع نانوذرات پرلیت را در ماتریس پلیمری نشان می دهند. از مقایسه این تصاویر می توان استنباط کرد که در نمونه نانوکامپوزیت PN30P5، نانوذرات پرلیت که به صورت ذرات ریز در شکل نشان داده شده است، توزیع بهتری را نسبت به دیگر نمونه ها دارد (شکل 6 الف). همانطور که در بخش های قبل نیز گفته شد، توزیع یکنواخت و از هم بازشدگی نانوذرات در ماتریس باعث بهبود خواص

مکانیکی مانند استحکام کششی می شود که این موضوع با نتایج تجربی بدست آمده در طی آزمون کشش مطابقت دارد. اما همانطور که در تصاویر EDAX مربوط به سطح شکست نمونه نانوکامپوزیت PN30P9 نشان داده شده است، توزیع یکنواخت نانوذرات پرلیت صورت نگرفته است که این موضوع باعث کاهش استحکام کششی و استحکام ضربه در این نمونه شده است. تصاویر SEM نمونه PN30P1 توزیع یکنواخت نانوذرات پرلیت را نشان می دهد. براساس نتایج تجربی بدست آمده از آزمون کشش، اگرچه استحکام کششی این نمونه در مقایسه با نمونه های PN30P5 و PN30P9 کمتر است، اما این نمونه استحکام ضربه بیشتری نسبت به دو نمونه دیگر دارد. این نتیجه به این دلیل است که با افزودن بیشتر نانوذرات به ماتریس و کلوخه شدن آن باعث افت شدید خواص مکانیکی خواهد شد [21]. بعلاوه، کلوخه شدن نانوذرات در PN30P9 است که با مونه دیر این دلیلی بر کاهش استحکام ضربه در نمونه PN30P9 ندرصدهای بالای وزنی نیز دلیلی بر کاهش استحکام ضربه در نمونه PN30P9



Fig. 6 EDAX images of a) PN30P5 b) PN30P9 c) PN30P1 PN30P1 (ب PN30P5 ب PN30P5 ب PN30P1 ب PN30P3 PN30P1 (PN30P5) PN30P5) PN30P5 (PN30P5) PN50P5) PN5

¹ Energy Dispersive X-ray

5- مراجع

- [1] Esmizadeh, E., Irani, A., Naderi, G., Ghoreishy, M. H. R. and Dobious, C., "Effect of Carbon Nanotube on Pa6/Eco Composites: Morphology Development, Rheological, and Thermal Properties" Journal of Applied Polymer Science, Vol. 135, No. 12, pp. 45977 ,2018.
- [2] Nakhaei, M.R. Mohammadi, Sh. Naderi, Gh. and Ghoreishy, M.H.R. "Experimental Study of Microstructure, Thermal and Mechanical Properties of PA6/NBR Nanocomposites Reinforced with Graphene Nanoparticle", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 6, No.3, pp. 419-426, 2019.
- [3] Malek-Mohammadi, H. Majzoobi, G.H. and Payandehpeyman, J., "Experimental and Analytical Study of the Compression Behavior of Graphene Oxide and Nano-clay Reinforced Polycarbonate Nanocomposites at Low Strain Rates", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 6, No. 3, pp. 427-434, 2019
- [4] Mohsenzadeh, R. and Shelesh-Nezhad, K., "Experimental Studies on the Durability of PA6-PP-CaCO3 Nanocomposite Gears," In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 3, No. 2, pp. 147-156, 2016.
- [5] Jiri, G., Handbook of Thermoplastic Elastomer, William Andrew Publishing, New York, 2007.
- [6] Taghizadeh, E., Naderi, G. and Dubois, C., "Rheological and Morphological Properties of Pa6/Eco Nanocomposites "Rheologica acta, Vol. 49, No. 10, pp. 1015-1027, 2010.
- [7] Paran, S., Naderi, G., Ghoreishy, M. and Dubois, C., "Essential Work of Fracture and Failure Mechanisms in Dynamically Vulcanized Thermoplastic Elastomer Nanocomposites Based on Pa6/Nbr/Xnbr-Grafted Hnts" Engineering Fracture Mechanics, Vol. 200, pp. 251-262, 2018.
- [8] Nakhaei, M.-R., Mohammadi, S., Naderi, G. and Ghoreishy, M.-H., "Experimental Study of Microstructure, Thermal and Mechanical Properties of Pa6/Nbr Nanocomposites Reinforced with Graphene Nanoparticle" Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 6, No. 3, pp. 419-426, 2019.
- [9] Haghgoo, M. Ansari Khalkhali, R. and Hassanzadeh-Aghdam, M. K., "Micromechanical Analysis of Electro-Elastic Response of Polymer Composites Reinforced With Fuzzy Fiber Containing CNTs", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 5, No. 4, pp. 485-498, 2019.
- [10] Fagundes, E. and Jacobi, M. A., "Pa/Nbr Tpvs: Cross Link System and Properties" POLIMEROS-CIENCIA E TECNOLOGIA, Vol. 22, No. 2, pp. 212-216, 2012.
- [11] Mehrabzadeh, M. and Delfan, N., "Thermoplastic Elastomers of Butadiene-Acrylonitrile Copolymer and Polyamide. Vi. Dynamic Crosslinking by Different Systems" Journal of applied polymer science, Vol. 77, No. 9, pp. 2057-2066, 2000.
- [12] Paran, S. R., Naderi, G. and Ghoreishy, M. R., "Effect of Halloysite Nanotube on Microstructure, Rheological and Mechanical Properties of Dynamically Vulcanized Pa6/Nbr Thermoplastic Vulcanizates" Soft Materials, Vol. 14, No. 3, pp. 127-139, 2016.
- [13] Sahraeian, R. and Esfandeh, M., "Mechanical and Morphological Properties of Ldpe/Perlite Nanocomposite Films" Polymer Bulletin, Vol. 74, No. 4, pp. 1327-1341, 2017.
- [14] Sahraeian, R., Hashemi, S., Esfandeh, M. and Ghasemi, I., "Preparation of Nanocomposites Based on Ldpe/Perlite: Mechanical and Morphological Studies" Polymers and Polymer Composites, Vol. 20, No. 7, pp. 639-646, 2012.
- [15] Haghnegahdar, M., Naderi, G. and Ghoreishy, M., "Fracture Toughness and Deformation Mechanism of Un-Vulcanized and Dynamically Vulcanized Polypropylene/Ethylene Propylene Diene Monomer/Graphene Nanocomposites" Composites Science and Technology, Vol. 141, pp. 83-98, 2017.
- [16] Nakhaei, M., Naderi, G. and Mostafapour, A., "Effect of Processing Parameters on Morphology and Tensile Properties of Pp/Epdm/Organoclay Nanocomposites Fabricated by Friction Stir Processing" Iranian Polymer Journal, Vol. 25, No. 2, pp. 179-191, 2016.

4- نتیجه گیری

در این پژوهش، نمونه های نانوکامپوزیت PA6/NBR/Perlite با درصدهای مختلف نانوذرات پرلیت و الاستومر NBR به وسیله اختلاط مذاب در دستگاه مخلوط کن داخلی تهیه شد. در ادامه، از روش بهینه سازی سطح پاسخ (RSM) و طراحی پنج سطحی CCD، برای بررسی اثر متغیرهای موادی درصد وزنی نانوذرات پرلیت و الاستومر NBR بر خواص مکانیکی (استحکام کششی موادی و پاسخ های مکانیکی استفاده شد. بهینه سازی چند متغیرهای منظور پیدا کردن متغیرهای بهینه موادی که باعث بیشینه کردن همزمان خواص مکانیکی می شوند، به کمک مدل های ریاضی انجام گرفت. برای تایید استفاده از عکس برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده، از این پژوهش را می توان به صورت موارد زیر طبقه بندی کرد:

- نتایج آنالیز واریانس برای غربالگری متغیرهای موادی و پیدا کردن ضرایب رگرسیون مناسب برای مدل های ریاضی نشان داد که دو مولفه N² (توان دوم متغیر موادی درصد الاستومر NBR) برای استحکام کششی و P×N (تقابل بین دو متغیر) برای استحکام ضربه دارای ضرایب پی بزرگتر از 0.05 و مقادیر کم تست فیشر هستند. بنابراین این مولفه ها کمترین تاثیر را در پیش بینی خواص مکانیکی خواهند داشت.
- بررسی نمودارهای اعتبارسنجی بین پاسخ های پیش بینی شده و نتایج تجربی نشان داد که نتایج پیش بینی شده از روش سطح پاسخ تطابق خوبی را با نتایج تجربی دارند که این موضوع درستی مدل های ریاضی بدست آمده را تایید می کند.
- براساس دیاگرام های دوبعدی و سه بعدی برای پیش بینی تاثیر متغیرهای موادی بر خواص مکانیکی، مقدار استحکام کششی با افزایش نانوذره پرلیت از 63.2 MPa افزایش می یابد. اما مقدار آن با افزایش الاستومر NBR در درصدهای ثابت وزنی نانوذره پرلیت کاهش می یابد.
- تاثیر افزایش درصد وزنی الاستومر NBR بر مقدار استحکام ضربه مثبت است اما تاثیر افزایش درصد وزنی نانوذره پرلیت بر آن منفی است. استحکام ضربه در 3% وزنی نانوذره پرلیت با افزایش مقدار الاستومر NBR از 20% به 40% وزنی، به حداکثر مقدار خود یعنی 87.1 J/m می رسد.
- نتایج بهینه سازی چند متغیره نشان داد هنگامی که مقدار نانوذره پرلیت و الاستومر NBR به ترتیب 4.37 و 34.83 درصد وزنی انتخاب شوند، خواص مکانیکی استحکام کششی و استحکام ضربه به طور همزمان در بیشینه مقدار خود قرار خواهند داشت. مقادیر بیشینه برای استحکام کششی و استحکام ضربه با بهینه سازی چند متغیره به ترتیب 58.4 MPa و J/m 66.3 است.
- مقایسه تغییرات اندازه فاز الاستومری در تصاویر SEM نشان داد که اندازه فاز الاستومری ترموپلاستیک الاستومر PA6/NBR با افزودن نانوذرات پرلیت کاهش پیدا می کند. همچنین، اندازه فاز الاستومری نمونه PN30P5 از بقیه نمونه ها کوچکتر بود که این امر منجر به افزایش استحکام کششی در این نمونه شده است که با نتایج تجربی بدست آمده مطابقت دارد.

- [17] Nakhaei, M. R., Mostafapour, A. and Naderi, G., "Optimization of Mechanical Properties of Pp/Epdm/Clay Nanocomposite Fabricated by Friction Stir Processing with Response Surface Methodology and Neural Networks" Polymer Composites, Vol. 38, pp. E421-E432, 2017.
- [18] Naderi, G., Lafleur, P. G. and Dubois, C., "The Influence of Matrix Viscosity and Composition on the Morphology, Rheology, and Mechanical Properties of Thermoplastic Elastomer Nanocomposites Based on Epdm/Pp" Polymer composites, Vol. 29, No. 12, pp. 1301-1309, 2008.
- [19] Khodabandelou, M., Aghjeh, M. K. R. and Mazidi, M. M., "Fracture Toughness and Failure Mechanisms in Un-Vulcanized and Dynamically Vulcanized PP/EPDM/MWCNT Blend-Nanocomposites" RSC Advances, Vol. 5, No. 87, pp. 70817-70831, 2015.
- [20] Jalilian, H. Naderi, G. and Shokoohi, S., "Investigation on the Microstructure and Properties of PVC Toughened with DOP/PMMA/Nano-Graphene", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 5, No. 3, pp. 451-456, 2018.
- [21] Nakhaei, M., Arab, N.B, Naderi, G and Gollo, H., "Experimental study on optimization of CO₂ laser welding parameters for polypropylene-clay nanocomposite welds", Journal of Mechanical Science and Technology, Vol. 27, No. 3, pp. 843-848, 2013.