



مطالعه تجربی اثر نانولوله هالوسایت و الاستومر آکریلونیتریل بوتادین رابر بر روی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت های PVC/NBR/HNT

سهراب پیروی¹، محمدرضا نخعی^{2*}، پدram صفرپور²، قاسم نادری³

1- دانشجو کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.

2- استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.

3- استاد مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران

* تهران، صندوق پستی 16589-53571، sbu.ac.ir، nakhaei_m

چکیده	اطلاعات مقاله
در سال های اخیر نانوکامپوزیت های مبتنی بر پایه پلیمر به دلیل خواص مکانیکی، شیمیایی و حرارتی خوب، کاربردهای گسترده ای در صنایع مختلف مثل کشتی سازی، هوافضا، خودروسازی و پزشکی داشته است. هدف از انجام این تحقیق مطالعه و بررسی تأثیر نانوذرات نانولوله هالوسایت (HNTs) و لاستیک آکریلونیتریل بوتادین رابر (NBR) بر خواص مکانیکی و ریزساختار ترموپلاستیک الاستومر بر پایه پلی وینیل کلراید/لاستیک آکریلونیتریل بوتادین رابر است. روش پاسخ سطح (RSM) با استفاده از طرح مرکب مرکزی (CCD) برای بررسی خواص مکانیکی مثل استحکام کششی و ازدیاد طول در هنگام شکست مورد استفاده قرار گرفت. ریزساختار نمونه ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیشترین استحکام کششی در 4.7 درصد وزنی نانو لوله های هالوسایت بدست می آید و برای درصدهای بالا، استحکام کششی کاهش می یابد. افزایش مقدار لاستیک NBR از 20 تا 40 درصد وزنی، باعث کاهش مداوم استحکام کششی می شود. ازدیاد طول در هنگام شکست با افزایش مقدار NBR افزایش می یابد در حالی که ازدیاد طول در هنگام شکست با افزایش مقدار HNT کاهش می یابد. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می دهد که سطح شکست نمونه ها با افزایش استحکام، زبرتر می شود.	دریافت: 1400/02/28 پذیرش: 1400/08/15
	کلیدواژگان: نانوکامپوزیت نانولوله هالوسایت ترموپلاستیک الاستومر مدول کششی ازدیاد طول

Experimental study the effects of halloysite nanoparticles and acrylonitrile butadiene rubber elastomer on mechanical properties of PVC/NBR/HNT nanocomposites

Sohrab Peyravi¹, Mohammad Reza Nakhaei^{2*}, Pedram Safarpour², Ghasem Naderi³

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

2- Faculty of Mechanic and Energy, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.

3- Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran.

* P.O.B. 16589-53571, Tehran, Iran, nakhaei@sbu.ac.ir

Keywords

Nanocomposite
Halloysite Nanotube
Thermoplastic Elastomer
Tensile Strength
Elongation at break

Abstract

In recent years, polymer-based nanocomposites have been widely used in various industries such as shipping, aircraft, automotive, and medical industries due to their good mechanical, chemical, and thermal properties. The aim of this study was to investigate the effect of halloysite nanotube nanoparticles (HNTs) and the nitrile butadiene rubber (NBR) content on the mechanical properties and microstructure of polyvinyl chloride / acrylonitrile-butadiene rubber (PVC/NBR) thermoplastic elastomer nanocomposites. Response surface methodology (RSM) and central composite design (CCD) were used to study the tensile strength and elongation at break. The morphology of PVC/NBR/HNT nanocomposites were investigated by scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the maximum tensile strength was obtained at the HNT amount of 4.7 wt. %, while at high HNT levels the tensile strength will be decreased. Increase in NBR content from 20 wt. % to 40 wt. % causes an appreciable decrease in tensile strength. The elongation at break increased with increasing the NBR content, while the elongation at break decreased when the HNT content increased. The results of SEM show that the fractured surface of the samples gets rougher, the tensile strength increases.

Please cite this article using:

برای ارجاع به مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:

Peyravi, S., Nakhaei, M. R., Safarpour, P., Naderi, G., "Experimental study the effects of halloysite nanoparticles and acrylonitrile butadiene rubber elastomer on mechanical properties of PVC/NBR/HNT nanocomposites", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 8, No. 2, pp. 1494-1502, 2021. <https://doi.org/10.22068/JSTC.2021.530671.1727>

1- مقدمه

امروزه سیستم‌های پلیمری چند فازی مانند ترموپلاستیک الاستومرها به دلیل ساختار خاص و خواص مکانیکی متنوعی که دارند مورد توجه محققان بسیاری قرار گرفته است. تقویت ترموپلاستیک الاستومرها با استفاده از ذرات نانو نشان‌دهنده یک رویکرد مترقی برای دستیابی به ماده‌ای با خواص مطلوب برای کاربردهای مختلف است. نانوکامپوزیت‌های ترموپلاستیک الاستومر به دلیل خصوصیات مکانیکی و فرایند پذیری خوب، موادی جذاب برای کاربردهای مهندسی هستند که خواص آن‌ها وابستگی زیادی به ریزساختار دارند [1]. برای افزایش خواص حرارتی، الکتریکی و مکانیکی ماتریس‌های پلیمری، از نانوذرات مختلف مثل خاک رس، نانو لوله‌های کربنی، کربنات سدیم و نانو لوله‌های هالوسایت (HNT) مورد استفاده قرار می‌گیرد [2]. پلی‌وینیل کلراید (PVC) از نظر فنی به طور گسترده‌ای در صنایع مختلف مانند سیم، پوشش کابل، پوشش تسمه نقاله، روکش، پوشش شلنگ، واشر، کفش و محصولات تلغن همراه مورد استفاده قرار گرفته است [3].

نانولوله‌های هالوسایت موادی هستند که در اندازه‌های نانومتری و به صورت یکنواخت به صورت طبیعی و در مدت زمان طولانی در زمین تشکیل شده‌اند. این مواد از دو لایه آلومینیوم، سیلیکون، هیدروژن و اکسیژن تشکیل شده‌اند. نانولوله‌های هالوسایت به صورت لوله‌های پیچ در پیچ هستند. این نانو لوله‌ها دارای قطر نسبی 100 نانومتر و حداقل طول 500 نانومتر هستند. دلیل پیچ در پیچ بودن نانولوله‌های هالوسایت کرنش ناشی از عدم همخوانی دو لایه دی‌اکسید سیلیکون و اکسید آلومینیوم می‌باشد [4]. نانولوله‌های هالوسایت به دلیل مقاومت حرارتی، سازگاری و مقاومت مکانیکی نسبتاً بالایی که دارند. به عنوان گزینه‌های مناسبی برای استفاده در ماتریس‌های پلیمری هستند. همچنین به دلیل قیمت پایین آن‌ها نسبت به نانو ساختارهای کربنی، می‌توانند به عنوان گزینه مناسبی به جای نانولوله‌های کربنی چندجداره (MWCNT) در نظر گرفته شوند [5, 6].

تحقیقات زیادی در مورد PVC به عنوان فاز ماتریس و ترموپلاستیک‌الاستومر PVC/NBR انجام شده است [7-9]. لیو و همکاران به بررسی خواص مکانیکی و مورفولوژی ترکیب PVC/HNT پرداختند که با افزودن ذرات نانو، خواص مکانیکی در مقایسه با PVC خالص افزایش می‌یابد. همچنین، مقاومت کششی و مدول کششی و مدول خمشی به طور قابل توجهی افزایش یافت [10]. حاجی‌بابا و همکاران به بررسی مورفولوژی و خواص مکانیکی در ترکیب PVC/NBR با حضور دو نانوذره متفاوت خاک رس و نانو لوله‌های کربنی تک جداره پرداختند. بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که با افزایش این نانوذرات، خواص مکانیکی افزایش پیدا می‌کند به طوری که در 1 درصد وزنی از SWNT و 5 درصد وزنی از نانوذرات خاک رس خواص تقریباً مشابهی بدست آمد [2].

1-1- روش پاسخ رویه سطح (RSM)

روش پاسخ سطح (RSM) مجموعه‌ای از روش‌های ریاضی است که رابطه بین یک یا چند متغیر پاسخ را با چندین متغیر مستقل تعیین می‌کند. هدف در طرح‌های رویه پاسخ، بهینه‌سازی پاسخ (متغیر خروجی) است که متأثر از چندین متغیر مستقل (متغیر ورودی) می‌باشد. در هر آزمایش تغییرات در متغیرهای ورودی به منظور تعیین علل تغییرات در متغیر پاسخ ایجاد می‌شود [11, 12]. انتخاب طرح‌های آزمایش می‌تواند تأثیر زیادی بر روی تخمین و هزینه ساخت مدل سطح پاسخ داشته باشند [13]. در سال‌های اخیر

استفاده از روش‌های طراحی آزمایشات برای بهینه‌سازی خواص نانوکامپوزیت‌های ساخته شده بسیار استفاده شده است. قاسمی و همکاران به بررسی مدول کششی و استحکام ضربه در ترکیب $PP^2/LLDPE^3/TiO_2$ پرداختند که با استفاده از روش پاسخ سطح تعداد آزمایش و هزینه کاهش یافت [14]. مقری و همکاران به بررسی رفتار رئولوژیکی ترکیب PVC/NBR با نانوذره خاک رس پرداختند که داده‌های تجربی با استفاده از جدول آنالیز واریانس ($ANOVA^4$) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت [15]. در روش پاسخ سطح مدل کلی بدست آمده به صورت معادله (1) است:

$$R=B_0+\sum_{i=1}^k B_i x_i+\sum_{i=1}^k B_{ii} x_i^2+\sum_{i<j}^k B_{ij} x_i x_j+\varepsilon \quad (1)$$

در معادله 1 به ترتیب R پاسخ، B_0 ضریب ثابت، B_{ij} و B_{ii} به ترتیب ضرایب خطی، درجه دوم و اثر متقابل می‌باشند. $x_i x_j$ متغیرهای مستقل و ε خطای استاندارد است.

از آنجا که تا به حال تحقیقی در زمینه بهینه‌سازی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های PVC/NBR با نانوذرات HNT انجام نشده است، در تحقیق حاضر اثر نانوذرات HNT و لاستیک NBR و برهم‌کنش این دو بر روی خواص مکانیکی استحکام کششی و ازدیاد طول در هنگام شکست از روش پاسخ سطح با استفاده از طرح مرکب مرکزی (CCD) مورد بررسی قرار می‌گیرد. ریزساختار نانوکامپوزیت PVC/NBR/HNT با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مکانیکی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

2- تجربی

2-1- مشخصات مواد اولیه

در این پژوهش از پلی‌وینیل کلراید (S-PVC) با مقدار K معادل 65 محصول شرکت پتروشیمی بندر امام خمینی (ایران)، پودر پایدارکننده بر پایه قلع با چگالی 1.18 گرم بر سانتی‌متر مکعب ساخت شرکت ایران شیمی، لاستیک آکریلونیتریل بوتادین رابر با 34 درصد آکریلونیتریل، گرانروی مونی 41ML در 100 درجه سانتی‌گراد و چگالی 2.2 گرم بر سانتی‌متر مکعب محصول شرکت کومپو (کره جنوبی) و نانولوله‌های هالوسایت با چگالی 2.55 گرم بر سانتی‌متر مکعب محصول شرکت ایمریس (نیوزلند) استفاده شده است. مشخصات نانولوله هالوسایت و تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری به ترتیب در جدول 1 و شکل 1 آورده شده است.

2-2- دستگاه‌ها و روش ساخت

2-2-1- ساخت نمونه‌ها

برای ساخت نمونه‌ها، ابتدا نانولوله‌های هالوسایت در دمای 80 درجه سانتی‌گراد به مدت 8 ساعت داخل دستگاه آون جهت رطوبت‌گیری قرار گرفتند. اختلاط نمونه‌ها در دمای 160 درجه سانتی‌گراد و سرعت دورانی 50 دور بر دقیقه و به وسیله‌ی دستگاه مخلوط‌کن داخلی مکانیکی (Brabender) انجام شد. نحوه اختلاط به این صورت است که ابتدا پایدارکننده با پایه‌ی قلع با PVC با نسبت درصد وزنی 1 به 5 جهت جلوگیری از سوختن PVC و بالا بردن خواص آن ترکیب شده و درون دستگاه ریخته می‌شود.

جدول 1 مشخصات فیزیکی و شیمیایی نانولوله هالوسایت

Table 1 Physical and chemical properties of halloysite nanotubes

³ Linear low density polyethylene

⁴ Analysis of variance

¹ Response surface methodology

² Polypropylene

ترتیب نشان دهنده تغییر داده‌ها در نزدیکی میانگین و مقدار پایین‌ترین سطح اهمیت می‌باشد. در واقع مقدار P نشان دهنده تأثیرگذاری متغیر ورودی بر روی پاسخ است بطوریکه مقدار P باید کمتر از 0.05 باشد تا متغیر ورودی مؤثر در نظر گرفته شود [16]. با توجه به نتایج بدست آمده برای ضرایب F در جداول آنالیز واریانس، درصد لاستیک آکریلونیتریل بوتادین به ترتیب عدد 423.94 و 246.93 را برای استحکام کششی و ازدیاد طول در هنگام شکست به خود اختصاص داده است. لذا این پارامتر نسبت به درصد نانولوله‌های هالوسایت، تأثیر متقابل آن‌ها و ضریب دوم آن‌ها، بیشترین تأثیر بر روی استحکام کششی و ازدیاد طول در هنگام شکست را دارد.

جدول 2 پارامترهای کنترل فرایند و حدود آن‌ها در روش پاسخ سطح RSM
Table 2 Process control parameters and their limits in surface response method

متغیر	واحد	علامت اختصاری	سطح				
			2	1	0	-1	-2
NBR	Wt %	N	50	40	30	20	10
HNT	Wt %	H	8	6	4	2	0

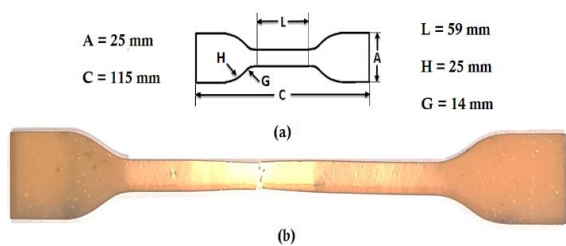


Fig. 2 (a) Schematic of tensile specimen and (b) tensile specimen after tensile test

شکل 2 الف) شماتیک نمونه کشش (ب) نمونه کشش بعد از آزمون کشش

مطابق جدول آنالیز واریانس ضرایب خطی متغیرهای ورودی NBR و HNT و تأثیر متقابل پارامترهای مواد شامل HNT × NBR بر پاسخ‌ها تأثیر گذارند. ضرایب مرتبه‌ی دوم متغیرهای ورودی HNT و NBR بر روی استحکام کششی مؤثر است ولی با توجه به مقدار P بزرگ‌تر 0.05 مرتبه دوم HNT، ضریب این مؤلفه بر روی پاسخ ازدیاد طول در هنگام شکست مؤثر نیست. بر اساس نتایج تجربی و پیش‌بینی شده در محدوده تعیین شده برای متغیرها، مدل درجه دوم در معادله 2 و 3 به صورت مقادیر کدبندی واقعی برای مدول کششی و ازدیاد طول در هنگام شکست ارائه شده است. معادلات ریاضی بین متغیرها و پاسخ‌ها بر اساس مقادیر کدبندی:

$$Y_{Tensile} = 20.83 - 3.99 \times NBR + 0.66 \times HNT + 0.92 \times NBR \times HNT - 0.60 \times NBR^2 - 0.90 \times HNT^2 \quad (2)$$

$$Y_{Elongation} = 47 + 18.67 \times NBR - 9.50 \times HNT - 5.50 \times NBR \times HNT + 4.25 \times NBR^2 \quad (3)$$

معادلات ریاضی بین متغیرها و پاسخ‌ها بر اساس مقادیر واقعی:

$$Y_{Tensile} = 27.98 - 0.22 \times NBR + 0.73 \times HNT + 0.046 \times NBR \times HNT - 0.006 \times NBR^2 - 0.22 \times HNT^2 \quad (4)$$

$$Y_{Elongation} = 6.25 + 0.41 \times NBR - 8 \times HNT - 0.275 \times NBR \times HNT + 0.43 \times NBR^2 \quad (5)$$

جدول 3 ماتریس طراحی و مقادیر پاسخ‌ها

Properties	Value
PH	3.5-4.5
Specific Gravity	2.55
Surface area, m ² /gm	20
Moisture content, %	3
SiO ₂ content%	49.5
AL ₂ O ₃ content%	35.5

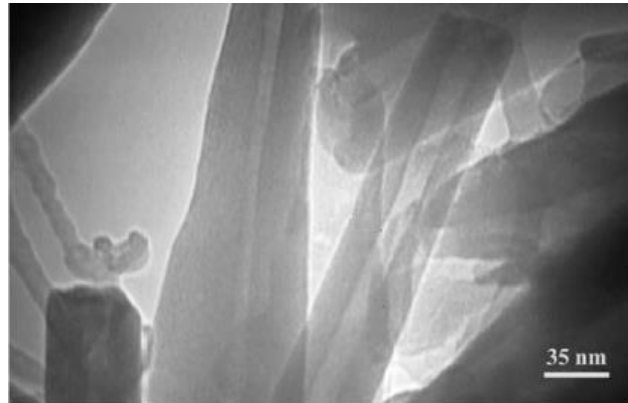


Fig. 1 Transmission electron scanning of HNT

شکل 1 تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری از نانولوله‌های هالوسایت

پس از ۱ دقیقه NBR به دستگاه اضافه می‌شود. پس از ثابت شدن گشتاور دستگاه مخلوط‌کن داخلی، نانوذره به ترکیب اضافه می‌شود و مجدد پس از ثابت شدن گشتاور، اختلاط به پایان می‌رسد. صفحات با ابعاد 120×120×1 میلی‌متر در دمای 160 درجه سانتی‌گراد و فشار 1.5 مگاپاسکال ساخته شد. طراحی آزمایش با استفاده از نرم‌افزار Design Expert نسخه 8.0.2 و روش پاسخ سطح با استفاده از طراحی مکعب مرکزی انجام شد و مطابق جدول 2، متغیرهای ورودی NBR و HNT با سطوح مختلف در نظر گرفته شد. مطابق طراحی آزمایش انجام شده تعداد آزمایش‌ها طراحی شده برای ترکیب PVC/NBR و تقویت‌کننده‌های HNT در جدول 3 آورده شده است.

2-2-2-2 آزمون کشش

نمونه‌های آزمون کشش مطابق استاندارد D412 به شکل دمبلی و از صفحات پرس شده با ضخامت 1 میلی‌متر تهیه شد. آزمون کشش با سرعت کشش 500 mm/min با استفاده از دستگاه Hiwa ساخت کشور ایران انجام شد. نتایج آزمون کشش جدول 3، میانگین سه بار تکرار هر آزمایش با شرایط یکسان است. شماتیک نمونه کشش و نمونه کشش بعد از آزمون کشش در شکل 2 نشان داده شده است.

3- نتایج و بحث

1-3 جدول آنالیز واریانس

بررسی نتایج آزمون کشش در نرم‌افزار Design expert انجام شد که نتایج مربوط به آنالیز واریانس (ANOVA) استحکام کششی و تغییر طول در هنگام شکست به ترتیب در جدول 4 و 5 آورده شده است. آنالیز واریانس داده‌ها و آزمون F جهت آنالیز داده‌ها و بدست آوردن روابط ریاضی با بهترین تطابق و هم‌خوانی بین متغیرهای ورودی درصد نانولوله هالوسایت و درصد لاستیک NBR و خواص مکانیکی استفاده شده است. مقادیر P و F در این جدول به

نمودارهای مقادیر واقعی در مقابل پیش‌بینی شده پاسخ برای استحکام کششی و ازدیاد طول در شکل 3 و 4 نشان داده شده است. نقاط موجود در نمودار یک خط مستقیم را نشان می‌دهد که بیانگر یک مدل مناسب است. نزدیک بودن نقاط به خط با شیب 45 بیانگر همبستگی قوی بین نتایج و معادلات بدست آمده را نشان می‌دهد. با توجه به نمودارهای بدست آمده و مقادیر ضریب همبستگی R برای استحکام کششی و ازدیاد طول، می‌توان گفت که معادلات توضیحی مناسب از ضریب رگرسیون خطی می‌باشند [16]. همچنین برای مشخص کردن اعتبار مدل بدست آمده سه آزمایش در شرایط غیر از شرایط در نظر گرفته شده در جدول 3 انجام شد که مقادیر واقعی بدست آمده با مقادیری که از مدل ریاضی بدست آمده بود در جدول 6 نشان داده شده است و همانطور که مشاهده می‌شود مقدار درصد خطا بین مقدار واقعی و مقدار پیش‌بینی زیر 7٪ است.

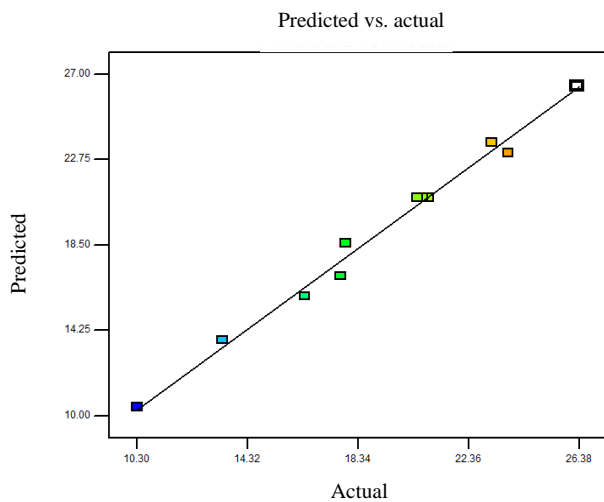


Fig. 3 Diagram of actual and predicted result of tensile strength

شکل 3 نمودار پاسخ‌های واقعی و پیش‌بینی شده استحکام کششی

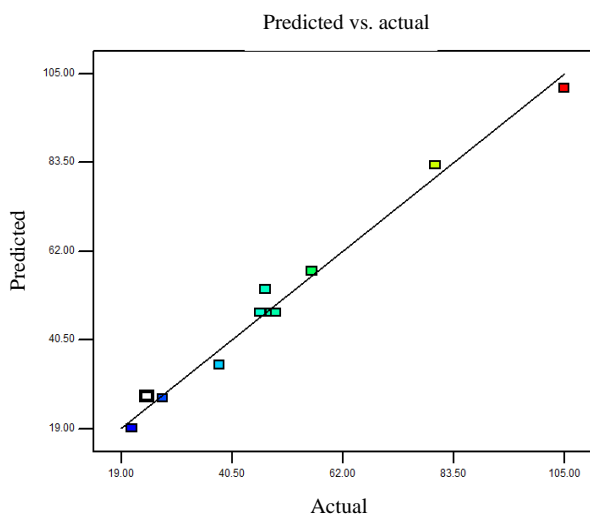


Fig. 4 Diagram of actual and predicted result of elongation at break

شکل 4 نمودار پاسخ‌های واقعی و پیش‌بینی شده ازدیاد طول در هنگام شکست

جدول 6 نتایج آزمون‌های اعتبار سنجی

Table 6 Validation of test results

Table 3 Design matrix and values of responses

شماره آزمایش	PVC (wt %)	NBR (wt %)	HNT (wt %)	TS (MPa)	Eb (%)
1	66	30	4	20.9	48
2	54	40	6	17.7	47
3	46	50	4	10.3	105
4	66	30	4	20.7	49
5	78	20	2	23.2	38
6	66	30	4	20.5	46
7	86	10	4	26.3	24
8	58	40	2	13.4	80
9	74	20	6	23.8	27
10	62	30	8	17.9	21
11	70	30	0	16.4	56

جدول 4 آنالیز واریانس برای استحکام کششی

Table 4 Analysis of variance for tensile strength

پارامترها	مجموع مربعات	درجه آزادی	مربعات اصلی	ضریب F	ضریب پی
رابطه	216.77	5	43.35	96.13	< 0.0001
N-NBR	191.20	1	191.20	423.94	< 0.0001
H-HNT	5.20	1	5.20	11.53	0.0193
H×N	3.42	1	3.42	7.59	0.0401
N ²	7.14	1	7.14	15.83	0.0105
H ²	15.49	1	15.49	34.40	0.0021
باقیمانده	2.26	5	0.45	-----	-----
عدم تناسب	2.18	3	0.73	18.13	0.0527
R ²	0.9897		Adj - R ²	0.9794	

جدول 5 آنالیز واریانس برای ازدیاد طول در هنگام شکست

Table 5 Analysis of variance for elongation at break

پارامترها	مجموع مربعات	درجه آزادی	مربعات اصلی	ضریب F	ضریب P
رابطه	6088.97	5	1217.79	71.92	0.0001
N-NBR	4181.33	1	4181.33	246.93	< 0.0001
H-HNT	1083.00	1	1083.00	63.96	0.0005
H×N	121.00	1	121.00	7.15	0.0442
N ²	348.63	1	348.33	20.59	0.0062
H ²	97.71	1	97.71	5.77	0.0615
باقیمانده ¹	84.67	5	16.93	-----	-----
عدم تناسب ²	80.00	3	26.67	11.43	0.1169
R ²	0.9896		Adj - R ²	0.9726	

بر اساس معادله 6 هرچه میزان پاسخ به عدد 1 نزدیک‌تر باشد همبستگی قوی‌تر و مثبت بین نتایج تجربی و پیش‌بینی خواهیم داشت و به دنبال آن خطای کم‌تری را بدست خواهد آمد [17].

$$R = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{[\sum (x_i - \bar{x})^2][\sum (y_i - \bar{y})^2]}} \quad (6)$$

با توجه به جدول 5 مربوط به جدول آنالیز واریانس مدول کششی مقدار ضریب همبستگی R و ضریب همبستگی تعدیل یافته برای استحکام کششی به ترتیب برابر 0.9897 و 0.9794 و برای ازدیاد طول در هنگام شکست به ترتیب برابر 0.9896 و 0.9726 است که نشان‌دهنده همبستگی کافی با رگرسیون خطی مناسب است [17].

2-3- اعتبارسنجی مدل‌های ریاضی:

² Lack of Fit
1497

¹ Residual

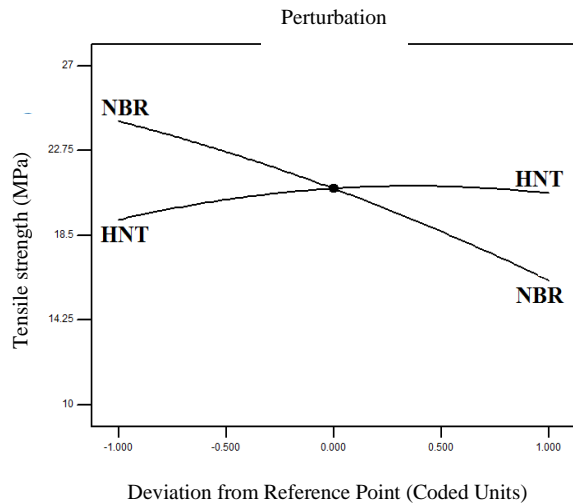


Fig. 5 Effect of all factor on tensile strength

شکل 5 تأثیر همه فاکتورها بر روی استحکام کششی

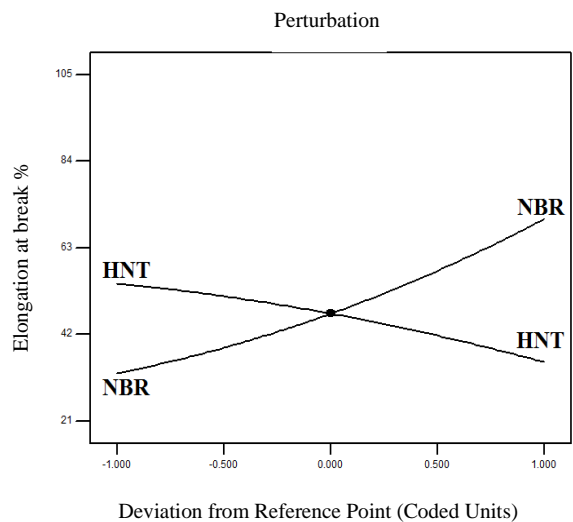


Fig. 6 Effect of all factor on elongation at break

شکل 6 تأثیر همه فاکتورها بر روی ازدیاد طول در هنگام شکست

4-3- تأثیر متقابل متغیرهای ورودی بر استحکام کششی

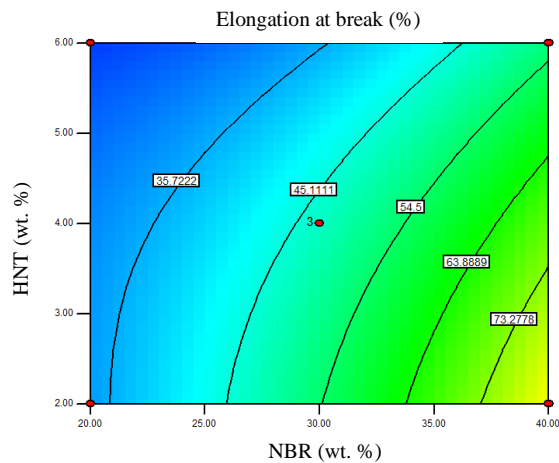
شکل 7 (a) نمودار دویبعدی تأثیر هم‌زمان دو متغیر درصد نانولوله‌های هالوسایت و درصد لاستیک را روی پاسخ‌ها نشان می‌دهد در حالی که در شکل 7 (b) نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی به عنوان تابعی از دو متغیر در یک زمان برای استحکام کششی است. همانطور که در شکل دویبعدی 7 (a) نشان داده شده است، در 2 درصد وزنی نانو لوله‌های هالوسایت، با افزایش مقدار NBR از 20 درصد وزنی تا 40 درصد وزنی، مقدار استحکام کششی از 24 به 14 مگاپاسکال کاهش پیدا می‌کند. در 30 درصد وزنی لاستیک NBR، با افزایش هالوسایت از 2 تا 4.7 درصد وزنی، استحکام کششی از 19 به 21.2 مگاپاسکال افزایش یافته و بعد از این درصد وزنی استحکام با شیب کم کاهش پیدا خواهد کرد بطوریکه این مقدار در 6 درصد وزنی از نانولوله هالوسایت معادل 20.5 مگاپاسکال بدست آمد. مطابق شکل سه‌بعدی 7 (b)، بیش‌ترین مقدار استحکام کششی برابر 23.34 مگاپاسکال خواهد بود که در 20 درصد وزنی از الاستومر و 3.7 درصد وزنی از تقویت‌کننده بدست آمده است و در مقایسه با مقدار متوسط استحکام کششی ترکیب PVC/NBR (80/20) بدون ذرات تقویت‌کننده، 41/7 درصد افزایش داشته است. کمترین مقدار مدول کششی در 40 درصد وزنی از NBR

شماره آزمایش	NBR (wt %)	HNT (wt %)	TS (MPa)	Eb (%)	مقدار واقعی
1	20	4	24.2	32.5	مقدار پیش‌بینی
			6.5	5.1	درصد خطا
			20.2	36.4	مقدار واقعی
2	30	6	20.6	35.2	مقدار پیش‌بینی
			1.9	3.2	درصد خطا
			15.9	68.1	مقدار واقعی
3	40	4	16.3	69.9	مقدار پیش‌بینی
			2.5	2.6	درصد خطا

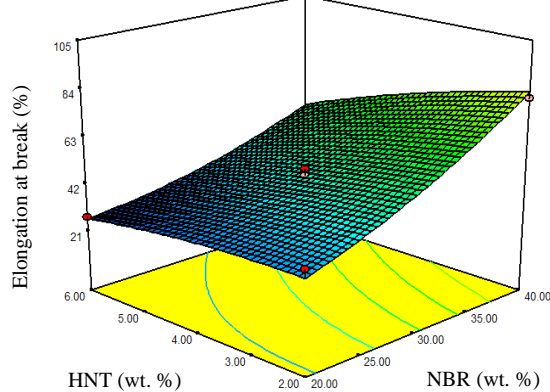
3-3- تأثیر متغیرهای ورودی بر خواص مکانیکی

با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ANOVA و روابط بدست آمده 2 تا 5، مشخص می‌شود مدل‌های ارائه شده برای پیش‌بینی تأثیر متغیرهای ورودی و اثر متقابل آن‌ها بر روی خواص مکانیکی مناسب است. شکل 5 و 6 نشان‌دهنده تأثیر متغیرهای ورودی بر روی استحکام کششی و ازدیاد طول است که تأثیر همه عوامل بر استحکام کششی و ازدیاد طول در حالتی بررسی می‌شود که متغیرهای دیگر در سطح میانی (0) قرار دارند. مطابق شکل 5، افزایش استحکام کششی مشاهده شده ترکیب PVC/NBR با افزایش نانو-لوله‌های هالوسایت را می‌توان به برهمکنش‌های نانوذرات با پلیمر ماتریس دانست که ناشی از سطح زیاد ایجاد شده به‌واسطه پخش نانوذره در زمینه پلیمری است. چسبندگی بیشتر پلیمر و نانوذره باعث جدایش کمتر آن‌ها در هنگام اعمال تنش می‌شود و در نتیجه استحکام کششی افزایش می‌یابد [18]. در تحقیقات گذشته نتایجی مبنی بر افزایش استحکام کششی ترکیبات پلیمری مختلف در حضور نانوذرات نیز گزارش شده است. با افزایش درصد نانو لوله‌های هالوسایت از سطح میانی، استحکام با شیب ملایم کاهش می‌یابد. کاهش استحکام کششی در نمونه‌های با درصد‌های بیشتر نانو لوله‌ها، به دلیل کلوخه شدن نانو لوله‌ها درون فاز ماتریس است که با توجه به کلوخه شدن نانو لوله‌ها، این کلوخه‌ها، نقاط مناسبی برای تمرکز تنش است و با اعمال نیرو، شروع ترک از این نقاط در نمونه‌ها شروع می‌شود و سریع رشد خواهد کرد که در مطالعات قبلی نیز مشاهده شده است. مطابق شکل 6 کاهش ازدیاد طول تا شکست همراه با افزایش درصد نانولوله‌های هالوسایت در دیگر ترکیب‌های ترموپلاستیک الاستومر تقویت شده با نانوذرات را سایر پژوهشگران نیز گزارش کرده‌اند. کاهش ازدیاد طول به این دلیل است که افزودن نانوذرات، باعث محدود کردن زنجیره‌های پلیمری شده و در نتیجه حرکت آن‌ها را محدود می‌کنند. با توجه به این نکته مقدار ازدیاد طول تا شکست نمونه‌ها‌های تقویت شده با نانوذرات نسبت به نمونه بدون ذره کمتر خواهد بود و هرچه درصد نانوذرات بیشتر باشد باعث کاهش بیشتر ازدیاد طول در هنگام شکست خواهد شد. همچنین طبق گزارش‌های داده شده، کاهش ازدیاد طول در نقطه شکست می‌تواند وابسته به عواملی مانند ایجاد تمرکز تنش به‌واسطه حضور نانوذره باشد [19, 20].

مطابق شکل 5 و 6، با افزایش درصد NBR از 20 تا 40 درصد، استحکام کششی از 24.21 به 16.23 مگاپاسکال کاهش می‌یابد در حالی که افزایش طول در هنگام شکست از 32.6 به 69.9 درصد افزایش می‌یابد. علت کاهش استحکام کششی و افزایش ازدیاد طول در هنگام شکست به دلیل وجود فاز لاستیکی نرم‌تر در ساختار ترکیب است که در تحقیقات دیگر محققین نیز گزارش شده است [21, 22].



(الف-ا)



(ب-ب)

Fig. 8 Plot of a) 2D and b) 3D of effect of interaction between NBR and HNT on elongation at break

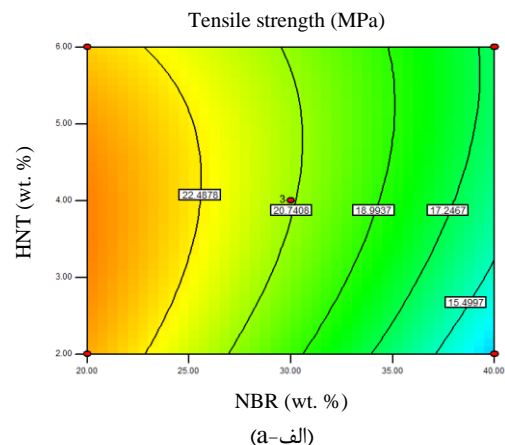
شکل 8 نمودار الف) دوبعدی و ب) سه بعدی اثر برهمکنش NBR و HNT بر ازدیاد طول در هنگام شکست

6-3- بهینه سازی چند متغیره

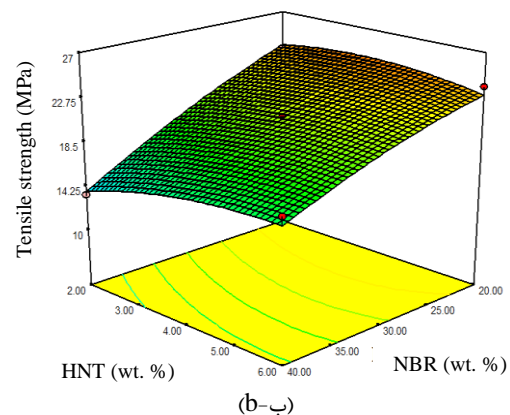
همانطور که در بخش 3-2 تا 4-3 مشاهده می شود زمانی که پارامترها به طوری انتخاب شود که یکی از خواص استحکام کششی و ازدیاد طول در هنگام شکست ماکزیمم شود خاصیت دیگر در کمترین مقدار خود قرار می گیرند. نتایج نشان می دهد که با افزایش درصد لاستیک NBR، استحکام کششی کاهش می یابد در حالی که ازدیاد طول در هنگام شکست افزایش می یابد. مثلاً در حالی که یکی از استحکام کششی در بیشترین مقدار خود باشد ازدیاد طول در هنگام شکست در کمترین مقدار خواهد بود. در بهینه سازی چند متغیره مقادیر پارامترهای فرایند طوری انتخاب شوند که به طور همزمان همگی مقادیر خواص مکانیکی (استحکام کششی و ازدیاد طول در هنگام شکست) تا حد امکان در حداکثر مقدار ممکن خود باشند و یا به عبارتی تابع هدف، ماکزیمم شدن همزمان خواص مکانیکی و تعادل بین آنها است. برای حداکثر شدن همزمان خواص مکانیکی از مدل ریاضی بدست آمده از مرحله آنالیز داده ها استفاده می شود. مطابق جدول 7 پارامترهای فرایند به گونه ای انتخاب شدند تا به طور همزمان بتوان کلیه خواص مکانیکی را به حداکثر رساند. نتایج پیشنهادی یا پیش بینی شده نشان می دهد که در صورت انتخاب پارامترهای درصد نانولوله های هالوسایت و درصد لاستیک NBR به ترتیب برابر 3.03 و 34.34 درصد، مقادیر پیش بینی شده برای استحکام کششی و ازدیاد طول در هنگام شکست به ترتیب 18.3 مگاپاسکال و 61.3 درصد خواهد بود.

و 2 درصد وزنی از HNT معادل 13.75 مگاپاسکال است. علاوه بر این در مقایسه با تأثیر دو نانوذره SWNT و Nanoclay استفاده شده در ترکیب کامپوزیت PVC/NBR مقدار مدول کششی بالاتری در 4 درصد وزنی از HNT بدست آمد [8].

5-3- تأثیر متقابل متغیرهای ورودی بر ازدیاد طول در هنگام شکست
تأثیر متقابل درصد نانولوله های هالوسایت و درصد لاستیک NBR بر روی ازدیاد طول در هنگام شکست در شکل 8 به صورت دوبعدی و سه بعدی نشان داده شده است. شکل 8 (a) نشانگر تأثیر تغییرات ازدیاد طول نانوکامپوزیت PVC/NBR با تقویت کننده HNT در طرح کانتور دوبعدی است که تغییرات بر روی این نمودار مورد بررسی قرار گرفت. این نمودار دارای 5 منطقه مختلف است که مقادیر ازدیاد طول در هنگام شکست از میزان کم به زیاد با رنگ آبی به رنگ سبز نشان داده شده است. ازدیاد طول در بیشترین مقدار خود در 40 درصد وزنی از NBR بیشتر از 73% و در کمترین مقدار خود در 20 درصد وزنی کمتر از 35% بدست آمد. شکل 8 (b) تأثیر متغیرهای NBR و HNT را به صورت همزمان در ترکیب نانوکامپوزیت پلیمری PVC/NBR/HNT برای ازدیاد طول به صورت سه بعدی نشان می دهد. با افزایش HNT در درصد وزنی مختلف، ازدیاد طول کاهش می یابد. در 2 درصد وزنی از HNT، با افزایش مقدار لاستیک NBR از 20 تا 40 درصد، ازدیاد طول در هنگام شکست از 32.4 به 82.6 درصد افزایش می یابد در حالی که در 6 درصد وزنی از HNT، با افزایش مقدار لاستیک NBR از 20 تا 40 درصد، ازدیاد طول در هنگام شکست از 22.6 به 56.6 درصد افزایش می یابد.



(الف-ا)



(ب-ب)

Fig. 7 Plot of a) 2D and b) 3D of effect of interaction between NBR and HNT on tensile strength

شکل 7 نمودار الف) دوبعدی و ب) سه بعدی اثر برهمکنش NBR و HNT بر استحکام کششی

- با افزایش مقدار NBR از 20 درصد وزنی تا 40 درصد وزنی، زمانی که درصد نانوذرات هالوست 2 درصد وزنی باشد، مقدار استحکام کششی از 24 به 14 مگاپاسکال کاهش پیدا می کند.

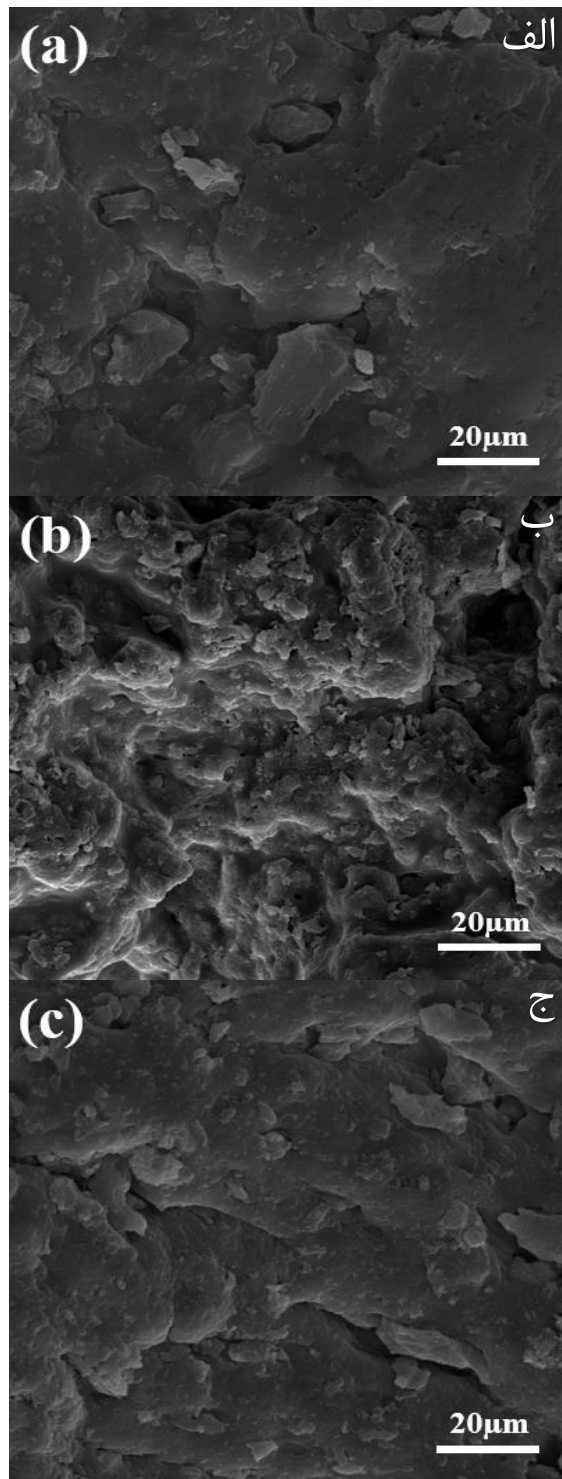


Fig. 9 Scanning electron microscope image of (a) PVC / NBR blend and nanocomposites with (b) 4 wt. % HNT and (c) 8 wt. % HNT

شکل 9 تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الف) ترکیب PVC/NBR ب) نانوکامپوزیت با 4 درصد وزنی NBR ج) 8 درصد وزنی از HNT

جدول 7 متغیرهای موادی برای بیشینه شدن همزمان خواص مکانیکی

Table 7 Material variables for simultaneous maximization of mechanical properties

Eb (%)	TS (MPa)	HNT (wt %)	NBR (wt %)
61.3	18.3	34.34	3.03

7-3- بررسی ریزساختار نانوکامپوزیت ها

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) سطح شکست نانوکامپوزیت بر پایه PVC/NBR با نسبت 70/30 تقویت شده با 0، 4 و 8 درصد نانولوله های هالوسایت به ترتیب در شکل 9 (a تا c) قابل مشاهده است. با افزودن نانوذرات به ماده پایه، سطوح شکست زبرتر می شوند که این نشان می دهد که مقاومت ماده بیشتر شده است که نتایج ارائه شده با خواص مکانیکی ذکر شده در جدول 3 مطابقت دارد. همانطور که در شکل 9 (a)، سطح شکست کامپوزیت PVC/NBR که داری استحکام کششی 16.4 مگاپاسکال است نسبت به بقیه سطوح صافتر است. مطابق شکل 9 (b) با افزودن 4 درصد نانولوله هالوسایت، استحکام به 20.9 مگاپاسکال خواهد رسید که سطح شکست نیز زبرتر از نمونه PVC/NBR است. با افزودن 8 درصد نانوذرات به ماده پایه PVC/NBR، استحکام به 17.9 مگاپاسکال می رسد که این مقدار نسبت به نانوکامپوزیت با 4 درصد نانو دره کمتر خواهد بود و به همین دلیل سطح شکست این نمونه دارای زبری کمتری خواهد بود. کاهش خواص استحکام کششی در نمونه های با درصد های بیشتر نانوذرات به دلیل کلوخه شدن نانوذرات درون فاز ماتریس است. این نتایج با مشاهدات بسیاری از محققان مثل Panda و همکارانش [23] در مورد تأثیر استحکام و مدول کششی بر روی سطح شکست ماده تائید می شود به طوری که اذعان داشتند با افزایش استحکام و مدول کششی ماده، سطوح شکست زبرتری مشاهده خواهد شد.

نحوه توزیع نانولوله هالوسایت را در ماتریس PVC/NBR در تصاویر EDAX¹ نشان داده شده است. همانطور که در شکل 10 (a و b) مشاهده می شود، از مقایسه این تصاویر می توان استنباط کرد که در نمونه نانوکامپوزیت با 4 درصد وزنی نانولوله ها، نانولوله هالوسایت که به صورت ذرات ریز قرمز رنگ نشان داده شده است، توزیع بهتری را نسبت به دیگر نمونه ها دارد (شکل 10 (a)). در نمونه با 8 درصد وزنی هالوسایت، توزیع یکنواخت نانولوله هالوسایت صورت نگرفته است و این باعث کاهش خواص مکانیکی نسبت به نمونه با 4 درصد نانوذره شده است که این موضوع با نتایج تجربی بدست آمده در طی آزمون کشش مطابقت دارد. وجود کلوخه نانوذرات باعث کاهش شدید ازدیاد طول در هنگام شکست خواهد شد که با نتایج جدول 3 مطابقت می کند. بطوریکه با افزایش نانوذرات از 4 تا 8 درصد وزنی نانوذرات، ازدیاد طول در هنگام شکست 56 درصد کاهش می یابد.

4- نتیجه گیری

در این تحقیق اثر نانوذرات HNT و لاستیک NBR و برهم کنش این دو پارامتر بر روی خواص مکانیکی استحکام کششی و ازدیاد طول در هنگام شکست از روش پاسخ سطح با استفاده از طراحی مرکب مرکزی (CCD) مورد بررسی قرار گرفت. خواص حرارتی و ریزساختار نانوکامپوزیت PVC/NBR/HNT با استفاده از گرماسنجی تفاضلی روبشی (DSC)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مکانیکی مورد بررسی قرار گرفته است که نتایج بدست آمده به صورت زیر است:

¹ Energy Dispersive X-ray

5- مراجع

- [1] 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.
- [2] Hajibaba, A., Naderi, G., Esmizadeh, E. and Ghoreishy, M. H. R., "Morphology and Dynamic-Mechanical Properties of PVC/NBR Blends Reinforced with Two Types of Nanoparticles" *Journal of Composite Materials*, Vol. 48, No. 2, pp. 131-141, 2014.
- [3] Asgarzadeh, Z. and Naderi, G., "Morphology and Properties of Unvulcanized and Dynamically Vulcanized PVC/NBR Blend Reinforced by Graphene Nanoplatelets" *International Polymer Processing*, Vol. 33, No. 4, pp. 497-505, 2018.
- [4] 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.
- [5] Paran, S., Naderi, G. and Ghoreishy, M., "Microstructure and Mechanical Properties of Thermoplastic Elastomer Nanocomposites Based on PA6/NBR/HNT" *Polymer Composites*, Vol. 38, pp. E451-E461, 2017.
- [6] Khodabandelou, M., Aghjeh, M. K. R., Khonakdar, H. A. and Mazidi, M. M., "Effect of Localization of Carbon Nanotubes on Fracture Behavior of Un-Vulcanized and Dynamically Vulcanized PP/EPDM/MWCNT Blend-Nanocomposites" *Composites Science and Technology*, Vol. 149, pp. 134-148, 2017.
- [7] Mashhadzadeh, A. H., Fereidoon, A. and Ahangari, M. G., "Experimental and Multiscale Quantum Mechanics Modeling of the Mechanical Properties of PVC/Graphene Nanocomposite" *Journal of Composite Materials*, Vol. 54, No. 29, pp. 4575-4590, 2020.
- [8] Haghghat, N., Vatanpour, V., Sheydaei, M. and Nikjavan, Z., "Preparation of a Novel Polyvinyl Chloride (Pvc) Ultrafiltration Membrane Modified with Ag/Tio2 Nanoparticle with Enhanced Hydrophilicity and Antibacterial Activities" *Separation and Purification Technology*, Vol. 237, pp. 116374, 2020.
- [9] Rezaei, P., Rezaei, M., Talebi, S. and Babaie, A., "Physico-Mechanical Properties and Cell Microstructure of Cross-Linked PVC/Organoclay Nanocomposite Foams Prepared at Various Processing Conditions" *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2020.
- [10] Liu, H., Wang, C., Qin, Y., Huang, Y. and Xiao, C., "Oriented Structure Design and Evaluation of Fe₃O₄/O-MWCNTs/PVC Composite Membrane Assisted by Magnetic Field" *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 120, pp. 278-290, 2021.
- [11] Acherjee, B., Kuar, A. S., Mitra, S. and Misra, D., "Modeling and Analysis of Simultaneous Laser Transmission Welding of Polycarbonates Using an Fem and Rsm Combined Approach" *Optics & Laser Technology*, Vol. 44, No. 4, pp. 995-1006, 2012.
- [12] Kumar, N. and Bandyopadhyay, A., "Simulation of the Effects of Input Parameters on Weld Quality in Laser Transmission Welding (Ltw) Using a Combined Response Surface Methodology (RSM)-Finite Element Method (Fem) Approach" *Lasers in Engineering* (Old City Publishing), Vol. 36, 2017.
- [13] Zhang, Y., Zhang, X., Yang, L. and Yu, X., "Optimization Design for Downhole Dynamic Seal Based on Response Surface Method" *Advances in Mechanical Engineering*, Vol. 11, No. 2, pp. 1687814019828441, 2019.
- [14] Ghasemi, F. A., Daneshpayeh, S., Ghasemi, I. and Ayaz, M., "An Investigation on the Young's Modulus and Impact Strength of Nanocomposites Based on Polypropylene/Linear Low-Density Polyethylene/Titan Dioxide (PP/LLDPE/Tio 2) Using Response Surface Methodology" *Polymer Bulletin*, Vol. 73, No. 6, pp. 1741-1760, 2016.
- [15] Moghri, M., Zanjanijam, A. R., Seifi, L. and Ramezani, M., "An Investigation on Rheological Behavior of the Pvc/Nbr/Nanoclay Nanocomposites by Torque Rheometry: The Effects of Formulation Variables Using Response Surface Approach" *Journal of Inorganic*

- در 30 درصد وزنی لاستیک NBR، با افزایش نانولوله هالوسایت از 2 تا 4.7 درصد وزنی، استحکام کششی از 19 به 21.2 مگاپاسکال افزایش یافته و بعد از این درصد وزنی استحکام با شیب کم کاهش پیدا خواهد کرد بطوریکه این مقدار در 6 درصد وزنی از نانولوله هالوسایت معادل 20.5 مگاپاسکال بدست آمد.
- ازدیاد طول در بیشترین مقدار خود در 40 درصد وزنی از NBR بیشتر از 73% و در کمترین مقدار خود در 20 درصد وزنی کمتر از 35% بدست آمد.
- بهینه‌سازی چند متغیره نشان می‌دهد برای ماکزیمم شدن هم‌زمان خواص مکانیکی، باید پارامترهای درصد نانو لوله‌های هالوسایت و درصد لاستیک NBR به ترتیب برابر 3.03 و 34.34 انتخاب شود تا مقادیر استحکام کششی و ازدیاد طول در هنگام شکست به ترتیب 18.3 مگاپاسکال و 61.3 درصد بدست آید.

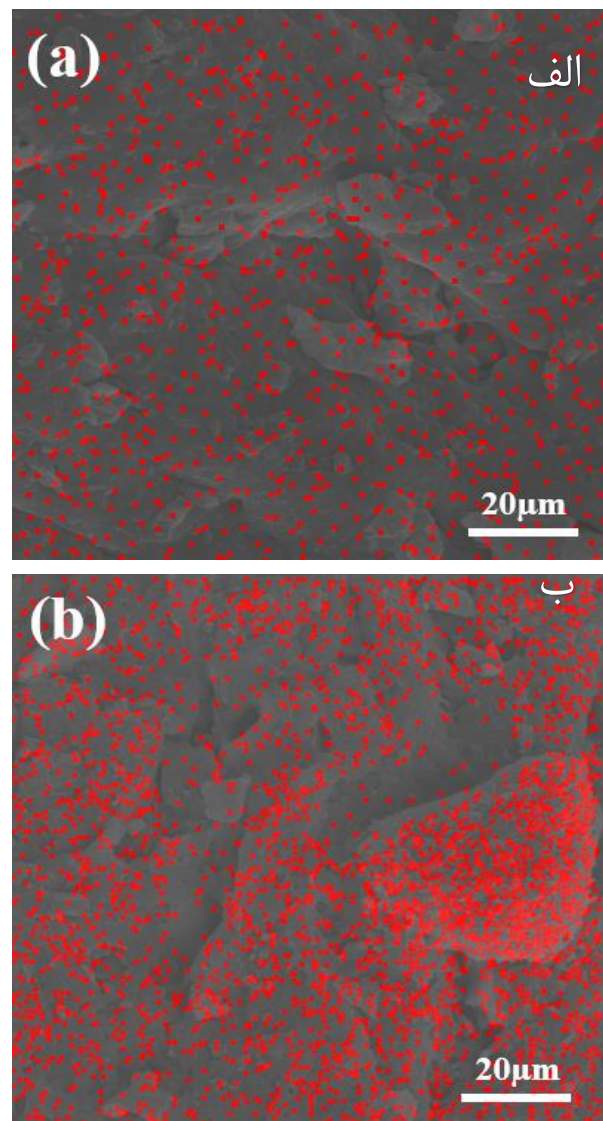


Fig. 10 EDAX images of a) PVC / NBR nanocomposites with (a) 4 wt. % HNT and (b) 8 wt. % HNT

شکل 10 تصاویر EDAX نانوکامپوزیت‌های با الف) 4 درصد وزنی NBR ب) 8 درصد وزنی HNT از

- and Organometallic Polymers and Materials, Vol. 27, No. 1, pp. 264-273, 2017.
- [16] Zinadini, S., Moradi, M. and Zinatizadeh, A. A. L., "Influence of Operating Variables on Performance of Nanofiltration Membrane for Dye Removal from Synthetic Wastewater Using Response Surface Methodology" International Journal of Engineering, Vol. 29, No. 12, pp. 1650-1658, 2016.
- [17] Ahmadi, A., Arab, N. M., Naderi, G. and Nakhaei, M., "Optimization of Co2 Laser Welding Process Parameters of PP/EPDM/Clay Nanocomposite Using Response Surface Methodology" Mechanics & Industry, Vol. 18, No. 2, pp. 220, 2017.
- [18] Zhang, Y., Zhang, X., Yang, L. and Yu, X., "Optimization Design for Downhole Dynamic Seal Based on Response Surface Method" Advances in Mechanical Engineering, Vol. 11, No. 2, pp. 1687814019828441, 2019.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] Khodabandelou, M., Aghjeh, M. K. R., Khonakdar, H. A. and Mazidi, M. M., "Effect of Localization of Carbon Nanotubes on Fracture Behavior of Un-Vulcanized and Dynamically Vulcanized Pp/Epdm/Mwcnt Blend-Nanocomposites" Composites Science and Technology, Vol. 149, pp. 134-148, 2017.
- [22] Rashahmadi, S., Mosalman, S. and Hasanzadeh, R., "The Effect of Tio2 Nanoparticles on Mechanical Properties of Poly Methyl Methacrylate Nanocomposites (Research Note)" International Journal of Engineering, Vol. 30, No. 5, pp. 807-813, 2017.
- [23] Panda, B. P., Mohanty, S. and Nayak, S., "Mechanical Behavior and Fracture Toughness Evaluation of Multiphase Polymer Nanocomposites Using Impact and-Integral Via Locus Method" Chinese Journal of Engineering, Vol. 2013, 2013.